

ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت روی تیتانیوم به روش ولتامتری چرخه‌ای و بررسی رفتار خوردگی آن در محیط بزاق مصنوعی دهان

مریم ابراهیم پور^{۱*}، هادی طباییان^۲، علی پورقاسمی هنزا^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

* نویسنده مسئول: m.ebrahimpoor@aut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۲۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۱۴

چکیده

در سال‌های اخیر هیدروکسی آپاتیت با توجه به ترکیب شیمیایی نزدیک به استخوان و توانایی پیوند مطلوب با استخوان طبیعی، به‌طور گسترده جهت پوشش ایمپلنت‌های دندان‌های مورد استفاده قرار گرفته‌است. در این پژوهش، جهت بهبود رفتار خوردگی با استفاده از روش الکتروشیمیایی ولتامتری چرخه‌ای یک لایه هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح تیتانیوم خالص پوشش داده شد. نتایج طیف‌سنجی اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی تشکیل پوشش هیدروکسی آپاتیت را اثبات کرد. افزایش پتانسیل خوردگی از ۲۸۹- به ۱۹۳- میلی‌ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و همچنین کاهش دانسیته جریان خوردگی در منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به تیتانیوم خالص در محلول بزاق مصنوعی دهان بیانگر نقش مثبت پوشش هیدروکسی آپاتیت بر رفتار خوردگی تیتانیوم است.

کلمات کلیدی: ولتامتری چرخه‌ای، تیتانیوم خالص، هیدروکسی آپاتیت، بزاق مصنوعی دهان، پلاریزاسیون.

Application of Hydroxyapatite on Ti Via Cyclic Voltammetry Technique and Evaluating its Corrosion Behavior in Artificial Saliva

M. Ebrahimpour ^{1*}, H. Tabaian ², A. Pourghasemi Hanza ³

¹ MSc of Corrosion & Protection of Materials, Faculty of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran

² Associated Professor, Faculty of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran

³ MSc of Corrosion & Protection of Materials, Faculty of Mining and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran

* Corresponding Author: m.ebrahimpour@aut.ac.ir

Submission: 2019, 01, 14 Acceptance: 2019, 08, 05

Abstract

Hydroxyapatite (HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) has been widely used as a coating material for dental implants for many years, due to its close similarity of chemical composition with bone material and its ability to bond with bone. In this study, a hydroxyapatite coating was formed on Ti substrate, employing the electrochemical coating method of cyclic voltammetry, in order to enhance the corrosion resistance. Formation of Hydroxyapatite on Ti is confirmed by the XRD and SEM analyses. Polarization curves revealed a substantial improvement in the corrosion potential from -289 to -193 mV (Ag/AgCl) and decrease in corrosion-current density, for the hydroxyapatite coatings in artificial saliva compared with pure titanium that showed positive role of HA on Ti corrosion behavior.

Keywords: cyclic voltammetry, Pure Titanium, Hydroxyapatite, artificial saliva, polarization technique.

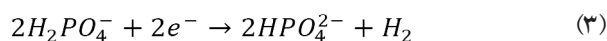
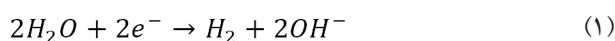
۱- مقدمه

مواد زیستی ایده آل باید تمام معیارهای مورد نیاز برای کاشتنی را برآورده کنند.

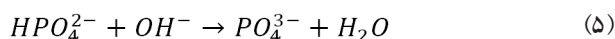
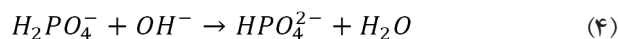
کاشتنی‌های استخوانی باید خواص مکانیکی قابل قبول داشته باشند زیرا اکثر در موقعیت‌های باربری مانند، مفصل ران یا کاشتنی‌های دندان‌جایگزین استفاده می‌شوند. علاوه بر خواص مکانیکی، باید غیر سمی، سازگار با سلول و بافت‌های زنده باشند. به طور کلی کاشتنی‌ها باید دارای خاصیت زیست سازگاری باشند تا بتوانند به رشد سلول استخوانی و شکل‌گیری استخوان تازه کمک کنند. تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل مقاومت در برابر خوردگی در محیط بدن، استحکام بالا، چگالی کم و به دلیل تحمل بار خستگی خوب انتخاب مناسبی به عنوان کاشتنی هستند. علاوه بر این به دلیل پایداری فیزیولوژیکی، آن‌ها را به عنوان فلزات زیست سازگار در نظر می‌گیرند [۱].

