

بررسی رفتار مکانیکی پوشش‌های ساده و نانوکامپوزیتی HA-TiO₂ و HA-TiO₂-CNT ایجاد شده به روش الکتروفور تیک

علیرضا تازی* و چنگیز دهقانیان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۵/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۷/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۰/۲۸

چکیده

در این پژوهش پوشش‌های نانوکامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت-اکسید تیتانیم (HA-TiO₂) و هیدروکسی‌آپاتیت-اکسید تیتانیم-نانولوله‌های کربنی (HA-TiO₂-CNT) توسط فرآیند الکتروفور تیک در ولتاژ ۲۰ ولت و زمان ۴ دقیقه بر روی زیرلایه‌ای از جنس فولاد زنگ نزن 316L ایجاد شد. به منظور ساخت سوسپانسیون پایدار از ایزوپروپانل به عنوان حلال و از تری اتانول آمین به عنوان پراکنده‌ساز استفاده شد. ریزساختار و توزیع نانوذرات تقویت کننده به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و نگاشت عنصری عناصر مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی نقش نانولوله‌های کربنی و نانوذرات اکسید تیتانیم در میزان سختی و مدول الاستیک پوشش‌های نانوکامپوزیتی فوق، سختی و مدول الاستیک به دست آمده از منحنی نانوسختی پوشش‌های H، H30T1C و H30T5C با یکدیگر مقایسه شدند. جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در مورفولوژی، توپوگرافی و زبری سطح پوشش‌های ایجاد شده، ریزساختار، توپوگرافی و زبری سطح پوشش‌های فوق به ترتیب توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: الکتروفور تیک، نانوکامپوزیت، هیدروکسی‌آپاتیت، اکسید تیتانیم، نانولوله‌های کربنی، رفتار مکانیکی.

۱- مقدمه

کلی تخلخل‌ها می‌باشد [۱]. هیدروکسی‌آپاتیت پر کاربردترین کلسیم فسفات در حوزه مواد زیستی می‌باشد [۲]. از جمله مهمترین ویژگی‌های هیدروکسی‌آپاتیت به عنوان یک ماده زیست‌فعال، زیست‌سازگاری بالای این ماده می‌باشد. به نظر می‌رسد که

رفتار مکانیکی سرامیک‌های کلسیم فسفات، تاثیر زیادی بر روی کاربرد آنها به عنوان کاشتنی دارد. استحکام کششی و فشاری و مقاومت خستگی این سرامیک‌ها وابسته به حجم

* عهده‌دار مکاتبات: علیرضا تازی

نشانی: تهران، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۱-۶۱۱۲۸۰۴، دورنگار: ۰۲۱-۶۶۴۶۱۰۲۴، پست الکترونیکی: alitari@ut.ac.ir

برخوردار می‌باشند. استحکام بسیار بالای نانولوله‌های کربنی در کنار خواص منحصر به فرد دیگر آن‌ها، این مواد را در زمره بهترین مواد استحکام بخش برای کامپوزیت کردن پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت و شیشه‌های زیست‌فعال تبدیل کرده است. به تازگی مشخص گردیده است که نانولوله‌های کربنی، یک سطح با توپوگرافی مناسب برای چسبندگی سلول‌ها و رشد آن‌ها فراهم می‌کنند. نانولوله‌های کربنی در ترکیب با هیدروکسی‌آپاتیت و شیشه‌های زیست‌فعال، رشد کریستال‌های نانوساختار کلسیم فسفات شبیه استخوان را پس از قرارگیری در محلول شبیه‌سازی شده بدن ترغیب می‌کنند [۳]. کواک و همکارانش نشان دادند افزودن نانولوله‌های کربنی باعث افزایش چشمگیری در خواص مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت- نانولوله‌های کربنی شده‌اند در حالیکه در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش تاثیر زیادی نگذاشته‌اند [۸]. بوکاجینی و همکارانش در پژوهشی که در سال ۲۰۱۰ انجام دادند به بررسی سرامیک‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی ایجاد شده به روش الکتروفورسیک پرداختند [۳]. در این پژوهش مشاهده شد نانولوله‌های کربنی باعث افزایش استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه و بالابردن چقرمگی شکست پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت توسط مکانیزم‌های جلوگیری از گسستن پیوند بین ذرات و پل زدن در ترک‌ها می‌شوند. نتایج گزارش شده همچنین بیانگر این موضوع بودند که افزایش محتوای نانولوله‌های کربنی استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه را افزایش داده است [۳]. چن و همکارانش پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت-نانولوله‌های کربنی را به روش آلیاژ سازی سطحی توسط لیزر سنتز کرده و مشاهده نمودند کامپوزیت نمودن پوشش هیدروکسی‌آپاتیت توسط نانولوله‌های کربنی چند دیواره باعث افزایش چشمگیری در خواص مکانیکی این پوشش‌ها و همچنین بالا رفتن زیست‌سازگاری پوشش گردیده است [۹]. هان و همکارانش در پژوهشی دیگر پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت-نانولوله‌های کربنی را به روش aerosol تولید کرده و رفتار مکانیکی و بیولوژیکی آن‌را مورد بررسی قرار دادند. این گروه از محققین در بررسی رفتار مکانیکی این پوشش‌ها متوجه

هیدروکسی‌آپاتیت پیوندهای شیمیایی مستقیم با بافت سخت ایجاد می‌کند [۲]. پوشش هیدروکسی‌آپاتیت به تنهایی خواص مکانیکی بسیار ضعیفی داشته و به همین دلیل استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت به منظور بهبود رفتار مکانیکی این پوشش به شدت افزایش پیدا کرده است. با وجود این‌که پوشش هیدروکسی‌آپاتیت رشد استخوان بر روی سطح خود را تشویق می‌کند ولی به دلیل خواص مکانیکی بسیار ضعیف، کاربرد آن‌ها در بسیاری از کاربردهای پزشکی همچون ایمپلنت‌های تحت بار محدود شده است [۳].

