

## ساخت و مشخصه‌یابی پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا به روش سل - ژل روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ ال و ارزیابی زیست‌سازگاری آن

سهراب راه‌پیما<sup>۱\*</sup>، محمدحسین فتحی<sup>۲</sup>، رضا ابراهیمی‌که‌ریزسنگی<sup>۳</sup> و علی دوست‌محمدی<sup>۴</sup>

### چکیده

شیشه زیست‌فعال از جمله بیومواد مناسب و مصرفی در درمان‌های استخوان (ارتوپدی) و دندانپزشکی است. ساخت پوشش‌های کامپوزیتی شیشه زیست‌فعال با اجزای نانومتری مثل زیرکونیا می‌تواند خاصیت زیست‌فعالی را مطلوب‌تر و باعث بهبود خواص مکانیکی پوشش گردد و زیست‌سازگاری زیرلایه فلزی کاشتنی در بدن را بهبود بخشد. هدف از این پژوهش، تهیه و مشخصه‌یابی پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا به روش سل - ژل روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ ال و ارزیابی رفتار خوردگی زیرلایه فلزی با پوشش و بدون پوشش است. مواد پیش‌ساز اولیه اصلی شامل تترائیل‌اورتوسیلیکات، تری‌اتیل فسفات، نیترات کلسیم و نانوذرات زیرکونیاست. پوشش به وسیله روش سل - ژل در فرایند لایه‌نشانی چرخشی روی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ ال اعمال شد. ریخت‌شناسی و ریزساختار سطح نمونه‌های پوشش داده شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید. از روش پراش پرتوی ایکس (XRD) و آنالیز عنصری با طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS) نیز برای مشخص کردن ترکیب فازها و شناسایی عناصر موجود در پوشش استفاده شد. سختی پوشش‌ها با دستگاه ریزسختی‌سنج اندازه‌گیری شد. آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در دو محلول فیزیولوژیکی گوناگون و بمنظور مقایسه رفتار خوردگی نمونه‌های فولادی با پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا و بدون پوشش انجام گرفت. نتایج نشانگر حصول پوشش تقریباً یکنواخت و بدون عیب و نواقص ظاهری قابل توجه روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ ال است. پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا مقاومت خوردگی زیرلایه را بهبود داد. به گونه‌ای که چگالی جریان خوردگی در نمونه‌های پوشش‌دار کم‌تر از نمونه‌های بدون پوشش بود. جمع‌بندی نتایج حاکی از آن بود که پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا اعمال شده به روش سل - ژل می‌تواند رفتار خوردگی و در نتیجه، زیست‌سازگاری کاشتنی فلزی مصرفی در پزشکی را بهبود بخشد.

**واژه‌های کلیدی:** شیشه زیست‌فعال، زیرکونیا، فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ ال، سل - ژل، لایه‌نشانی چرخشی.

- 1- کارشناس ارشد مهندسی مواد - خوردگی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد.
  - 2- استاد، گروه پژوهشی بیومواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.
  - 3- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف‌آباد.
  - 4- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه شهرکرد.
- \*- نویسنده مسئول مقاله: sohrab.rahpeyma@yahoo.com

## پیشگفتار

در بسیاری از موارد بالینی نظیر ترمیم استخوان و دندانپزشکی، نیاز به ساخت و تولید دوباره استخوان است. بهترین حالت، ترمیم و رشد خودبه‌خود استخوان است، اما در بیش‌تر موارد بافت میزبان به سختی می‌تواند به شکل مورد نیاز جهت ساخت دوباره و موفقیت‌آمیز استخوان تبدیل شود. از این‌رو، فعالیت‌ها بر استفاده از کاشتنی‌ها برای جایگزینی و ترمیم متمرکز شده است [1]. فلزات و آلیاژها در دندانپزشکی، پزشکی و ترمیم استخوان شکسته به عنوان کاشتنی مصنوعی یا مواد ترمیمی کاربردی گسترده دارند. کاشتنی‌های استخوانی اساساً از فلزات ساخته می‌شوند تا قادر به تحمل تنش‌های مکانیکی در حال کار باشند. آلیاژهای تیتانیوم، پایه کبالت و فولاد زنگ‌زن 316 ال از معمول‌ترین آلیاژهایی هستند که در ساخت کاشتنی‌های استخوانی کاربرد دارند [2]. ویژگی اصلی این آلیاژها، دارا بودن خواص مکانیکی مناسب است، ولی همیشه نگرانی در مورد مقاومت خوردگی فولادهای زنگ‌زن در محلول‌های فیزیولوژیکی و زیست‌فعالی آن‌ها وجود داشته است. کم بودن زیست‌فعالی این فولادها به معنای توانا نبودن آن‌ها در پیوند به بافت زنده بدون اعمال نیروهای خارجی است. در مقابل این آلیاژها، سرامیک و شیشه‌های زیست‌فعال شناخته شده‌ای وجود دارند که زیست‌سازگارند، ولی استحکام کافی برای کاربردهای تحت بار را دارا نیستند [3]. شیشه‌های زیست‌فعال به دلیل داشتن خواص مکانیکی ضعیف ذاتی مانند چقرمگی شکست پایین و تردی، اغلب به صورت پوشش بر روی سطح کاشتنی فلزی استفاده می‌شوند. بیش‌تر این مواد چسبندگی ضعیفی با زیرلایه داشته و نرخ زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها نیز هنگام قرارگرفتن در بدن زیاد خواهد بود [4]. برای غلبه بر این مشکل می‌توان از پوشش‌های کامپوزیتی استفاده کرد. زیرکونیا به دلیل چقرمگی شکست بالا و خواص مکانیکی بسیار زیاد، به عنوان جزء تقویت‌کننده، مورد توجه قرار گرفته است [5، 6] و [7]. ساخت پوشش نانو ساختار مرکب از شیشه زیست-فعال و زیرکونیا می‌تواند ضمن فراهم ساختن ویژگی زیست‌فعالی و پیوند با بافت استخوان، خواص مکانیکی خوبی نیز ارائه نماید [8، 9، 10، 11].