برای افزایش رشد استخوان و بهبود پیوند بین کاشتنی و استخوان طبیعی می‌توان روی سطح آن پوشش‌های مختلفی را ایجاد کرد [۲]. در سال‌های اخیر جهت بهبود خواص زیستی تیتانیوم از پوشش‌های کلسیم فسفاتی استفاده شده است. هیدروکسی آپاتیت (HA) پایدارترین فاز کلسیم فسفاتی بوده و از نظر شیمیایی و ساختاری شباهت بسیار زیادی به استخوان و مواد معدنی دندان‌دارد [۳]. مورفولوژی و ساختار کریستالی هیدروکسی آپاتیت در زیست سازگاری و زیست فعالی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پوشش‌های کلسیم فسفات در ابعاد نانو به عنوان ماده زیستی می‌تواند زیست سازگاری بهتری از خود نشان دهند. همچنین، به دلیل بالاتر بودن سطح مخصوص کریستال‌ها در ابعاد نانو و زبری سطح بالاتر، چسبندگی سلولی و تعامل سلولی بهتر خواهد شد [۴]. هیدروکسی آپاتیت به روش‌های مختلفی روی کاشتنی‌های فلزی پوشش داده شده است که از جمله آن‌ها می‌توان به پلاسما اسپری [۵]، سل ژل [۶]، الکتروفورتیک [۷]، پوشش‌های زیست تقلیدی [۸] و همچنین پاشش یونی [۹] اشاره کرد. اخیراً روش رسوب نشانی الکتروشیمیایی از نوع غیر مستقیم (ولتامتری چرخه‌ای) برای این منظور مورد توجه قرار گرفته است. ایجاد پوششی یکنواخت، انجام فرایند پوشش‌دهی در دمای پایین، کنترل ترکیب شیمیایی، قابلیت پوشش روی قطعات پیچیده و متخلخل، تجهیزات آسان و کم هزینه، ایجاد پوشش‌های دارای تخلخل‌هایی با ابعاد، توزیع، تعداد و دانسته مطلوب‌تر در مقایسه با تخلخل‌های پوشش‌های بدست آمده از سایر روش‌ها، از جمله مزایای پوشش‌دهی به این

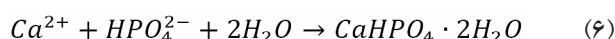
روش است [۱۰]. در روش ولتامتری چرخه‌ای جریان آندی و کاتدی به‌طور همزمان اعمال می‌گردد به گونه‌ای که با کاهش دادن پلاریزاسیون غلظتی سبب ایجاد پوششی یکنواخت بر سطح می‌شود. همچنین، با افزودن ترکیب آب اکسیژنه به حمام پوشش‌دهی علاوه بر کاهش احیا آب و تولید گاز هیدروژن با افزایش میزان OH^- مطابق با واکنش ۲ در اطراف کاتد، سبب ایجاد پوشش بروشیت (DCPD) بیش‌تر با چسبندگی بالا بر سطح خواهد شد. واکنش‌های الکتروشیمیایی که منجر به پوشش مورد نظر خواهد شد عبارتند از:



همچنین یون‌های فسفات و دی هیدروژن فسفات طبق واکنش‌های زیر می‌توانند تولید شوند:

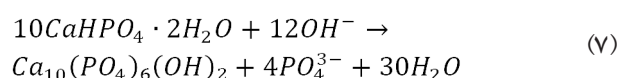


سپس کاتیون Ca^{2+} به سمت زیر لایه مهاجرت کرده تا در جوانه‌زنی و رشد اولیه کریستال‌های فاز بروشیت شرکت کند [۱۰].



در این روش سعی بر آن است که به تدریج و با اعمال و ایجاد تعادل بین چرخه‌های آندی و کاتدی، پوششی چند لایه، یکنواخت‌تر و فشرده‌تر حاصل شود.

قابل توجه است که ترکیبات کلسیم فسفاتی تحت شرایط ویژه توانایی تبدیل به یکدیگر را دارند از این رو تبدیل فاز بروشیت به هیدروکسی آپاتیت مطابق با واکنش ۷ انجام می‌شود [۳].



اهمیت بالینی خوردگی کاشتنی‌ها بسیار مهم است و با وجود پیشرفت‌های اخیر صنعت و توسعه قابل توجه در طراحی و ساخت کاشتنی‌ها، شکست‌هایی نیز اتفاق افتاده است. جهت بررسی

(مدل XL30)، استفاده شد. همچنین جهت بررسی ساختار فازی پوشش هیدروکسی آپاتیت (HA) قبل و بعد از عملیات قلیایی از روش تفرق اشعه ایکس (XRD) (دستگاه INEL با مدل Equinox 3000) استفاده شد. از آزمون Pull-off جهت اندازه‌گیری استحکام چسبندگی پوشش هیدروکسی آپاتیت به زیرلایه، استفاده شد. آزمون Pull-off مطابق با استاندارد ASTM F1044 روی نمونه‌هایی با ابعاد $1 \times 30 \times 60$ میلی‌متر انجام شد.

بر روی نمونه‌های تیتانیوم خالص و نمونه‌ی تیتانیومی پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت، آزمون پلاریزاسیون به کمک دستگاه Autolab PGstat 302 N در محلول بزاق مصنوعی دهان (مطابق با جدول ۱) انجام گرفت. آزمون پلاریزاسیون در پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی شامل الکترود مرجع Ag/AgCl، الکترود کمکی پلاتینی و نمونه‌های مورد مطالعه آماده سازی شده به عنوان الکترود کاری انجام گرفت. منحنی‌های پلاریزاسیون در محدوده پتانسیل مدار باز تا $+2000$ میلی‌ولت بالاتر از پتانسیل مدار باز با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه حاصل شدند. داده‌های مورد نیاز از این نمودارها توسط تقاطع خطوط تافل آندی در محدوده پتانسیل فراتر از ۳۰ میلی‌ولت و خط عمود رسم شده بر پتانسیل خوردگی بدست آمد.

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی هنگامی آغاز می‌شود که پتانسیل مدار باز به حالت پایدار رسیده باشد. بنابراین قبل از شروع آزمون نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول بزاق مصنوعی دهان نگهداری شدند.