اکسید تیتانیم رفتار بیولوژیکی مطلوب و مقاومت به خوردگی بالایی داشته و در مقایسه با سایر فازهای دوم تقویت کننده که در ساخت پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت استفاده می‌شود، اکسید تیتانیم اساسا این قابلیت را دارد که علاوه بر بالا بردن خواص بیولوژیکی و مقاومت به خوردگی سبب افزایش خواص مکانیکی پوشش گردد. مکانیزم استحکام‌بخشی اکسید تیتانیم در پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂ به میزان کمی مورد مطالعه قرار گرفته است. یکی از مکانیزم‌های ممکن، کاهش عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه می‌باشد [۴]. مکانیزم پیشنهاد شده دیگر، افزایش استحکام پوشش ناشی از میل ترکیبی شیمیایی بالای تیتانیم با هیدروکسی‌آپاتیت و زیرلایه می‌باشد که از طریق ایجاد پیوند باعث افزایش استحکام می‌شود [۵].

تولید پوشش‌های کامپوزیتی HA-TiO₂ توسط محققین مختلف و با استفاده از روش‌های پوشش‌دهی مختلفی صورت گرفته است. لی و همکارانش مشاهده کردند کامپوزیت کردن پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت توسط اکسید تیتانیم باعث افزایش در مدول یانگ، چقرمگی شکست و استحکام برشی این پوشش‌ها شده است [۶]. کیم و همکارانش نیز متوجه شدند کامپوزیت کردن هیدروکسی‌آپاتیت با اکسید تیتانیم توسط فرآیند سل-ژل باعث کاهش ضخامت، افزایش استحکام چسبندگی و همچنین بهبود در زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت گردیده است [۷]. در پژوهش فوق مشخص شد پوشش‌های کامپوزیتی HA-TiO₂ از زبری بیشتری نسبت به پوشش ساده

نمونه‌ها توسط آب مقطر شسته و سپس خشک شدند. به منظور بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه از طریق باندهای مکانیکی و ناصافی سطح، نمونه‌های فوق به مدت یک ساعت در محلول اسیدسولفوریک (H_2SO_4) با غلظت حجمی ۱۵ درصد در دمای محیط غوطه‌ور شد [۱۵].

جدول ۱: ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن مورد استفاده به عنوان زیرلایه.

عناصر تشکل دهنده	Cr	Ni	Mo	Mn	P	C	S	Si
درصد وزنی (%)	۱۷	۱۳	۲/۵	۱/۴	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۶

جهت تهیه سوسپانسیون از ایزوپروپانل مرک ($۹۹/۸\%$) به عنوان حلال و از تری‌اتانول‌آمین مرک به عنوان پراکنده‌ساز استفاده شد [۱۵، ۱۶]. برای ساخت سوسپانسیون‌های مورد نیاز در این تحقیق، همچنین از پودر هیدروکسی‌آپاتیت ساخت شرکت مرک، نانوذرات اکسید تیتانیوم ساخت شرکت دگوسا و نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNT) ساخت شرکت تایمزنانو با متوسط طول ۳۰ میکرومتر و متوسط قطر ۲۳ نانومتر استفاده شد. به سوسپانسیون‌هایی که ذرات در آن از بار الکتریکی سطحی مناسب برخوردار باشند و کمترین میزان آگلومره شدن را داشته باشند، سوسپانسیون پایدار گفته می‌شود. در فرآیند الکتروفوریتیک تهیه سوسپانسیون پایدار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همانطور که اشاره شد در این پژوهش از تری‌اتانول‌آمین (TEA) به عنوان پراکنده‌ساز برای ساخت سوسپانسیون استفاده شد. تری‌اتانول‌آمین با ایجاد بار مثبت بر روی سطح ذرات هیدروکسی‌آپاتیت و اکسید تیتانیوم علاوه بر افزایش پایداری سوسپانسیون، حرکت ذرات به سمت کاتد و رسوب بر روی سطح آن را در فرآیند الکتروفوریتیک ممکن می‌سازد [۱۵، ۱۶].

جهت تهیه سوسپانسیون‌های حاوی نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNT)، ابتدا نانولوله‌های کربنی چند جداره‌ی مورد استفاده به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد تحت فرآیند اسیدکاری در التراسونیک

شدند که افزودن ۱ و ۳ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی به پوشش هیدروکسی‌آپاتیت باعث بالارفتن سختی، مدول الاستیک و استحکام چسبندگی این پوشش‌ها شده است [۱۰]. در تحقیقی که توسط کایا صورت گرفت، مشخص شد افزودن ۱ و ۲ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی باعث افزایش چشمگیری در مدول الاستیک، سختی و استحکام برشی این پوشش‌ها گردیده است [۱۱]. در پژوهشی دیگر که توسط بالانی و همکارانش صورت گرفت، پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت - نانولوله‌های کربنی به روش پاشش پلاسمایی ایجاد و رفتار بیولوژیکی آن مورد بررسی قرار گرفت [۱۲]. در این پژوهش مشخص شد پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-CNT به ترتیب ۵۶ درصد افزایش در چقرمگی شکست، ۲۷ درصد افزایش در میزان بلورینگی و بهبود در رفتار بیولوژیکی را نسبت به پوشش‌های ساده هیدروکسی‌آپاتیت نشان داده‌اند. در این پژوهش مشخص شد نانولوله‌های کربنی در پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-CNT به عنوان جوانه زا عمل کرده و باعث افزایش در میزان بلورینگی پوشش نانوکامپوزیتی فوق شده که این موضوع در کارهای دیگران نیز به اثبات رسیده است [۱۲-۱۴]. در این تحقیق برای اولین بار پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂ و HA-TiO₂-CNT به روش الکتروفوریتیک بر روی فولاد زنگ نزن 316L ایجاد شده و رفتار مکانیکی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- فعالیت‌های تجربی

زیرلایه‌های فولادی زنگ نزن 316L در قطعاتی به ابعاد $30\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ برش زده شدند و سپس نمونه‌ها به ترتیب توسط کاغذهای سمباده کاربید سیلیسیمی با شماره ۲۲۰، ۴۰۰، ۳۲۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ مورد عملیات سمباده زنی قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی زیرلایه توسط آنالیز کوانتومتری مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آن مطابق جدول ۱ بیان شد.