از جمله روش‌های پوشش‌دهی کاشتنی‌های فلزی در سال‌های اخیر، پاشش پلاسمایی، سل-ژل، الکتروفوریک و امثال آن است. روش سل-ژل با کنترل ساختار پوشش در ابعاد اتمی، ساختار همگن با چسبندگی مناسب بین پوشش و زیرلایه فراهم می‌کند [12 و 13]. پوشش‌های کامپوزیتی تهیه شده به روش سل-ژل یکنواختی مناسبی داشته و می‌تواند نانوساختار باشد. مزیت ساختارهای نانومتری در این پوشش‌ها، افزایش چسبندگی سلول‌های استخوان‌ساز و کاهش احتمال مرگ سلولی است. واکنش‌پذیری بالای این سطوح افزایش معدنی شدن آپاتیت را در سطح آن‌ها به همراه داشته و سبب تثبیت سریع‌تر کاشتنی در محیط بدن خواهد شد [14]. هدف از این پژوهش، ساخت و مشخصه‌یابی پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا بر روی زیرلایه‌ای از جنس فولاد زنگ‌زن 316 ال به روش سل-ژل و ارزیابی رفتار خوردگی زیرلایه فلزی پوشش‌دار به عنوان شاخص زیست‌سازگاری بود.

## مواد و روش‌ها

در این پژوهش فولاد زنگ‌زن 316 ال (با مقطع دایره به قطر 12 و ضخامت 4 میلی‌متر) به عنوان زیرلایه استفاده گردید. نمونه‌ها پس از برش، سمباده‌زنی شدند تا زبری سطح معادل  $Ra \geq 0.3 \mu m$  روی سطح آن‌ها ایجاد شود. نمونه‌ها در دمای 350 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت عملیات حرارتی شدند [15]. سپس نمونه‌ها در حمام التراسونیک به مدت 20 دقیقه توسط آب مقطر، اتانول و استون چربی‌زدایی شدند و در نهایت، در جریان هوای گرم خشک شدند.

شیشه زیست‌فعال مورد بررسی در این پژوهش به سیستم  $SiO_2-CaO-P_2O_5$  تعلق داشته و دارای ترکیب شیمیایی 63%  $SiO_2$ ، 28%  $CaO$ ، 9%  $P_2O_5$  (درصد مولی) است. مواد پیش‌ساز اولیه جهت ساخت و آماده‌سازی سل-ژل شامل تترااتیل‌اورتوسیلیکات<sup>1</sup> (TEOS)، تری‌اتیل فسفات<sup>2</sup> (TEP) و نیترات کلسیم بود. تمامی این مواد از شرکت Merck تهیه شد. مقادیر اجزای اصلی

<sup>1</sup> - Tetraethyl orthosilicate

<sup>2</sup> - Triethyl phosphate

(EDS) برای مطالعه ریخت شناسی پوشش شیشه زیست فعال - زیرکونیا و عناصر موجود در آن استفاده شد. سختی پوشش‌ها به وسیله دستگاه ریزسختی-سنج بر اساس استاندارد ASTM E384 اندازه گیری شد. بار وارده در این آزمون برابر 0/245 نیوتن بود. سختی-سنجی در پنج نقطه از هر نمونه انجام و میانگین آن گزارش گردید.

بمنظور اجرای آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن 316 آل بدون پوشش، نمونه‌های پوشش داده شده با پوشش شیشه زیست فعال و نمونه‌های پوشش داده شده با پوشش شیشه زیست فعال - زیرکونیا در دو محلول فیزیولوژیکی گوناگون (نمک نرمال و رینگر) و در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. برای هر گروه سه نمونه تهیه شد. پیش از هر آزمایش، سطحی از نمونه‌ها که در تماس با الکترولیت بود، اندازه‌گیری شد. از یک سلول آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون خوردگی برای انجام آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی استفاده گردید. گرافیت به عنوان الکترود شماره (کمکی) و الکترود مرجع یک الکترود کالومل<sup>4</sup> (SCE) اشباع بود. محلول سرم فیزیولوژی موسوم به نمک نرمال (حاوی 0/9 درصد وزنی سدیم کلراید) و محلول رینگر (حاوی 0/86 درصد وزنی سدیم کلراید، 0/03 درصد وزنی پتاسیم کلراید و 0/033 درصد وزنی کلسیم کلراید) به عنوان الکترولیت مصرف شدند.

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای هر نمونه در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد و با استفاده از دستگاه پتانسیو استات با کنترل کامپیوتری مجهز به نرم‌افزار بدست آمد. پس از ثابت شدن پتانسیل مدار باز (تغییرات کمتر از  $\pm 5$  میلی‌ولت در 5 دقیقه) آزمون‌ها آغاز شدند. آزمون‌ها در محدوده پتانسیلی 250- تا 500 میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز نمونه انجام پذیرفت. نرخ روبش پتانسیل در انجام کلیه آزمون‌ها 1 میلی‌ولت بر ثانیه بود. پس از حصول نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی و آندی برای هر نمونه، پتانسیل خوردگی آن مشخص شد و مقدار چگالی جریان خوردگی نیز به روش برون‌یابی تافل تعیین گردید. سپس مقدار میانگین پتانسیل خوردگی، میانگین چگالی جریان خوردگی و انحراف از معیار محاسبه شد.

تشکیل‌دهنده محلول، در جدول 1 آورده شده است. نانو ذرات زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) نیز از شرکت US Research Nanomaterials تهیه شد. جدول 2 مشخصات نانو ذرات زیرکونیا استفاده شده را نشان می‌دهد [16].