جدول ۱ - ترکیب محلول شبیه سازی بزاق مصنوعی دهان [۱۲]

غلظت mg/L	ترکیبات
۱۲۵/۶	NaCl
۹۳۶/۹	KCl
۱۸۹/۲	KSCN
۶۵۴/۵	KH ₂ PO ₄
۷۶۳/۲	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O
۱۷۸	NH ₄ Cl
۲۲۷/۸	CaCl ₂ .2H ₂ O
۶۳۰/۸	NaHCO ₄
۲۰۰	CH ₄ N ₂ O
اسید لاکتیک بافری برای رسیدن به pH=۶/۸	

خوردگی کاشت‌نی‌ها بسته به موقعیت کاشت‌نی از محلول‌هایی مشابه با محیط‌های الکترولیتی درون بدن مانند محلول شبیه‌سازی شده بدن، رینگر، بزاق مصنوعی دهان و ... استفاده می‌شود. با توجه به کاربرد وسیع ایمپلنت‌های دندان، در این پژوهش پس از بررسی پارامترهای محدوده پتانسیل و دما جهت اعمال پوشش مناسب هیدروکسی آپاتیت بر تیتانیوم خالص به روش ولتامتری چرخه‌ای به بررسی رفتار خوردگی پوشش مورد نظر در محلول شبیه سازی شده بزاق مصنوعی دهان پرداخته شده است.

۲- روش تحقیق

به منظور ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت روی تیتانیوم از ورق‌های تیتانیوم با خلوص ۹۹/۵٪، با ابعاد $40 \times 20 \times 3$ میلی‌متر استفاده شد. قبل از پوشش‌دهی به روش ولتامتری چرخه‌ای، نمونه‌ها جهت اکسیدزدایی و همسطح‌سازی با کاغذ سنباده ۸۰ تا ۲۰۰۰ سنباده‌زنی شدند. سپس با استون و اتانول توسط دستگاه آلتراسونیک چربی‌زدایی شدند.

برای انجام فرایند پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت به روش ولتامتری چرخه‌ای از یک سل سه الکترودی شامل الکترود مرجع (۳ مولار KCl)، الکترود کمکی پلاتین و تیتانیوم خالص به عنوان الکترود کاری استفاده شد. همچنین هر ۱۰۰ میلی‌لیتر از حمام کلسیم فسفات مورد استفاده در این روش حاوی ۴ میلی‌لیتر H₂O₂، ۰/۲۵ مول NH₄H₂PO₄، ۰/۴۲ مول Ca(NO₃)₂.4H₂O و ۰/۰۵ مول NaNO₃ بود [۱۱]. pH حمام کلسیم فسفات برابر با ۴/۳ در نظر گرفته شد. کلیه فرایندهای پوشش‌دهی توسط دستگاه SAMA (مدل Research Center500) انجام شد. در تمامی فرایندهای پوشش‌دهی نرخ روبش ثابت، برابر با ۰/۰۵ ولت بر ثانیه و تعداد سیکل مورد استفاده ۲۰ سیکل بود. همچنین به منظور اطمینان یافتن از یکنواختی غلظت یون‌های موجود در محلول حین فرایند پوشش‌دهی، محلول با سرعت ثابت ۳۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. پس از پوشش‌دهی، برای تبدیل فاز بروشیت به هیدروکسی آپاتیت، نمونه‌ها در حمام قلیایی ۱ مولار سدیم هیدروکسید به مدت ۴ ساعت در دمای محیط غوطه‌ور شدند.

تاثیر محدوده پتانسیل چرخه در دمای محیط با کاهش پتانسیل شروع محدوده پتانسیل چرخه از $+0/5$ ولت به $-0/5$ ولت و دما در شرایط بازه پتانسیل ثابت ($-2/5$ تا $-0/5$) و دماهای ۲۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دو متغیر اصلی پوشش‌دهی بررسی شد. به منظور بررسی مورفولوژی نمونه‌های پوشش داده شده در شرایط مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی

۳- نتایج و بحث

نمودار ولتامتری چرخه‌ای نشان داده شده در شکل ۱ چگونگی ایجاد پوشش بروشیت روی زیر لایه تیتانیوم خالص را نشان می‌دهد.

در این روش پتانسیل در دامنه‌ی پتانسیل $+0.5$ تا -2.5 ولت به صورت رفت و برگشت رویش شده و جریان مربوط به هر پتانسیل ثبت شد. در چرخه‌ی رفت اعمال جریان کاتدی (الکترون‌دهی) سبب جذب کاتیون‌های مثبت موجود در محلول به سطح شده و جوانه‌زنی اولیه پوشش بروشیت رخ می‌دهد. اعمال جریان آندی در چرخه‌ی برگشت سبب جدا شدن یون‌هایی که به‌طور کامل به سطح نفوذ نکرده‌اند و به عنوان ممانعت کننده جوانه‌زنی بروشیت عمل کرده‌اند می‌شود. بنابراین استفاده از جریان آندی و کاتدی به‌طور همزمان، با کاهش دادن پلاریزاسیون غلظتی، سبب تشکیل بیش‌تر و یکنواخت‌تر بروشیت روی سطح تیتانیوم می‌شود [۱۳ و ۱۴].