به منظور عملیات چربی‌گیری، نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک در معرض امواج التراسونیک قرار داده شدند. دستگاه التراسونیک مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت Parsonic مدل ۲۶۰۰S و دارای توانی معادل با ۵۰ وات می‌باشد. پس از فرآیند چربی‌گیری

[۱۸]. در اثر رسوبات تشکیل شده، دمای تجزیه هیدروکسی آپاتیت کاهش یافته و اثر کاتالیستی این رسوبات باعث می‌شود تا در دماهای کمتر، هیدروکسی آپاتیت به سایر سرامیک‌های کلسیم فسفات نظیر تری کلسیم فسفات تجزیه شود که از زیست سازگاری کمتری برخوردار می‌باشند. لذا دمای عملیات حرارتی برابر با 500°C انتخاب شد. لازم به توضیح است در پژوهش حاضر به منظور تسهیل در مقایسه رفتار فیزیکی، مکانیکی، الکتروشیمیایی و بیولوژیکی پوشش‌های ایجاد شده، این پوشش‌ها مطابق با جدول ۲ نام‌گذاری شدند.

جدول ۲: نام‌گذاری نمونه‌های سنتز و بررسی شده در این پژوهش.

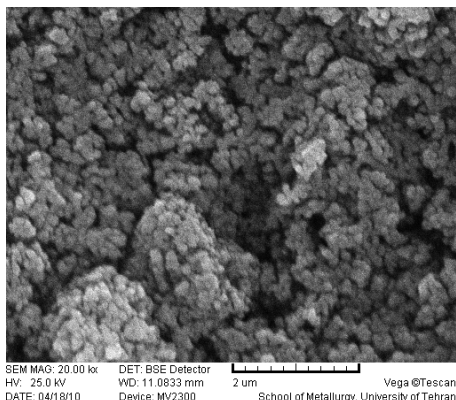
کد نمونه	نوع پوشش
H	HA
H30T	HA-30%wt. TiO ₂
H30T1C	HA-30%wt. TiO ₂ -1%wt. CNT
H30T5C	HA-30%wt. TiO ₂ -5%wt. CNT

به منظور بررسی نقش نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی در تغییر ریزساختار و مورفولوژی پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂-CNT و HA-TiO₂ بررسی چگونگی توزیع نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی، ریز ساختار این پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه توزیع عناصر مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش به منظور بررسی ریزساختار پوشش‌های ایجاد شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan MV2300 و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل Hitachi S4160 استفاده شد.

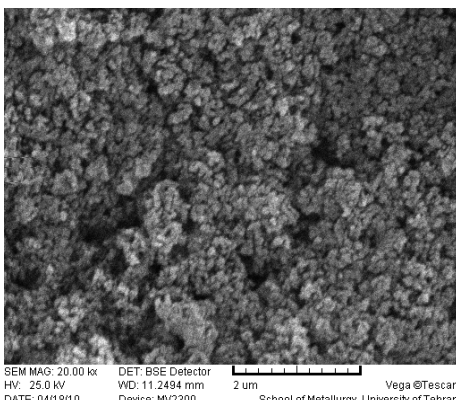
جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در توپوگرافی و زبری سطح پوشش نانوکامپوزیتی، توپوگرافی و زبری سطح پوشش نانوکامپوزیتی HA-TiO₂-CNT با پوشش ساده HA مقایسه شد. در این پژوهش بررسی توپوگرافی و زبری سطح توسط دستگاه میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Auto Probe CP ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. جهت بررسی نقش نانولوله‌های کربنی و نانوذرات اکسید تیتانیم در میزان سختی و مدول الاستیک پوشش‌های نانوکامپوزیتی، منحنی نانوسختی پوشش‌های H30T1C، H

قرار گرفتند. فرآیند اسیدکاری در حضور ترکیبی از اسید سولفوریک ۷۵ درصد و اسید نیتریک ۶۵ درصد به نسبت حجمی ۳ به ۱ صورت گرفت. نانولوله‌های کربنی که بر روی سطحشان گروه‌های کربوکسیلیک (COOH) با بار منفی قرار گرفته، در آب مقطر رقیق شده و سپس فیلتر می‌شوند. برای ساخت سوسپانسیون‌های پایدار حاوی پودرهای هیدروکسی آپاتیت، هیدروکسی آپاتیت-اکسید تیتانیم و هیدروکسی آپاتیت-اکسید تیتانیم-نانولوله‌های کربنی به ترتیب از غلظت‌های ۱۲، ۱۴ و ۱۶ میلی‌لیتر بر لیتر (ml/l) از پراکنده‌ساز تری اتانول آمین استفاده شد.