دو محلول جداگانه برای ساخت پوشش شیشه زیست فعال و پوشش شیشه زیست فعال - زیرکونیا تهیه شد. مرحله نخست برای ساخت پوشش شیشه زیست فعال، شامل مخلوط کردن 5/7 میلی‌لیتر تترااتیل‌اورتوسیلیکات با 8 میلی‌لیتر اتانول خالص به عنوان واسطه الکلی بود. سپس آب مقطر به میزان 4 برابر مولی تترااتیل‌اورتوسیلیکات به محلول اضافه شد. اسید کلریدریک به عنوان کاتالیزور به محلول اضافه گردید و محلول به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت 300 دور بر دقیقه هم زده شد تا شفاف شود. پس از 30 دقیقه، 0/47 میلی‌لیتر تری‌اتیل‌فسفات به محلول اضافه شد و پس از 30 دقیقه دیگر، 2/42 گرم نترات کلسیم اضافه شد. محلول آماده شده به مدت 1 ساعت هم زده شد. برای ساخت پوشش شیشه زیست فعال - زیرکونیا، مراحل بالا تکرار شد و در پایان نانو ذرات زیرکونیا به مقدار 25 گرم بر لیتر سل، به آرامی و تحت هم‌خوردن شدید محلول (800 دور بر دقیقه) اضافه شد و محلول به مدت 4 ساعت هم زده شد تا سوسپانسیون مناسب حاصل شود.

پوشش‌دهی با محلول شیشه زیست فعال و محلول شیشه زیست فعال - زیرکونیا به روش لایه‌نشانی چرخشی با سرعت 1700 دور بر دقیقه، به مدت 45 ثانیه انجام شد. نمونه‌های پوشش داده شده به مدت 4 ساعت در 60 درجه سانتی‌گراد در آن خشک شدند. سپس در کوره قابل برنامه‌ریزی با نرخ 1 درجه بر دقیقه و اتمسفر هوا در دمای 600 درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت کلسینه و تا دمای محیط در کوره سرد شدند. هم‌چنین، برای بررسی ساختار فازی مقداری از هر دو محلول با روند یاد شده خشک و به پودر تبدیل شد.

از روش پراش پرتو ایکس<sup>1</sup> (XRD) برای بررسی ساختار فازی و از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>2</sup> (SEM) و آنالیز عنصری با طیف سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس<sup>3</sup>

<sup>1</sup> - X-Ray Diffraction

<sup>2</sup> - Scanning Electron Microscopy

<sup>3</sup> - Energy-dispersive X-ray spectroscopy

<sup>4</sup> - Saturated Calomel Electrode

## نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس بدست آمده از پودر تهیه شده شیشه زیست فعال تک‌فاز در شکل 1-الف نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، ساختار شیشه زیست‌فعال به صورت آمورف می‌باشد. این مطلب بیانگر این نکته است که روش سل - ژل قادر به تولید شیشه با ساختار آمورف خواهد بود [17]. با افزودن زیرکونیا به شیشه زیست‌فعال، پیک مربوط به زیرکونیای منوکلینیک در الگوی پراش پرتوی ایکس مشاهده می‌شود (شکل 1-ب). این مطلب نشان دهنده عدم تغییرات ساختاری ناخواسته در حین فرایند تولید می‌باشد. شکل 1-ج مربوط به زیرکونیای خالص (منوکلینیک) می‌باشد.

تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش شیشه زیست‌فعال و پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا بر روی زیرلایه فولاد زنگ نزن 316 ال در شکل 2 نشان داده شده است. پوشش‌های بدست آمده، تقریباً یکنواخت، بدون ترک و بدون عیب و نواقص ظاهری قابل توجه بود.

نتیجه آنالیز عنصری با روش طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس از پوشش شیشه زیست‌فعال روی سطح فولاد زنگ‌نزن 316 ال در شکل 3 نشان داده شده است. پیک‌های اکسیژن، سیلیسیم، فسفر و کلسیم عناصر موجود در پوشش شیشه زیست‌فعال را مشخص می‌کنند. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب پوشش در گستره مطلوب قرار دارد و درصد‌های وزنی سیلیسیم، کلسیم و فسفر با مقادیر مورد انتظار در ترکیب نهایی شیشه تقریباً متناسب است.

نتیجه آنالیز عنصری با روش طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس از پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا روی سطح فولاد زنگ‌نزن 316 ال نیز در شکل 4 آمده است. پیک‌های اکسیژن، سیلیسیم، فسفر، کلسیم و زیرکونیوم عناصر موجود در این پوشش را مشخص می‌کنند. واضح است که حضور پیک‌های آهن، کربن، کروم و نیکل مربوط به زیر لایه فولاد زنگ‌نزن 316 ال می‌باشد.

نتایج سختی‌سنجی نشان دهنده این مطلب است که وجود نانوذرات زیرکونیا در زمینه شیشه زیست‌فعال، سختی این پوشش‌ها را افزایش می‌دهد. عدد ریزسختی نوپ برای پوشش شیشه زیست‌فعال 591 نوپ و برای

پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا 820 نوپ بدست آمد که می‌تواند خواص مکانیکی مطلوب‌تری برای کاشتنی فراهم آورد [18, 11, 6].

منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن 316 ال بدون پوشش، پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال و پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا که در الکترولیت محلول نمک نرمال بدست آمده‌اند، در شکل 5 نشانات داده شده است. نمودارهای مشابه مربوط به الکترولیت محلول رینگرن نیز در شکل 6 نمایش داده شده است. انتخاب این نمودارها به دلیل نزدیکی به مقادیر میانگین چگالی جریان خوردگی هر گروه از نمونه‌ها بود. چگالی جریان خوردگی نمونه‌های گوناگون به کمک روش برون‌یابی تافل و از نمودارهای پلاریزاسیون (شکل‌های 5 و 6) مشخص گردید. این نتایج به همراه پتانسیل‌های خوردگی، در جدول‌های 3 و 4 برای هر دو نوع الکترولیت به ترتیب آورده شده است. اعداد داخل پرانتز در جداول، انحراف معیار دانسیته جریان خوردگی هر گروه را نشان می‌دهند.

نمودارهای پلاریزاسیون (ب) و (ج) در شکل 5 که به ترتیب متعلق به فولاد زنگ‌نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال و فولاد زنگ‌نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا هستند، در مقایسه با نمودار (الف) در این شکل که متعلق به نمونه فولاد زنگ نزن 316 ال بدون پوشش است، به سمت چپ منتقل شده‌اند. در نمودارهای شکل 6 نیز رده‌بندی مشابهی مشاهده می‌شود.