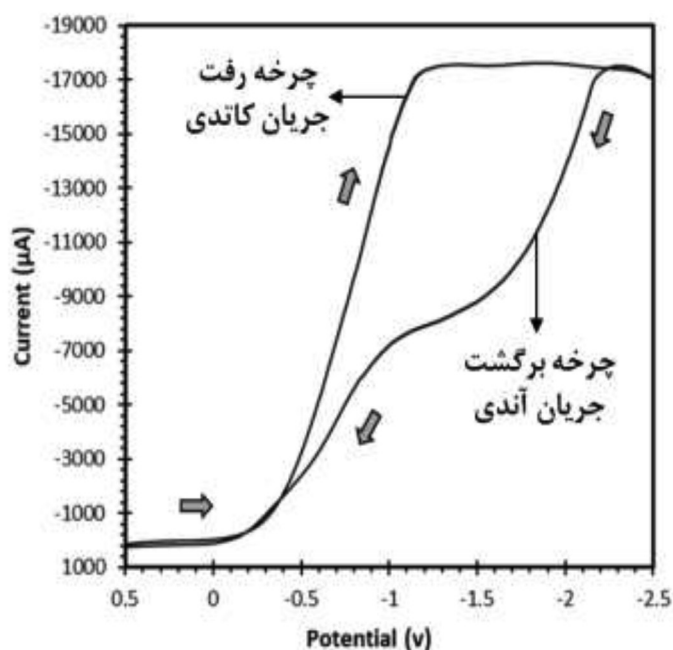
پوششی که در ابتدا از طریق رسوب‌دهی الکتریکی به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح ایجاد می‌شود مطابق با واکنش‌های (۱ تا ۶)، از ترکیب بروشیت (DCPD) است که طی عملیات قلیایی، قطعات پوشش‌دار در محلول سدیم هیدروکسید ۱ مولار قرار می‌گیرند و طبق واکنش (۷) به فاز هیدروکسی آپاتیت تبدیل می‌شوند [۳ و ۱۵].

ریزساختار و مورفولوژی عواملی هستند که زیست‌فعالی و

مقاومت به خوردگی پوشش هیدروکسی آپاتیت را تعیین می‌کند. شکل ۲ و ۳ تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، جهت بررسی محدوده پتانسیل چرخه و تاثیر دما در پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده توسط فرایند ولتامتری چرخه‌ای بر روی تیتانیوم خالص را نشان می‌دهد.

در دمای محیط با کاهش پتانسیل شروع محدوده پتانسیل چرخه از $+0.5$ ولت به -0.5 ولت یا به عبارت دیگر اعمال جریان منفی بیش‌تر به الکتروود کاری سبب انجام واکنش‌ها با نرخ بیش‌تر و تشدید فرایند الکترون‌دهی شده است، که در نتیجه امکان جوانه‌زنی بیش‌تر روی سطح تیتانیوم خالص و افزایش تعداد جوانه‌ها فراهم شده است. شکل ۲- الف، نشان دهنده مورفولوژی پوشش هیدروکسی آپاتیت به صورت گل شکل است و در شکل ۲- ب، مشاهده می‌شود هیدروکسی آپاتیت بیش‌تر با نظم و اندازه یکنواخت، روی سطح نمونه تشکیل شده که بیانگر افزایش فرایند جوانه‌زنی نسبت به رشد است. با توجه به این که یکنواختی پوشش، تاثیر مستقیم بر مقاومت آن در مقابل خوردگی و نیز پایداری مکانیکی دارد، انتظار می‌رود رفتار نمونه تهیه شده در محدوده پتانسیل -0.5 تا -2.5 ولت در روش ولتامتری چرخه‌ای مناسب‌تر باشد.

عملیات پوشش‌دهی به روش ولتامتری چرخه‌ای در دو دمای ۲۵ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد در محدوده پتانسیل -0.5 تا -2.5 و

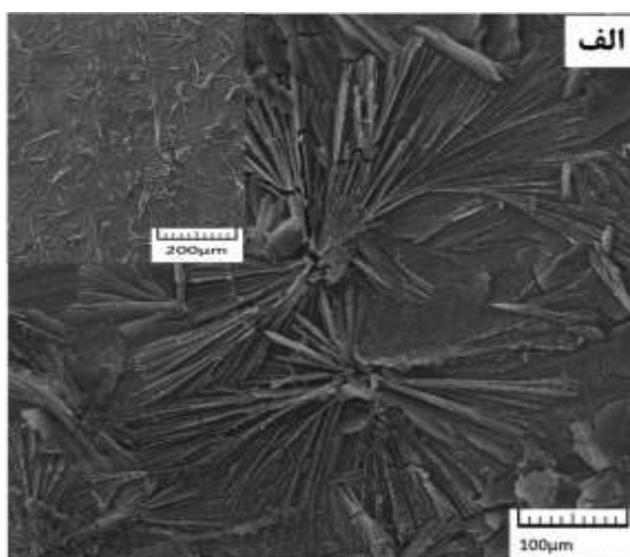
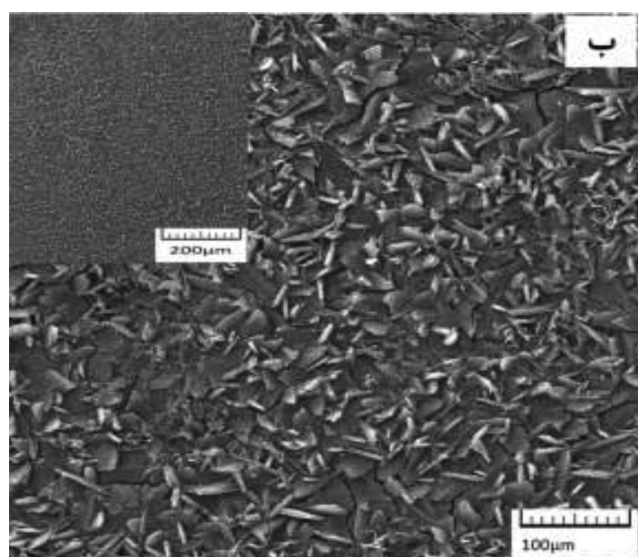


شکل ۱- نمودار پوشش‌دهی بروشیت به روش ولتامتری چرخه‌ای با گستره پتانسیل $+0.5$ تا -2.5 ولت بر زیر لایه تیتانیوم خالص.