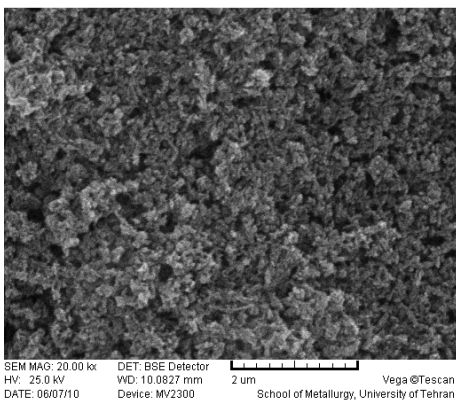
به منظور فرآیند پوشش‌دهی الکتروفور تیک از یک سل دو الکترودی استفاده شد. با توجه به بار مثبت ایجاد شده بر روی سطح نانوذرات اکسید تیتانیم و هیدروکسی آپاتیت توسط پراکنده ساز تری اتانول آمین، فرآیند از نوع الکتروفور تیک کاتدی بوده و رسوب‌گذاری بر روی سطح کاتد انجام می‌شود. نمونه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ L به عنوان کاتد سل قرار گرفت. در این پژوهش آند نیز از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L انتخاب شد و فاصله بین آند و کاتد برابر با ۱/۵ cm در نظر گرفته شد. فرآیند رسوب‌گذاری الکتروفور تیک در ولتاژ ثابت ۲۰ ولت و زمان ۴ دقیقه انجام گرفت. پس از انجام فرآیند الکتروفور تیک، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک شده و سپس در کوره تحت خلأ در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. سرعت گرم شدن برابر با 3°C درجه بر دقیقه انتخاب شد تا از ایجاد شوک حرارتی در پوشش‌های ایجاد شده جلوگیری شود. نمونه‌ها پس از انجام عملیات حرارتی، در کوره تحت خلأ تا دمای محیط خنک شدند. انجام عملیات حرارتی در خلأ 10^{-4} Torr به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه در طی عملیات حرارتی پوشش‌ها صورت گرفت. حضور لایه‌های اکسیدی بر روی سطح زیرلایه علاوه بر کاهش استحکام پوشش به زیرلایه باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش در محلول‌های فیزیولوژیک می‌شود [۱۷]. محدودیتی که در رابطه با دمای عملیات حرارتی وجود دارد، تغییر ساختار زیرلایه فولاد زنگ نزن در اثر حرارت می‌باشد. حساس شدن فولادهای زنگ نزن و رسوب کاربید کروم در مرزخانه‌ها در دمای ۴۲۵ تا ۸۷۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند اتفاق بیفتد



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوشش‌های

(الف) H، (ب) H30T و (ج) H30T5C

۳-۲- بررسی ترکیب شیمیایی پوشش

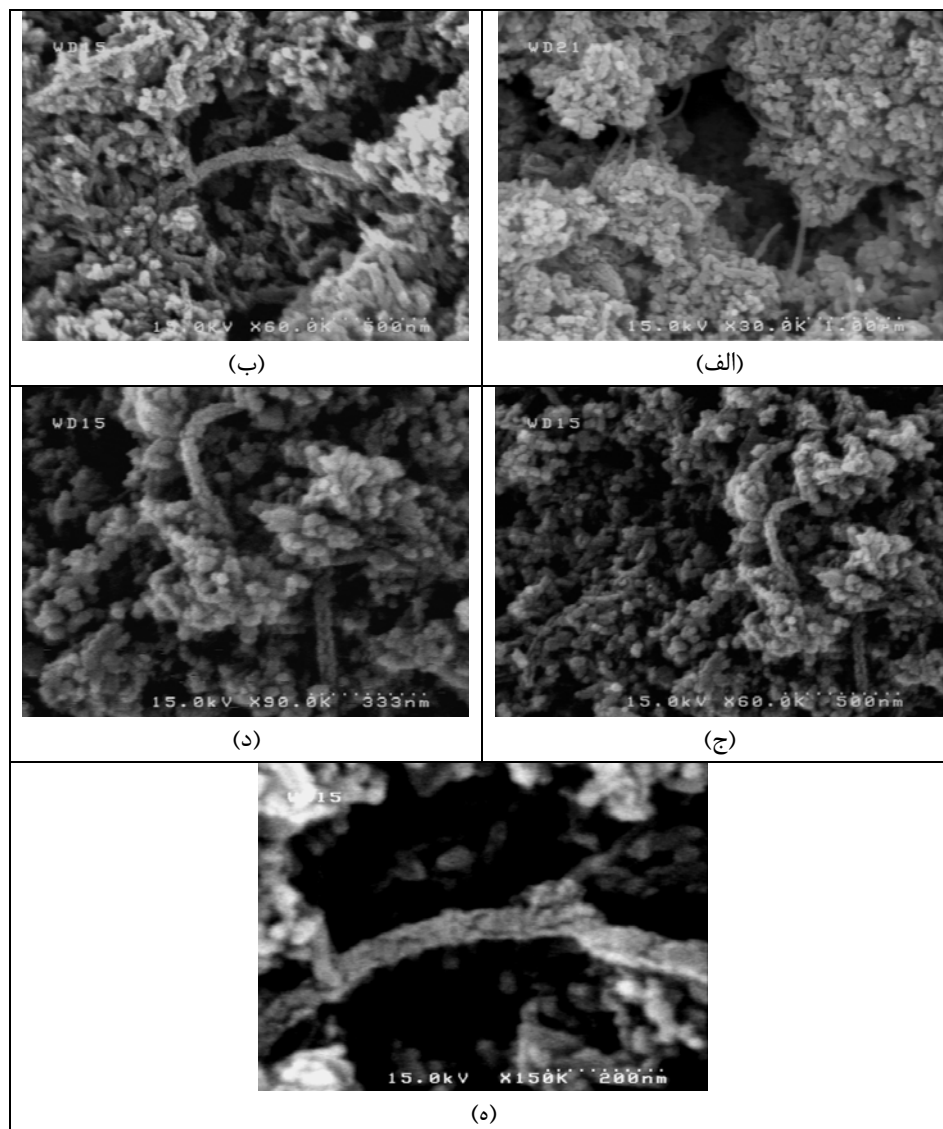
به منظور تعیین ترکیب شیمیایی پوشش‌های کامپوزیتی، از آنالیز تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد.