با توجه به جدول 3 ملاحظه می‌شود که چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ نزن 316 ال بدون پوشش در محلول نمک نرمال ( $265 \text{ nA/cm}^2$ )، بیش‌تر از چگالی جریان خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال و شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا می‌باشد. در نتیجه، پوشش شیشه زیست‌فعال و پوشش شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا، مقاومت خوردگی زیرلایه فولاد زنگ نزن 316 ال را به گونه‌ای محسوس بهبود می‌بخشند. با توجه به جدول 4 روند مشابهی نیز در محلول رینگرن قابل مشاهده است. این مطلب به این مفهوم است که بهبود

هرگاه از روش سل-ژل برای پوشش‌دهی زیرلایه استفاده شود، پوشش حاصل ذاتاً دارای تخلخل‌های فراوانی درون خود خواهد بود. وجود این ساختار متخلخل از ویژگی‌های پوشش‌های سرامیکی و شیشه‌ای ناشی از روش سل-ژل است. در محل تماس پوشش با زیرلایه نیز این تخلخل‌های بسیار ریز وجود دارند. ایجاد زبری روی سطح زیرلایه پیش از انجام عملیات پوشش‌دهی نیز به همین دلیل است. ایجاد این زبری به چسبندگی پوشش به زیرلایه کمک زیادی می‌کند. سیموئز<sup>1</sup> در مطالعات خود در مورد خواص حفاظتی پوشش‌های شیشه‌ای ناشی از روش سل-ژل ضمن اشاره به تراکم ساختاری پوشش، نشان می‌دهد که پوشش شیشه با ساختار متراکم‌تر، خواص حفاظتی بهتری در محلول‌های خورنده از خود نشان می‌دهد. این نتیجه بیانگر این مطلب است که وقوع خوردگی در پوشش‌های شیشه‌ای ناشی از روش سل-ژل، ناشی از نفوذ یکنواخت الکترولیت از میان پوشش به سمت زیرلایه است. به بیان دیگر، در حضور پوشش نیز خوردگی به صورت کاملاً یکنواخت، ولی با سرعت و چگالی جریان بسیار کم‌تر در فضای بین پوشش و زیرلایه رخ می‌دهد. نرخ خوردگی بسته به میزان تراکم پوشش متفاوت خواهد بود [19].

آنچه از نتایج کار دیگر پژوهشگران برمی‌آید، این است که مکانیسم وقوع خوردگی در مورد زیرلایه‌های فلزی پوشیده شده با شیشه به روش سل-ژل، به گونه‌ای است که با مشاهده کاهش در چگالی جریان خوردگی ناشی از انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک می‌توان رأی به افزایش مقاومت خوردگی فلز زیرلایه پوشش‌دار داد [17، 19-22].

از زمان ساخت شیشه زیستی به وسیله هنچ شیشه‌های زیست فعال در بسیاری از مصارف پزشکی بکار رفته اند [23]. به هر حال، به دلیل خواص مکانیکی نه چندان مطلوب این شیشه‌ها، کاربرد آن‌ها در مصارف تحت بار با مشکلاتی روبه‌روست، در حالی که آلیاژهای فلزی هنوز هم بهترین گزینه برای کاربرد در مکان‌هایی هستند که متحمل بار مکانیکی می‌شوند. پس از اندک زمانی پژوهشگران دریافتند که کاربرد شیشه‌های زیست فعال

مقاومت خوردگی مستقل از نوع محلول بیولوژیکی می‌باشد.

در محلول نمک نرمال، چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ‌نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست فعال به  $85 \text{ nA/cm}^2$  و چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ‌نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست فعال- زیرکونیا به  $117 \text{ nA/cm}^2$  کاهش یافته است. هم‌چنین، ملاحظه می‌شود که چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ نزن 316 ال بدون پوشش ( $218 \text{ nA/cm}^2$ ) در محلول رینگر به  $97 \text{ nA/cm}^2$  برای نمونه پوشش داده شده با شیشه زیست فعال و به  $116 \text{ nA/cm}^2$  برای نمونه پوشش داده شده با شیشه زیست فعال- زیرکونیا کاهش یافته است.

پوشش شیشه زیست فعال و پوشش شیشه زیست فعال- زیرکونیا اثر مطلوبی بر مقاومت خوردگی زیرلایه فلزی داشتند و چگالی جریان خوردگی زیرلایه فولادی زنگ نزن 316 ال را در هر دو محلول نمک نرمال و رینگر کاهش دادند. این امر به معنای افزایش مقاومت خوردگی کاشتنی و در پی آن کاهش آزاد شدن یون‌های فلزی و اثرات مخرب آن‌ها بر بافت‌های بدن انسان و در نتیجه، ارتقاء زیست‌سازگاری نسبت به زیرلایه بدون پوشش است. همان گونه که نتایج نشان می‌دهد، پوشش شیشه زیست فعال موفقیت بیش‌تری در بهبود مقاومت خوردگی زیرلایه فلزی، نسبت به پوشش شیشه زیست فعال- زیرکونیا دارد. به طور کلی کاهش چگالی جریان خوردگی در دو نمونه پوشش‌دار ناشی از ایجاد سد مکانیکی به وسیله پوشش است که از تماس فلز زیرلایه با الکترولیت جلوگیری می‌کند. با نگاهی به تصاویر دو نوع پوشش (شکل 2) می‌توان دریافت که پوشش کامپوزیتی دارای ریزترک است که امکان نفوذ الکترولیت و تماس با زیرلایه را فراهم می‌سازد، پس سد مکانیکی ضعیف‌تری است و قادر نیست حفاظت خوردگی را به خوبی پوشش تک‌فاز به انجام برساند. با این وجود، بهبود مقاومت خوردگی زیرلایه فلزی با پوشش شیشه زیست فعال- زیرکونیا نیز قابل قبول است. ترک‌های موجود در پوشش شیشه زیست فعال تک‌فاز به سطح فلز زیرلایه فلزی راه پیدا نکرده‌اند، در نتیجه حفاظت بهتری از زیرلایه خواهند داشت.