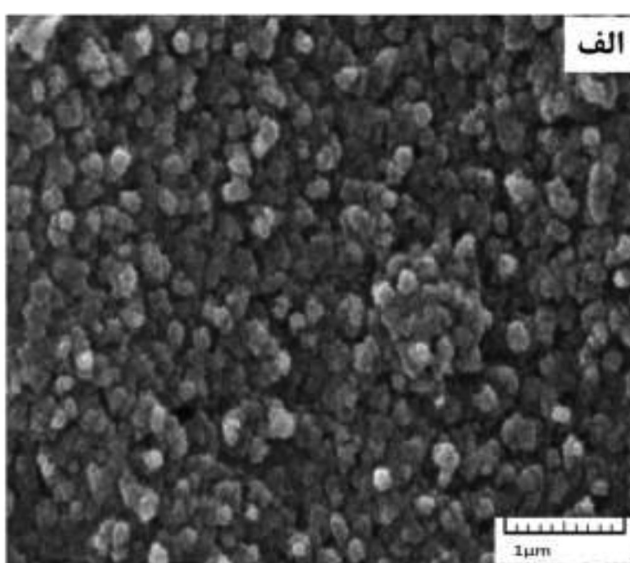
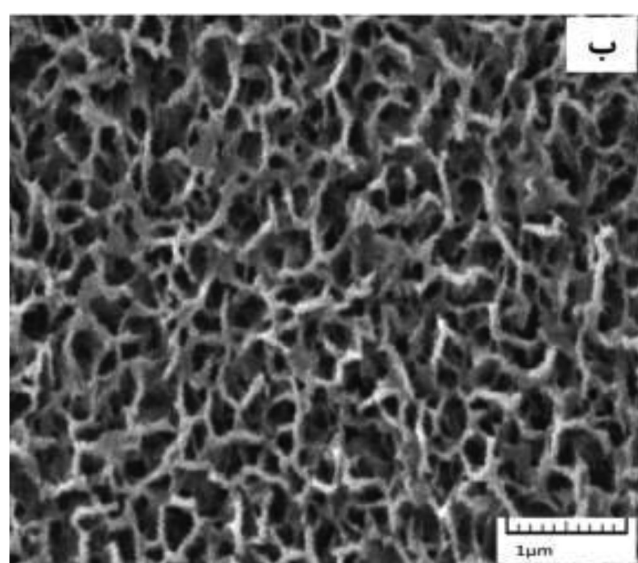
کاهش می‌یابد. در میان ساختارهای مختلف هیدروکسی آپاتیت شناخته شده، هیدروکسی آپاتیتی که حداقل در یک جهت دارای اندازه کم‌تر از ۱۰۰ نانومتر است دارای اکتیویته سطح زیاد و ساختاری مشابه مواد معدنی موجود در بافت‌های سخت استخوان است و به همین دلیل به رشد استخوان کمک خواهد کرد.

نتایج آزمون چسبندگی برای دو نمونه که در دماهای ۲۵ و ۸۰ درجه سانتی گراد پوشش دهی شده‌اند در شکل ۴ آورده شده است. مقادیر میانگین استحکام چسبندگی پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده در دمای ۲۵ و ۸۰ درجه سانتی گراد به ترتیب برابر با ۱/۱۳ و ۲/۵ مگاپاسکال است. پوشش دهی روی زیرلایه تیتانیوم

با سرعت تغییر پتانسیل ۰/۰۵ ولت بر ثانیه انجام شد. نتایج در شکل ۳ مشاهده می‌شود. در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، سطح تیتانیوم توسط بروشیت به صورت کامل پوشیده شد و سپس طی عملیات قلیایی فاز بروشیت به هیدروکسی آپاتیت تبدیل شد. با این حال با افزایش دما به ۸۰ درجه سانتی گراد ساختاری متخلخل مطابق با شکل ۳- ب روی سطح تیتانیوم تشکیل شده است. دما در فرایند پوشش دهی سبب رشد جهت‌دار و درشت‌تر شدن ریزساختار می‌شود و همچنین با افزایش سرعت نفوذ یون‌ها در محلول در دماهای بالاتر، سرعت انجام واکنش تشکیل بروشیت بیش‌تر می‌شود [۱۶]. از طرفی با افزایش دما، نرخ انحلال بروشیت



شکل ۲ - تصاویر SEM حاصل از پوشش هیدروکسی آپاتیت روی سطح تیتانیوم خالص در شروع محدوده پتانسیل چرخه الف (۰/۵+ ولت، ب) ۰/۵- ولت.



شکل ۳ - تصاویر SEM حاصل از پوشش هیدروکسی آپاتیت روی سطح تیتانیوم خالص در محدوده پتانسیل، ثابت (۰/۵- تا ۲/۵-) در دمای الف) ۲۵ درجه سانتی گراد، ب) ۸۰ درجه سانتی گراد.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پوشش داده شده قبل از عملیات قلیایی را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود تمام سطح دارای فاز بروشیت ($\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) است.