و H30T5C با یکدیگر مقایسه شده و سختی و مدول الاستیک پوشش‌های فوق که از نمودار نانوسختی این پوشش‌ها به دست آمد با یکدیگر مقایسه شدند. در این پژوهش از دستگاه نانوسختی سنجی مدل TriboScop و موجود در دستگاه AFM مدل NanoScopeIII ساخت شرکت Digital Instruments استفاده شد. فرورونده از جنس الماس و نوک آن از نوع هرم سه وجهی برکوویچ با زاویه رأس ۱۴۲/۳ درجه است که در پوشش‌های ضخیم‌تر از ۱۰۰ نانومتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور مقایسه نتایج نمونه‌های مختلف، نیروی فرورونده در همه تست‌ها حدوداً یکسان در نظر گرفته شد و حداکثر عمق نفوذ در حدود 200 nm بوده است. نانوسختی سنجی از ۵ نقطه مختلف نمونه بوده است که بیشترین و کمترین سختی حذف و میانگین ۳ سختی گزارش شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- میکروساختار پوشش‌های HA-TiO₂-CNT

شکل ۱ ریزساختار پوشش‌های H، H30T و H30T5C را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C و H30T ساختار ظریف‌تر و متراکم‌تری نسبت به پوشش H داشته است، که نانوذرات TiO₂ و CNTs با قفل کردن مرزخانه‌ها باعث جلوگیری از رشد دانه‌های HAp در حین فرآیند سینترینگ شده و باعث ظریف‌تر شدن ساختار شده است که در کارهای دیگران نیز این موضوع دیده شده است [۱۹]. به منظور بررسی بیشتر مکانیزم‌های استحکام بخشی CNTs، ریزساختار پوشش H30T5C در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که تصاویر SEM نمایانگر آن است CNTs توسط مکانیزم‌های پل زدن در ترک‌ها و جلوگیری از گسستن پیوند بین ذرات باعث کاهش میکروتُرک‌های موجود در ریزساختار پوشش و همچنین افزایش استحکام پیوندی بین آنها شده است که این امر موجب کاهش تخلخل‌های موجود در ریز ساختار و در نتیجه افزایش دانسیته پوشش شده است که مکانیزم‌های فوق در نتایج تحقیقات دیگر محققین نیز مشاهده شده است [۳،۸،۱۲،۲۰].



شکل ۲: پل زدن نانولوله‌های کربنی در ریزساختار پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C در بزرگنمایی‌های (الف) ۳۰۰۰۰، (ب) ۶۰۰۰۰، (ج) ۹۰۰۰۰، (د) ۱۵۰۰۰۰ و (ه) ۱۵۰۰۰۰ برابر.

میزان TiO_2 در پوشش به میزان کمی بالاتر از سوسپانسیون خواهد بود.

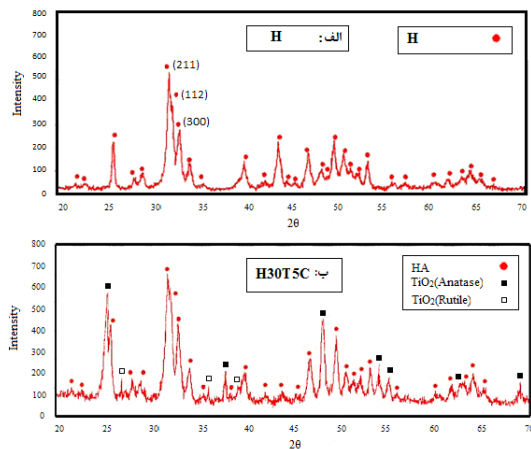
۳-۳- بررسی فازی ساختار پوشش

الگوی پراش پرتو ایکس پوشش H و H30T5C در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از پیک‌های XRD نشانگر حضور پیک‌های مربوط به صفحات کریستالی (۲۱۱)، (۱۱۲) و (۳۰۰) و تعدادی از پیک‌های دیگر فاز هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد. با توجه به اینکه پوشش از

با توجه به جدول ۳ ملاحظه می‌شود که میزان TiO_2 موجود در پوشش کامپوزیتی، تطابق خوبی با میزان TiO_2 موجود در سوسپانسیون مورد استفاده برای تولید آن پوشش از خود نشان می‌دهد.

علت تفاوت کم مشاهده شده در میزان TiO_2 موجود در پوشش در مقایسه با میزان TiO_2 موجود در سوسپانسیون احتمالاً ناشی از نسبت سطح به حجم بالاتر ذرات TiO_2 در مقایسه با ذرات HA می‌باشد. این مساله باعث سرعت بالاتر ذرات TiO_2 تحت میدان الکتریکی شده و در نتیجه

نسبتا صاف و هموار روی سطح تشکیل شده است. تصویر ۴-ب توپوگرافی سطح نمونه H30T5C را نشان می‌دهد.



شکل ۴: الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به پوشش‌های (الف) H و (ب) H30T5C.