<sup>1</sup> -Simoes

تقریباً یکنواخت، بدون عیب و نواقص ظاهری قابل توجه، روی زیرلایه تشکیل گردید. مقاومت خوردگی فولاد زنگ نزن 316 ال با پوشش کامپوزیتی شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا افزایش یافت که به مفهوم کاهش آزاد شدن یون‌های فلزات و اثرات مخرب آن‌ها بر بافت‌های بدن انسان و افزایش زیست‌سازگاری است. فولاد زنگ نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا، می‌تواند زیست‌سازگاری بیش‌تری نسبت به زیرلایه بدون پوشش داشته باشد، ولی نمی‌توان گفت زیست‌سازگاری و مقاومت به خوردگی پوشش شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا بیش‌تر از پوشش شیشه زیست‌فعال است. پوشش شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا نسبت به پوشش شیشه زیست‌فعال تک‌فاز سختی بالاتری دارد که این امر می‌تواند به معنی بهبود مقاومت سایشی و خواص مکانیکی پوشش باشد. فولاد زنگ‌نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا، می‌تواند به عنوان کاشته‌های استخوانی و دندانی به کار رود و از یک سو، افزایش مقاومت خوردگی و زیست‌سازگاری و پاسخ مناسب‌تر بافت استخوان را از سوی دیگر و به طور همزمان برآورده سازد. این امر می‌تواند به تثبیت هر چه سریع‌تر کاشته و کاهش زمان درمان منجر شود.

### References

- 1- N. QingJie, and S. Zhu, Ruoding Wang, "Preparation and characterization of macroporous sol-gel bioglass", *Ceramics International*, Vol. 31, pp. 641-646, 2005.
- 2- C. Garcia, S. Cere, and A. Duran, "Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 348, pp. 218-224, 2004.
- 3- P. Galliano, J. J. De Damborenea, M. J. Pascual, and A. Duran, "Sol-gel coatings on 316L steel for clinical applications", *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 13, pp. 529-534, 1998.
- 4- R. Ramachandra and T.S. Kannan, "Synthesis and Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composites", *Materials Science and Engineering*, vol. 20, pp. 187-193, 2002.

می‌تواند به صورت پوشش روی کاشته‌های فلزی مصنوعی باشد. این پوشش‌ها باید دو هدف را دنبال کنند: یکی پاسخ مناسب و مطلوب به بافت استخوان اطراف کاشته‌ی و دیگری محافظت فلز در برابر خوردگی در محیط بدن و محافظت بافت در برابر محصولات خوردگی [15 و 16]. پژوهش‌های اخیر موفقیت پوشش‌های کامپوزیتی بر روی کاشته‌های فلزی را نشان داده است [18، 24-26].

نتایج این پژوهش نیز نشان داد که پوشش شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا ضمن بهبود خواص مکانیکی اثری مطلوب بر مقاومت خوردگی زیر لایه فلزی داشت و چگالی جریان خوردگی زیر لایه فولادی زنگ‌نزن 316 ال را کاهش داد. این امر به معنای افزایش مقاومت خوردگی کاشته‌ی و در پی آن کاهش آزاد شدن یون‌های فلزات و اثرات مخرب آن‌ها بر بافت‌های بدن انسان و افزایش زیست‌سازگاری است. فولاد زنگ نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا، می‌تواند زیست‌سازگاری بیشتری نسبت به زیر لایه بدون پوشش داشته باشد.

### نتیجه‌گیری

پوشش شیشه زیست‌فعال- زیرکونیا با روش سل- ژل روی فولاد زنگ‌نزن 316 ال اعمال شد و یک پوشش

- 5- A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, J. Faure and S. Rajeswari, "Electrochemical and Structural Characterisation of Zirconia Reinforced Hydroxyapatite Bioceramic Sol-Gel Coatings on Surgical Grade 316L SS for Biomedical Applications", *Ceramics International*, vol. 33, pp. 605-614, 2007.
- 6- Y. Xie, X. Liu, Ch. Ding, and P.K. Chu, "Bioconductivity and mechanical properties of plasma-sprayed dicalcium silicate/zirconia composite coating" *Materials Science and Engineering*, vol. 25, pp. 509-515, 2005.
- 7- S. Salehi, and M.H. Fathi "Fabrication and characterization of sol-gel derived hydroxyapatite-zirconia composite nanopowders with various yttria contents" *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 1659-1667, 2010.