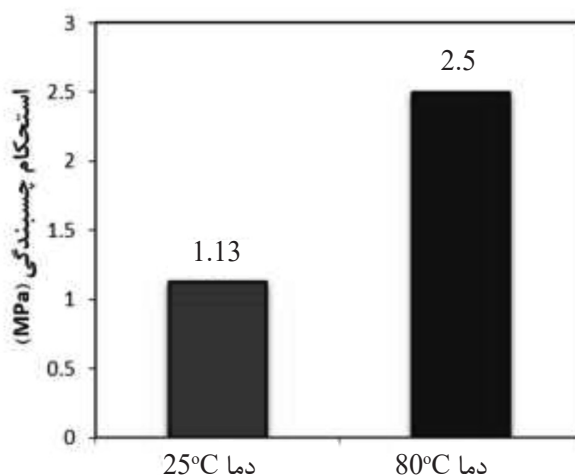
شکل ۵- ب، الگوی پراش پرتو ایکس بعد از عملیات قلیایی را نشان می‌دهد، هنگامی که نمونه پوشش دار با فاز بروشیت تحت عملیات قلیایی قرار می‌گیرد، با حل شدن بخش‌هایی از لایه DCPD در محلول قلیایی، از ضخامت و وزن پوشش کاسته شده و یون‌های Ca^{2+} و PO_4^{3-} به صورت موضعی و در مجاورت سطح آزاد شده و یک نوع استحاله فازی به وقوع پیوسته است و فاز بروشیت به هیدروکسی آپاتیت تبدیل شده است. واکنش الکتروشیمیایی تبدیل ترکیب DCPD به HA مطابق با واکنش (۷) است [۳].

در نتیجه به دلیل کاهش ضخامت و وزن پوشش پیک‌های مربوط به تیتانیوم نیز همراه با فاز هیدروکسی آپاتیت مشاهده می‌شود.

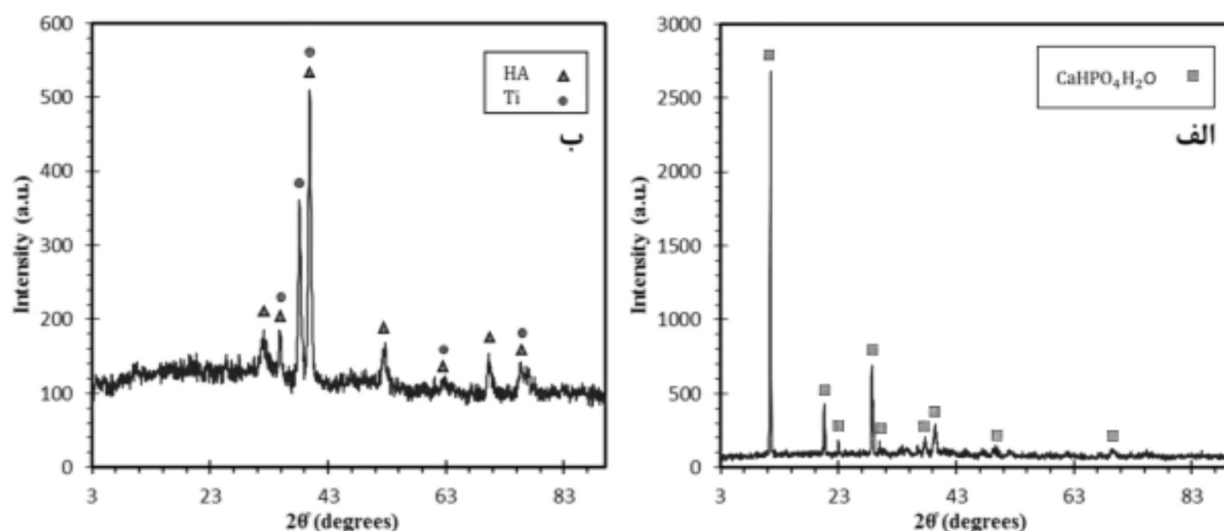
مقایسه رفتار خوردگی نمونه پوشش داده شده در دمای بهینه

در محدوده پتانسیل، ثابت (۰/۵- تا ۲/۵-) و دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، بهبود استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه را موجب شده است. این رفتار قاعدتاً به دلیل ساختار متخلخل به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد است. بنابراین بررسی استحکام چسبندگی نمونه‌ها، چسبندگی بالاتر نمونه پوشش داده شده به زیرلایه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به ۲۵ درجه سانتی‌گراد را نشان داد.

نتایج تصاویر میکروسکوپی و استحکام چسبندگی، بهینه بودن دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد جهت پوشش‌دهی تیتانیم از جهت شباهت بیش‌تر با ساختار استخوان و سطح متخلخل و همچنین استحکام چسبندگی بالاتر به سطح را نشان دادند. بنابراین به منظور بررسی ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده روی تیتانیوم خالص در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و تعداد ۲۰ سیکل از روش تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. شکل ۵- الف،



شکل ۴- نمودار استحکام چسبندگی پوشش هیدروکسی آپاتیت به زیر لایه تیتانیوم خالص.



شکل ۵- نمودار الگوی پراش پرتو ایکس تیتانیوم خالص پوشش داده شده به روش ولتامتری چرخه‌ای (الف) قبل از عملیات قلیایی، (ب) بعد از عملیات قلیایی.

جریان خوردگی دیده می‌شود که ناشی از هیدرولیز آب است [۱۹].