همانطور که مشخص است، پستی و بلندی‌های بیشتری نسبت به تصویر الف در این تصویر مشاهده می‌شود که با توجه به تصاویر AFM به دست آمده می‌توان زبرتر بودن سطح پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C را محتمل دانست. جدول ۳ زبری به دست آمده توسط نرم‌افزار دستگاه AFM را برای پوشش‌های فوق نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از مقایسه زبری سطح پوشش‌های ساده H و نانوکامپوزیتی H30T5C توسط دستگاه AFM نشان می‌دهد پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C از زبری بالاتری در مقایسه با پوشش ساده H برخوردار می‌باشد. نتایج به دست آمده از جدول ۳ را می‌توان به تاثیر نانولوله‌های کربنی و نانوذرات اکسید تیتانیم در افزایش میزان بلورینگی پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C مربوط ساخت به گونه‌ای که زبری کمتر پوشش H ساده می‌تواند مربوط به حضور میزان قابل توجهی از فاز آمورف در ساختار باشد در حالیکه پوشش نانوکامپوزیتی دارای درصد بالاتری ذرات کریستاله بوده که این ذرات با قرارگیری در کنار یکدیگر سطحی با زبری بیشتری را ایجاد کرده‌اند. در کنار نتایج به دست آمده از آنالیز AFM، ریزساختارهای مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در این پژوهش نیز ظرفیت بودن پوشش‌های نانوکامپوزیتی را در مقایسه با پوشش

روی سطح زیرلایه تراشیده شده و از پودر به منظور آزمون XRD استفاده شده است، لذا پیک‌های مربوط به زیرلایه فولاد زنگ نزن در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود.

جدول ۳: مقایسه میزان TiO_2 موجود در سوسپانسیون و پوشش.

کد نمونه	میزان TiO_2 در سوسپانسیون (%wt)	میزان TiO_2 در پوشش (%wt)
H30T5C	۳۰	۳۲

مقایسه پیک‌های به دست آمده با کارت‌های استاندارد JCPDS نشان می‌دهد که هیچ فاز کلسیم فسفات دیگری به غیر از HA در ساختار وجود ندارد. نتایج بدست آمده از پیک‌های XRD مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به فاز TiO_2 اکثراً مربوط به ساختار فاز آناتاز بوده و به میزان جزئی پیک‌های مربوط به فاز TiO_2 با ساختار روتایل مشاهده می‌شود. این امر را می‌توان به سهم بسیار کمتر فاز روتایل در مقایسه با فاز آناتاز در ساختار نانوپودر TiO_2 مورد استفاده در این پژوهش (۷۵٪ آناتاز و ۲۵٪ روتایل) و عدم دقت دستگاه XRD برای مشاهده فازهایی با مقادیر کمتر از ۵٪ مربوط کرد.

همچنین مشاهده شد که هیچ‌گونه پیکی مربوط به حضور نانولوله‌های کربنی در ساختار پوشش فوق، مشاهده نمی‌شود که نتایج فوق را می‌توان به مشارکت بسیار پایین این ذرات در ساختار پوشش نانوکامپوزیتی مربوط کرد.

۳-۴- بررسی توپوگرافی و زبری سطح پوشش‌های ساده و نانوکامپوزیتی

در این پژوهش به منظور بررسی توپوگرافی سطحی پوشش‌های ایجاد شده در فرآیند الکتروفور تیک از تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) استفاده شد که در شکل ۵ توپوگرافی سطح پوشش‌های H و H30T5C با یکدیگر مقایسه شده است. تصویر ۴-الف مربوط به پوشش ساده H بوده که پستی و بلندی‌های زیادی را در توپوگرافی پوشش نشان نمی‌دهد و به نظر می‌رسد سطحی

در داخل پستی و بلندی‌های موجود در پوشش رشد کرده و در نتیجه از استحکام بالاتری در مقایسه با رشد بر روی سطح نرم‌تر برخوردار است.

جدول ۳: زبری میانگین به دست آمده توسط آنالیز AFM برای پوشش‌های H و H30T5C.

زبری سطح (nm)	کد نمونه
۱۵۴	H
۱۹۶	H30T5C

۳-۵- بررسی نحوه توزیع ذرات TiO_2 در پوشش نانوکامپوزیتی

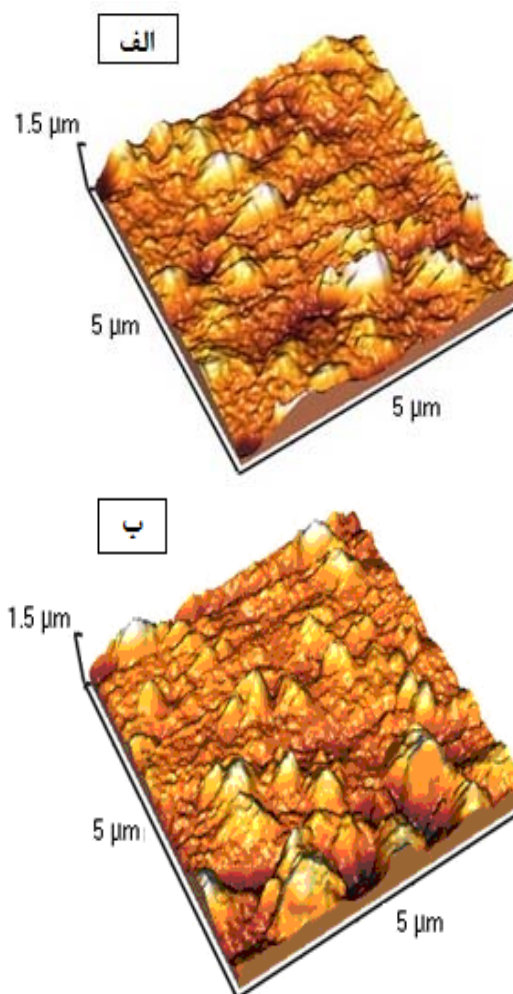
نقشه توزیع ذرات TiO_2 در سطح پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C در شکل ۶ آورده شده است. در تصاویر، زمینه با رنگ سیاه و تیتانیم به صورت رنگی نشان داده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C توزیع نسبتاً مناسبی از ذرات TiO_2 در زمینه HA وجود دارد.

توزیع غیریکنواخت ذرات TiO_2 در ساختار می‌تواند منجر به ناهمگنی ساختار گردد که این موضوع می‌تواند خواص ساختار نظیر استحکام و چسبندگی پوشش را تحت تأثیر قرار دهد. لذا توزیع یکنواخت ذرات فاز استحکام دهنده TiO_2 در فاز زمینه HA یک امر ضروری است.