- 8- T. Kasuga, M. Yoshida, T. Uno and K. Nakajima "Preparation of zirconia-toughened bioactive glass-ceramics", Vo. 23, pp. 2255-2258, 1988.
- 9- T. Kasuga and K. Nakajima "Newly Developed Bioactive Glass-Ceramic Composite Toughened by Tetragonal Zirconia" *Clinical Materials*, Vol. 4, pp 285-294, 1989.
- 10- E. Verne, R. Defilippi, G. Carl, C. Vitale Brovarone, and P. Appendino, "Viscous flow sintering of bioactive glass-ceramic composites toughened by zirconia particles", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 675-683, 2003.
- 11- S. Radice, P. Kern, G. Buerki, J. Michler, and M. Textor "Electrophoretic deposition of zirconia-Bioglass composite coatings for biomedical implants" *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 82, pp. 436-444, 2003.
- 12- م. مختاری مهر، م.ح. شریعت و م. پاک شیر، " بررسی خاصیت فتوکاتالیستی لایه نازک V doped TiO<sub>2</sub> تهیه شده با روش سل-ژل "مجله مواد نوین، جلد 2، شماره 3، ص 21-25، بهار 1391.
- 13- ا. نکوبین، ا. انصاری پور جرم افشاری و هومن چوبلیان، " ساخت حسگر گاز CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> با استفاده از لایه نازک اکسید روی سنتز شده به روش سل-ژل "مجله مواد نوین، جلد 2، شماره 4، ص 59-66، تابستان 1391.
- 14- L.L. Hench and J. Wilson, "An Introduction to Bioceramics", World Scientific Publishing Co., 1993.
- 15- P. Galliano, J. José, D. Damborenea, M. Jesús Pascual and A. Durán "Sol-Gel Coatings on 316L Steel for Clinical Applications" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 13, pp. 723-727, 1998.
- 16- Available from: URL: <http://www.us-nano.com>
- 17- M.H. Fathi, and A. Doostmohammadi, "Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant", *Journal of materials processing technology*, Vol. 209, pp. 1385-1391, 2009.
- 18- M.M. Sebdani, and M.H. Fathi "Novel hydroxyapatite – forsterite–bioglassnanocomposite coatings with improved mechanical properties" *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 2273-2276, 2011.
- 19- M. Simões, B.G. d'Almeida, L. Assis, and A. Avaca, "Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels" Vol 273, pp. 159-163, 2000.
- 20- M. Menning, C. Schelle, A. Duran, J.J. Damborenea, M. Guglielmi and G. Brusatin "Investigation of Glass-Like Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Stainless Steel Against Liquid and Gaseous Attack" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol 13, pp. 717-722, 1998.
- 21- M. Fallet, H. Mahdjub, and B. Gautier, "Electrochemical behavior of ceramic sol-gel coating on mild steel", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 294, pp. 527-533, 2001.
- 22- D.C.L. Vasconcelos, J.A.N. Carvalho, M. Mantel, and W.L. Vasconcelos, "Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 273, pp. 135-139, 2000.
- 23- L.L. Hench, R.J. Jones, and P. Sepulveda, "Bioactive Materials for Tissue Engineering Scaffolds", *Biomedical Materials Research*, Vol. 28, pp. 685-695, 2000.
- 24- M.H. Fathi, and F. Azam "Novel hydroxyapatite-tantalum surface coating for metallic dental implant" *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 1238-1241, 2007.
- 25- M.H. Fathi, E. Mohammadi Zahrani, and A. Zomorodian "Novel fluorapatite/niobium composite coating for metallic human body implants" *Materials Letters*, Vol. 63, pp. 1195-1198, 2009.
- 26- M. Razavi, M.H. Fathi, and M. Meratian "Bio-corrosion behavior of magnesium-fluorapatite nanocomposite for biomedical applications" *Materials Letters*, Vol. 64, pp. 2487-2490, 2010.

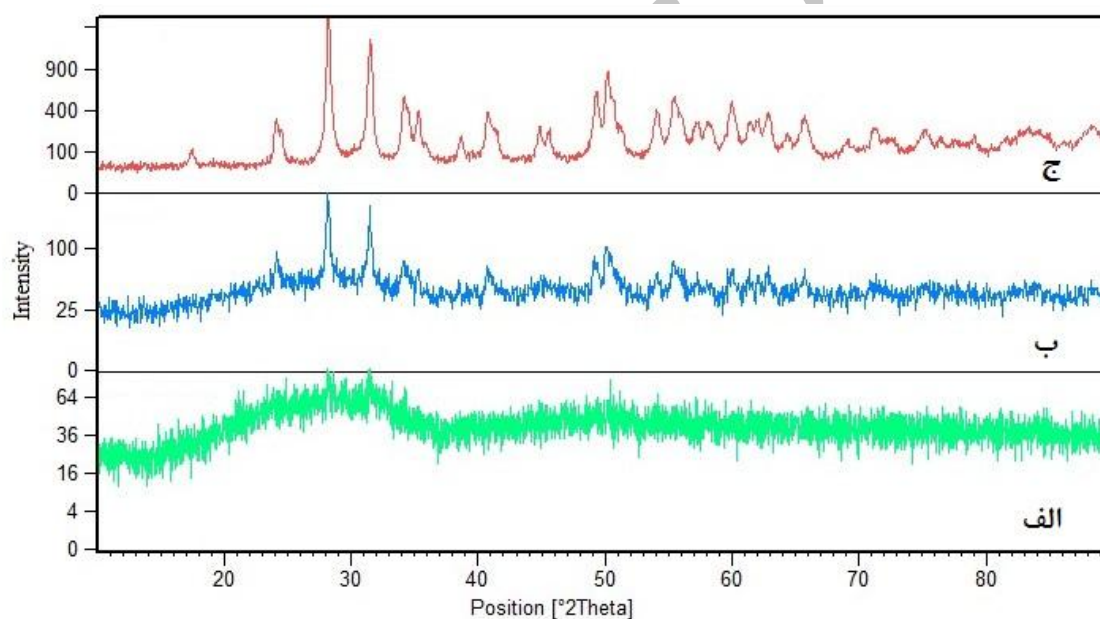
پیوست‌ها

جدول 1- مقادیر اجزای اصلی برای تهیه شیشه زیست‌فعال.

ماده اولیه	تترااتیل‌اورتوسیلیکات	تری‌اتیل‌فسفات	نیتрат کلسیم	اتانول
مقدار	۵/۷ میلی‌لیتر	۰/۴۷ میلی‌لیتر	۲/۴۲ گرم	۸ میلی‌لیتر