مقدار جریان خوردگی برای نمونه تیتانیومی حاوی پوشش، برابر با ۹/۱ نانوآمپر بر سانتی متر مربع است، این پارامتر از تقاطع خط مماس شده بر منحنی آندی در ناحیه باتلر - ولمر و خط عمود بر پتانسیل خوردگی (۱۹۳- میلی‌ولت) حاصل شد.

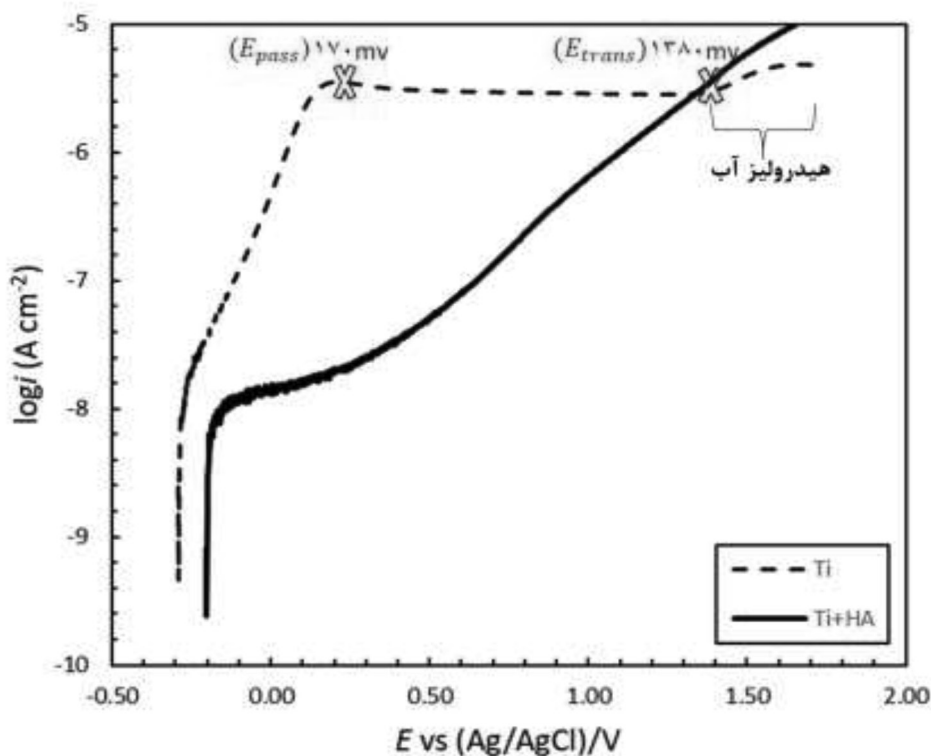
همانگونه که مشاهده می‌شود منحنی پلاریزاسیون تیتانیوم خالص از رابطه باتلر - ولمر پیروی نمی‌کند. محاسبه کمی مقدار دانسیته جریان خوردگی برای اینگونه منحنی‌ها امکان‌پذیر نمی‌باشد. در این موارد میزان اختلاف پتانسیل ترنس - پسیو و پتانسیل پسیواسیون جهت معیاری برای مقایسه میزان خوردگی نمونه‌ها گزارش می‌شود [۱۹]. از آنجایی که منحنی مربوط به نمونه پوشش‌دار از خود رفتار اکتیو - پسیو نشان نداده است بنابراین مقایسه کمی جریان خوردگی بین دو منحنی امکان‌پذیر نمی‌باشد با این وجود همانگونه که بیان گردید شیفت منحنی مربوط به نمونه پوشش‌دار به سمت دانسیته جریان‌های پایین‌تر حاکی از کاهش جریان خوردگی تیتانیوم پوشش‌دار می‌باشد.

به‌طور کلی، ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت، میزان خوردگی تیتانیوم خالص را درون محلول بزاق مصنوعی کاهش داده و از پسیواسیون تیتانیوم در پتانسیل‌های بالا نیز جلوگیری می‌کند.

۸۰ درجه سانتی‌گراد و فاقد پوشش با آزمون خوردگی الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی در محیط شبیه‌سازی شده محلول بزاق مصنوعی دهان انجام شد. به منظور بررسی رفتار اکتیو-پسیو احتمالی نمونه‌ها، ناحیه روبش پتانسیل بین پتانسیل مدار باز و ۲۰۰۰+ میلی‌ولت در نظر گرفته شد [۱۷].

شکل ۶ منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های، تیتانیوم خالص و تیتانیوم پوشش‌دهی شده در شرایط ذکر شده در بخش قبل را، درون محلول بزاق مصنوعی نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود منحنی مربوط به پوشش هیدروکسی آپاتیت نسبت به تیتانیوم خالص به سمت مقادیر پتانسیل مثبت‌تر شیفت پیدا کرده است و از ۲۸۹- میلی‌ولت به ۱۹۳- میلی‌ولت رسیده است که بیانگر غیر فعال شدن سطح است بدین معنی که با تشکیل لایه روی سطح، سطح تیتانیوم از نظر ترمودینامیکی غیر فعال‌تر شده است. از طرفی منحنی نمونه تیتانیوم به همراه پوشش به سمت پایین‌تر و دانسیته جریان‌های پایین‌تر جا به جا شده است که به‌طور کلی بیانگر نرخ خوردگی پایین‌تر نمونه پوشش‌دار است [۱۸].