۳-۶- بررسی سختی و مدول الاستیک پوشش‌ها

شکل ۷ منحنی‌های نیروی فرورونده بر حسب جابجایی فرورونده در پوشش، که حاصل آزمایش نانوسختی سنجی است، رسم شده است (برای هر نمونه، منحنی که به میانگین سختی نزدیکتر بوده رسم شده است). منحنی‌ها نشان می‌دهند که نیروی فرورونده برای آزمایش سختی پوشش‌ها تقریباً یکسان است. علاوه بر این، فرورونده حداکثر تا عمق ۲۸۰ نانومتری از سطح پوشش نفوذ کرده است. در نتیجه می‌توان مطمئن بود سختی اندازه‌گیری شده، مربوط به لایه سطحی است. این امر به‌خصوص در پوشش‌هایی که لایه هیدروکسی‌آپاتیت روی سطح تشکیل شده است، حائز اهمیت است.

ساده هیدروکسی‌آپاتیت نشان می‌دهد که می‌توان این نتایج را به مکانیزم عمل نانولوله‌های کربنی و اکسید تیتانیم به عنوان جوانه‌زا و جلوگیری کننده از رشد دانه‌های هیدروکسی‌آپاتیت مربوط ساخت که در کارهای دیگران نیز مشاهده می‌شود [۱۴-۱۲، ۵، ۷].

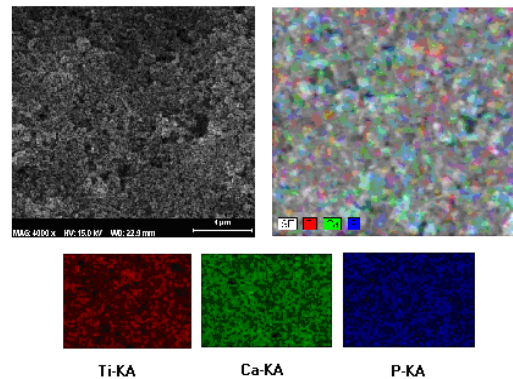


شکل ۵: تصویر سه بعدی AFM از سطح پوشش‌های (الف) H و (ب) H30T5C.

نتایج به دست آمده از ریزساختار و توپوگرافی سطحی پوشش‌های نانوکامپوزیتی فوق بسیار مطلوب بوده به گونه‌ای که کاشت‌نی‌های با ساختار ظریف‌تر همراه با سطحی زبرتر باعث تماس بیشتری بین کاشت‌نی و محیط اطرافش در بدن شده و باعث بهبود در خواص زیست‌فعالی کاشت‌نی می‌شود [۲۱]. به عبارت دیگر بافت

را می‌توان با توجه به ریزساختارهای مشاهده شده از پوشش‌های فوق و مکانیزم‌های استحکام بخشی ممکن به خوبی توجیه نمود. در این پژوهش مکانیزم‌های استحکام بخشی پوشش‌های نانوکامپوزیتی فوق به صورت زیر بیان شده است که در نتایج تحقیقات دیگر محققین نیز مشاهده می‌شود [۸، ۱۲-۶].

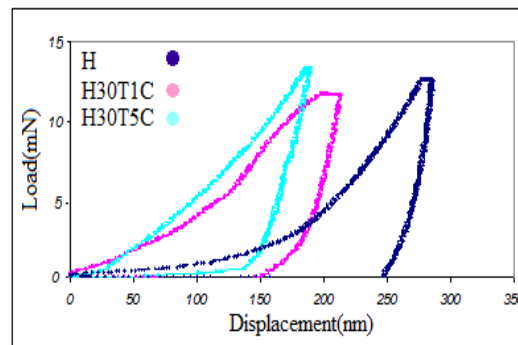
۱- توزیع بسیار مناسب نانولوله‌های کربنی با خواص مکانیکی منحصر به فرد و نانوذرات اکسید تیتانیم در ساختار پوشش‌های فوق که نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل‌های ۱ و ۲) و نقشه نگاشت عنصری عناصر (شکل ۴) به خوبی نمایانگر آن می‌باشد.



شکل ۶: نقشه توزیع عناصر تیتانیم، کلسیم و فسفر در پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C ایجاد شده در ولتاژ ۲۰ V و زمان ۴ min.

جدول ۴. میانگین سختی و مدول الاستیک به دست آمده توسط نانوسختی سنجی.

کد نمونه	H	H30T1C	H30T5C
سختی (MPa)	۶/۳۷	۱۰/۷۶	۱۶/۳۵
مدول الاستیک (GPa)	۱۵	۳۴	۶۳



شکل ۷: منحنی نانوسختی پوشش‌های H، H30T1C و H30T5C.

۲- به دلیل وجود نانولوله‌های کربنی در محدوده طولی میکرون و امکان پیوند قوی با تعداد بسیار زیادی از نانوذرات اکسید تیتانیم و هیدروکسی‌آپاتیت بر طبق مکانیزم‌های بیان شده و شماتیک فرآیند نشان داده شده در شکل ۳-۴، نانولوله‌های کربنی موجب بالابردن اندرکنش و استحکام پیوندی بین ذرات شده است و ساختاری به هم تنیده‌تر را ایجاد کرده‌اند (شکل ۲).

۳- نانولوله‌های کربنی منجر به کاهش در میزان میکروترک‌های موجود در ساختار توسط مکانیزم‌های پل زدن و جلوگیری از گسستن پیوند در ترک‌ها شده‌اند که تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به خوبی آنرا نشان می‌دهند (شکل‌های ۱ و ۲).