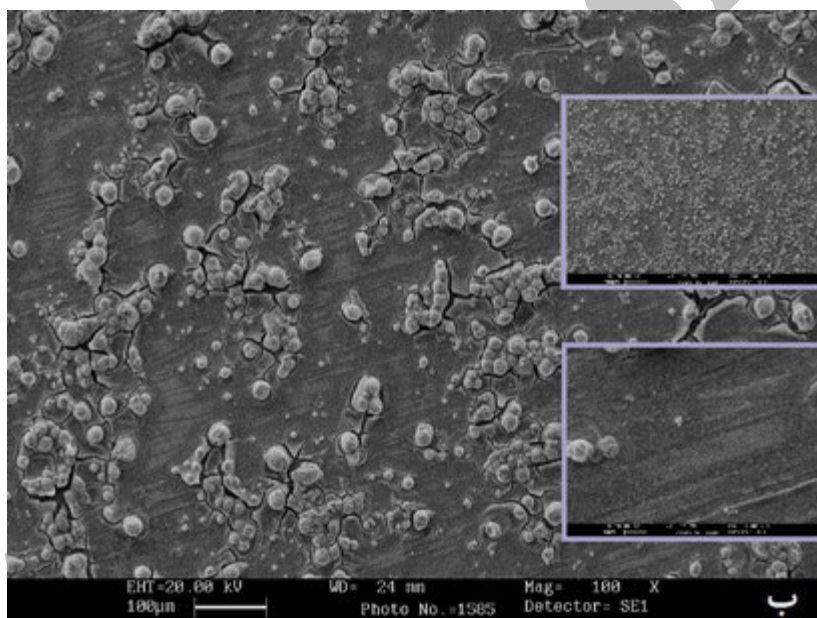
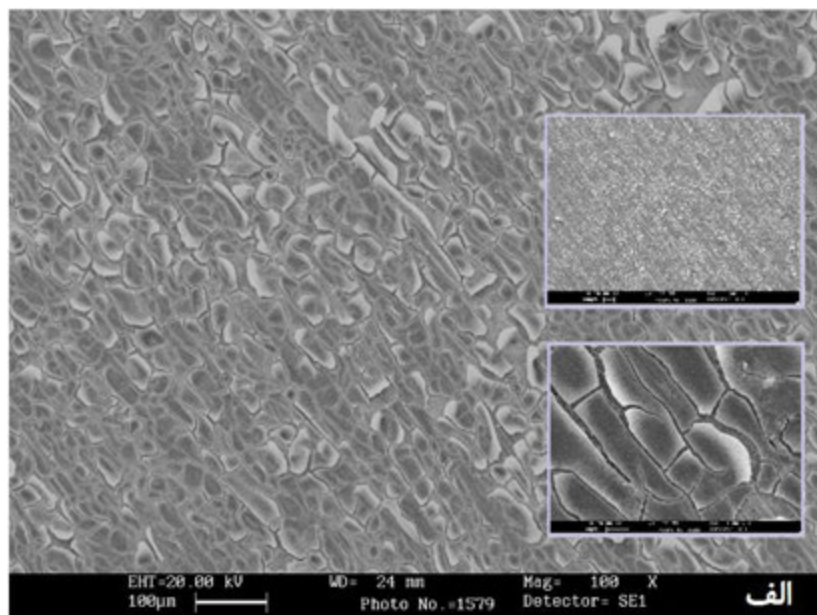
جدول 2- مشخصات نانو ذرات زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) [16].

ساختار کریستالی	اندازه نانو ذرات	سطح ویژه	درصد خلوص	چگالی ظاهری
منوکلینیک	۲۰-۴۰ nm	$>25 \text{ m}^2/\text{g}$	+۹۹	$1,1 \text{ g/cm}^3$

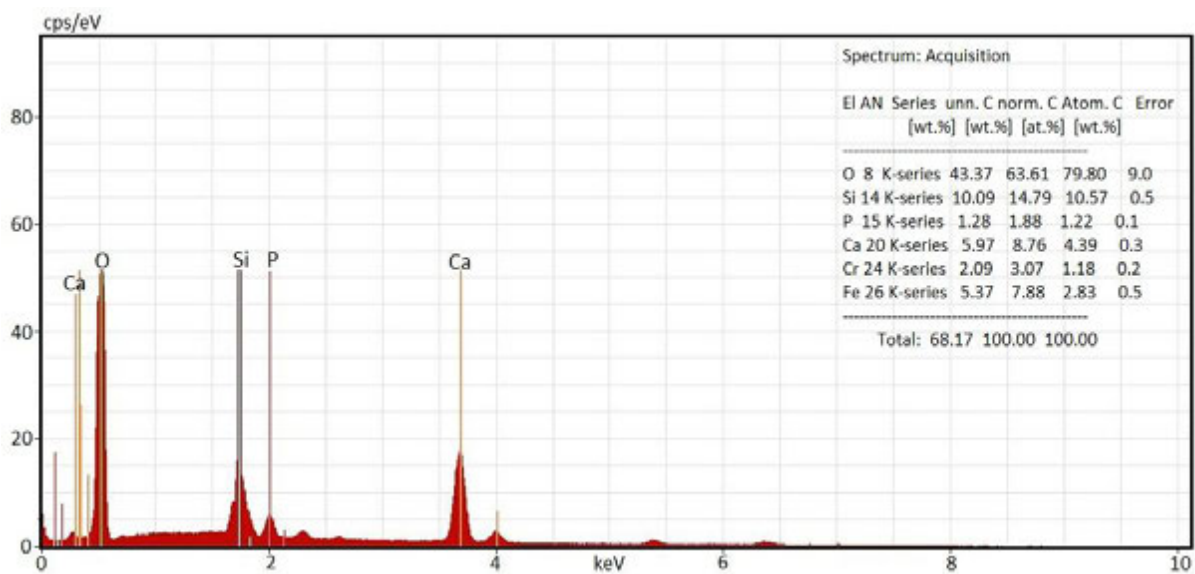


شکل 1- الگوهای پراش پرتو ایکس الف) شیشه زیست‌فعال، ب) شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا، ج) نانو ذرات زیرکونیا.