همانگونه که مشاهده می‌گردد تیتانیوم خالص رفتار اکتیو - پسیو از خود نشان می‌دهد. در بازه پتانسیل ۱۷۰ میلی‌ولت (پتانسیل پسیواسیون) و ۱۳۸۰ میلی‌ولت (پتانسیل ترنس پسیو) رفتار پسیو مشاهده می‌شود. با افزایش پتانسیل، یک افزایش ناچیز در میزان



شکل ۶. منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های، تیتانیوم خالص و تیتانیوم با پوشش هیدروکسی آپاتیت در محلول بزاق مصنوعی دهان.

نتیجه‌گیری

- ۱ - افزایش دمای پوشش‌دهی از 25°C به 80°C و تصاعد بیش‌تر گاز هیدروژن بر سطح نمونه، موجب تغییر در مورفولوژی صفحه‌ای تر هیدروکسی آپاتیت بر سطح شده که سبب افزایش سطح فعال و متخلخل و همچنین به دلیل یکسانی ساختار با فاز معدنی استخوان به رشد استخوان کمک خواهد کرد.
- ۲ - نتایج حاصل از آنالیز فازی، تبدیل فاز بروشیت به هیدروکسی آپاتیت بعد از عملیات قلیایی در حمام یک مولار سدیم هیدروکسید به مدت ۴ ساعت در دمای محیط را بیان می‌کند.
- ۳ - طبق نتایج آزمون چسبندگی Pull-off، پوشش‌دهی روی تیتانیوم خالص در دمای 80°C درجه سانتی‌گراد نسبت به دمای 25°C درجه سانتی‌گراد استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه را از $1/13$ به $2/5$ مگاپاسکال بهبود می‌بخشد.
- ۴ - نتایج آزمون پلاریزاسیون نمونه‌ها نشان داد که ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت، خوردگی تیتانیوم خالص را درون محلول بزاق مصنوعی دهان کاهش داده و از پسیو شدن تیتانیوم جلوگیری می‌نماید.

مراجع

- [1] S. Sobieszczyk and R. Klotzke, Nanotubular Titanium Oxide Layers for Enhancement of Bone-Implant Bonding and Bioactivity, *Adv. Mater. Sci.* 11 (2011) 17–26.
- [2] S.-H. Oh, R. R. Finões, C. Daraio, L.-H. Chen, and S. Jin, Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes, *Biomaterials*. 26 (2005) 4938–4943.
- [3] C. Wen, S. Guan, L. Peng, C. Ren, X. Wang, and Z. Hu, Characterization and degradation behavior of AZ31 alloy surface modified by bone-like hydroxyapatite for implant applications, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6433–6438.
- [4] Z. S. Seyedraoufi and 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, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 519–527.
- [5] M. Sowa, A. Kazek-Kęsik, R. P. Socha, G. Dercz, J. Michalska, and W. Simka, Modification of tantalum surface via plasma electrolytic oxidation in silicate solutions, *Electrochim. Acta.* 114 (2013) 627–636.
- [6] D.-M. Liu, T. Troczynski, and W. J. Tseng, Water-based sol–gel synthesis of hydroxyapatite: process development, *Biomaterials*. 22 (2001) 1721–1730.
- [7] A. R. Boccaccini, J. Cho, T. Subhani, C. Kaya, and F. Kaya, Electrophoretic deposition of carbon nanotube–ceramic nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1115–1129.
- [8] X. Xiao, T. Tian, R. Liu, and H. She, Influence of titania nanotube arrays on biomimetic deposition apatite on titanium by alkali treatment, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 27–32.
- [9] M. Yoshinari, Y. Ohtsuka, and T. Dérand, Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method, *Biomaterials*. 15 (1994) 529–535.
- [10] D. Gopi, J. Indira, and L. Kavitha, A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2012) 2859–2869.
- [11] D. T. M. Thanh et al, Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel, *Mater. Sci. Eng.* 33 (2013) 2037–2045.
- [12] J. Y. Gal, Y. Fovet, and M. Adib-Yadzi, About a synthetic saliva for in vitro studies, *Talanta*. 53 (2001)

1103–1115.

- [13] 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.* 61(2010) 786–795.
- [14] D. Gopi, A. Karthika, S. Nithiya, and L. Kavitha, In vitro biological performance of minerals substituted hydroxyapatite coating by pulsed electrodeposition method, *Mater. Chem. Phys.* 144 (2014) 75–85.
- [15] Y. W. Song, D. Y. Shan, and E. H. Han, Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3276–3279.
- [16] H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wang, C. X. Ren, and L. G. Wang, In vitro degradation and mechanical integrity of Mg–Zn–Ca alloy coated with Ca-deficient hydroxyapatite by the pulse electrodeposition process, *Acta Biomater.* 6 (2010) 1743–1748.
- [17] L. Benea, E. Mardare-Danaila, M. Mardare, J.P. Celis, Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy surface and electrochemical behaviour in bio-simulated fluid solution, *Corros. Sci.* 80 (2014) 331–338.
- [18] D. Mareci, G. Ungareanu, D.M. Aelenei, J.C. Mirza Rosca, Electrochemical characteristics of titanium based biomaterials in artificial saliva, *Mater. Corros.* 58 (2007) 848–856.
- [19] M.L. Vera, E. Linardi, L. Lanzani, C. Mendez, C.E. Schvezov, A.E. Ares, Corrosion resistance of titanium dioxide anodic coatings on Ti-6Al-4V, *Mater. Corros.* 66 (2015) 1140–1149.