۴- عملکرد نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی به عنوان جوانه‌زا و همچنین مکانیزم آنها از طریق قفل کردن مرزخانه‌ها در جلوگیری از رشد دانه‌های هیدروکسی‌آپاتیت در حین فرآیند سینترینگ موجب ظرفیت‌تر شدن پوشش‌های نانوکامپوزیتی و بالا بردن میزان

منحنی رسم شده برای نمونه H30T5C نشان می‌دهد که با اعمال نیروی برابر، فرورونده نفوذ کمتری نسبت به دو منحنی دیگر در پوشش داشته و در نتیجه بیشترین سختی را داراست. به همین ترتیب، منحنی رسم شده برای نمونه H30T1C نمایانگر نفوذ کمتر فرورونده در این پوشش نسبت به پوشش نمونه H است، که سختی بیشتر پوشش نمونه H30T1C را نشان می‌دهد.

جدول ۴ سختی و مدول الاستیک میانگین به دست آمده توسط نانوسختی سنجی را برای پوشش‌های فوق نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از منحنی نانوسختی پوشش‌های H، H30T1C و H30T5C مشاهده می‌شود افزودن نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی باعث افزایش چشمگیری در خواص مکانیکی پوشش هیدروکسی‌آپاتیت همچون سختی و مدول الاستیک شده است که نتایج به دست آمده از منحنی فوق

۵- مشاهده شد ایجاد پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂-CNT از زبری بیشتری نسبت به پوشش‌های ساده HA برخوردار می‌باشند.

بلورینگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی فوق شده است، که موارد فوق نیز در بهبود رفتار مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی ایجاد شده نقش داشته‌اند.

مراجع

- [1] J. B. Park, J. D. Bronzino, "Biomaterials, Principles and Applications", CRC Press, 2002, 21-54.
- [2] C.F. Koch, S. Johnson, D. Kumar, M. Jelinek, D.B. Chrisey, A. Doraiswamy, C. Jin, R.J. Narayan, I.N. Mihailescu, *Material Science and Engineering C*, 27, 2007, 27, 484.
- [3] A.R. Boccaccini, J. Cho, T. Subhani, C. Kaya, F. Kayac, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2010, 1115.
- [4] Y.P. Lu, M.S. Li, S.T. Li, Z.G. Wang, R.F. Zhu, *Biomaterials*, 25, 2004, 4393.
- [5] K.H. Im, S.B. Lee, K.M. Kim, Y.K. Lee, *Surface and Coating Technology*, 202, 2007, 1135.
- [6] H. Li, K.A. Khor, P. Cheang, *Biomaterials*, 23, 2002, 85.
- [7] H.J. Ryu, K.H. Chung, S.I. Cha, S.H. Hong, *Journal of Materials Research*, 19, 2004, 3633.
- [8] C.T. Kwok, P.K. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, *Applied Surface Science*, 255, 2009, 6736.
- [9] Y. Chen, Y.Q. Zhang, T.H. Zhang, C.H. Gan, C.Y. Zheng, G. Yu, *Carbon*, 44, 2006, 37.
- [10] B.D. Hahn, J.M. Lee, D.S. Park, J.J. Choi, *Acta Biomaterialia*, 5, 2009, 3205.
- [11] C. Kaya, *Ceramics International*, 34, 2008, 1843.
- [12] A.K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, *Biomaterials*, 28, 2007, 618.
- [13] T. Akasaka, F. Watari, Y. Sato, K. Tohji, *Materials Science and Engineering C*, 26, 2006, 675.
- [14] B. Zhao, H. Hu, S.K. Mandal, R.C. Haddon, *Chem Mater*, 17, 2005, 3235.
- [15] S. Kannan, A. Balamurugan, S. Rajeswari, *Electrochimica Acta*, 49, 2004, 2395.
- [16] X.F. Xiao, R.F. Liu, *Materials Letters*, 60, 2006, 2627.
- [17] T.M. Sridhar, U.K. Mudali, M. Subbaiyan, *Corrosion Science*, 45, 2003, 2337.
- [18] ASM Handbook, Corrosion, 9th edition, 13, 1992.
- [19] X.F. Xiao, R.F. Liu, Y.Z. Zheng, *Surface & Coatings Technology*, 200, 2006, 4406.
- [20] W. Jareenboon, S. Pimanpang, S. Maensiri, E. Swatsitang, V. Amornkitbamrung, *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 2009, 840.
- [21] L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Gross, A. Kucuk, *J Biomed Mater Res.*, 58, 2001, 570.

۴- نتیجه‌گیری

۱- مشاهده شد پوشش‌های نانوکامپوزیتی، ساختاری بسیار ظریف‌تر را نسبت به پوشش‌های ساده از خود نشان می‌دهند. همچنین مشخص شد پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂-CNT نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂ ساختاری به هم تنیده‌تر و ظریف‌تر داشته که مشاهدات فوق را می‌توان به نقش نانوذرات اکسیدتیتانیم و نانولوله‌های کربنی در مرزدانه‌ها و قفل کردن آنها و در نتیجه جلوگیری از رشد دانه‌ها در حین فرآیند سینترینگ مربوط کرد.

۲- نانولوله‌های کربنی توسط مکانیزم‌های پل زدن در ترک‌ها و جلوگیری از گسستن پیوند باعث بهبود رفتار مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی فوق شده‌اند. همچنین مشاهده شد نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی توزیع بسیار مناسبی در ریزساختار پوشش داشته‌اند که این مطلب نیز در بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های نانوکامپوزیتی فوق بسیار موثر می‌باشد.

۳- افزودن نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولوله‌های کربنی در ریزساختار پوشش موجب افزایش بسیار زیادی در سختی و مدول الاستیک پوشش‌های نانوکامپوزیتی شده است.

۴- با افزایش مقدار CNTs از ۱ به ۵ % سختی و مدول الاستیک پوشش‌های فوق افزایش قابل توجهی یافته است.