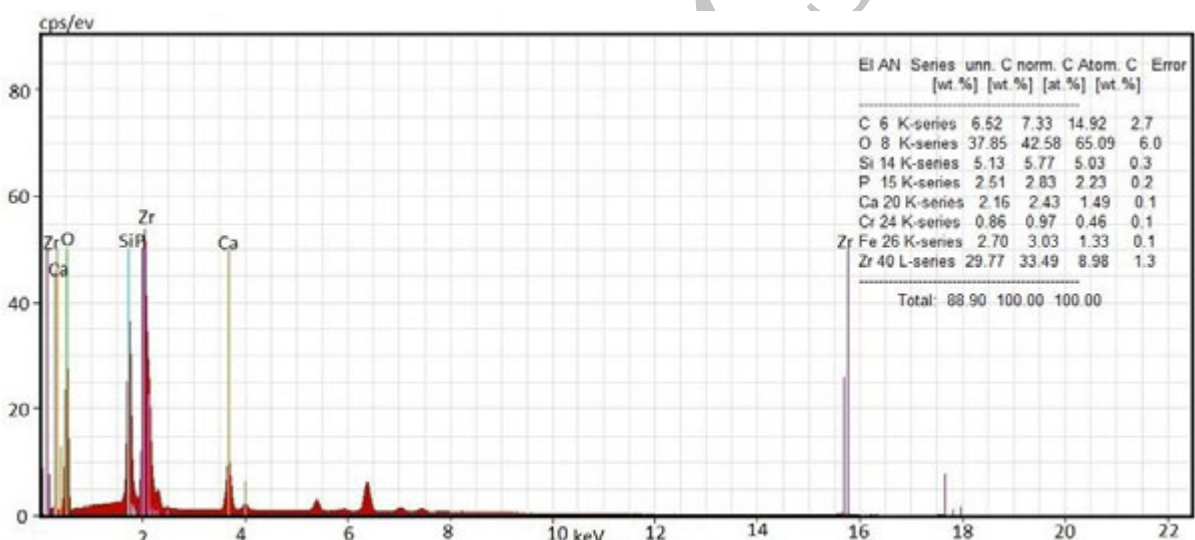




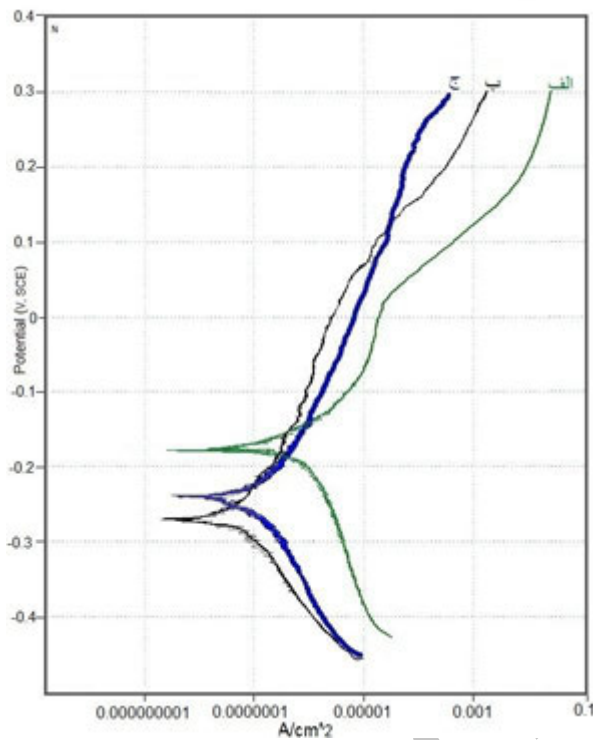
شکل 2- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش؛ الف) شیشه زیست فعال،  
ب) شیشه زیست فعال - زیرکونیا.



شکل 3- الگوی آنالیز عنصری با طیف سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس نمونه پوشش داده شده با شیشه زیست فعال.



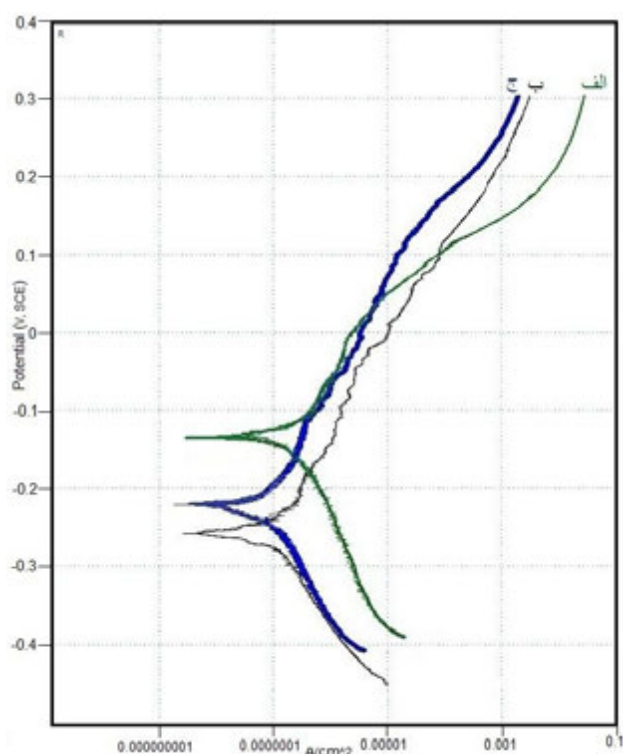
شکل 4- الگوی آنالیز عنصری با طیف سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس نمونه پوشش داده شده با شیشه زیست فعال - زیرکونیا.



شکل 5- نمودارهای خوردگی پلاریزاسون کاتدی و آنودی؛ الف) فولاد زنگ‌نزن 316 آل، ب) فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال، ج) فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا، در محلول نمک نرمال در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد.

جدول 3- مقادیر میانگین پتانسیل خوردگی و میانگین چگالی جریان خوردگی (انحراف معیار) در محلول نمک نرمال در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد.

پتانسیل خوردگی $E_{\text{corr}}$ (mV)	چگالی جریان خوردگی $I_{\text{corr}}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	نمونه مورد آزمایش
$-174 \pm 20$	265(16)	فولاد زنگ نزن 316 آل بدون پوشش
$-254 \pm 20$	85(7)	فولاد زنگ نزن 316 آل پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال
$-243 \pm 20$	117(6)	فولاد زنگ نزن 316 آل پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا



شکل 6- نمودارهای خوردگی پلاریزاسون کاتدی و آنودی؛ الف) فولاد زنگ‌نزن 316، ب) فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال، ج) فولاد زنگ‌نزن پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا، در محلول رینگر در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد.

جدول 4- مقادیر میانگین پتانسیل خوردگی و میانگین چگالی جریان خوردگی (انحراف معیار) در محلول رینگر در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد.

پتانسیل خوردگی $E_{\text{CORR}}$ (mV)	چگالی جریان خوردگی $I_{\text{CORR}}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	نمونه مورد آزمایش
$-195 \pm 20$	218(17)	فولاد زنگ نزن 316 ال بدون پوشش
$-251 \pm 20$	97(6)	فولاد زنگ نزن 316 ال پوشش داده شده با زیست‌فعال
$-211 \pm 20$	116(7)	فولاد زنگ نزن 316 ال پوشش داده شده با شیشه زیست‌فعال - زیرکونیا