

بد نتیت مواد ناوکاموزیت Nanocomposite Materials Research

Journal of

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

علیرضا تاری* و چنگیز دهقانیان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تهران

تاريخ ثبت اوليه: ١٣٨٩/٠٥/١٢، تاريخ دريافت نسخه اصلاح شده: ١٣٨٩/٠٧/١٨، تاريخ پذيرش قطعي: ١٣٨٩/١٠/٢٨

چکیدہ

در این پژوهش پوششهای نانوکامپوزیتی هیدروکسیآپاتیت-اکسید تیتانیم (HA-TiO₂) و هیدروکسیآپاتیت-اکسید تیتانیم- نانولولههای کربنی (HA-TiO₂-CNT) توسط فرآیند الکتروفورتیک در ولتاژ ۲۰ ولت و زمان ۴ دقیقه بر روی زیرلایهای از جنس فولاد زنگ نزن 1316 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 بهدست آمده از منحنی نانوسختی پوششهای H، 2011 و 250 الاستیک پوششهای شدند. جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در مورفولوژی، توپوگرافی و زبری سطح پوششهای H، 2011 و 350 با یکدیگر مقایسه شدند. جهت بررسی قوق، سختی و مدول الاستیک بهدست آمده از منحنی نانوسختی پوششهای H، 2011 و 350 با یکدیگر مقایسه شدند. جهت بررسی تقریرات ایجاد شده در مورفولوژی، توپوگرافی و زبری سطح پوششهای H، 2011 و 1300 با یکدیگر مقایسه مورد بررسی قرار گرفت.

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

۱– مقدمه

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

کلی تخلخالها میباشد [۱]. هیدروکسی آپاتیت پرکابردترین کلسیم فسفات در حوزه مواد زیستی میباشد [۲]. از جمله مهمترین ویژگیهای هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک ماده زیستفعال، زیستسازگاری بالای این ماده میباشد. به نظار میرسد که

نشانى: تھران، دانشگاە تھران، دانشكدە مھندسى مواد WWW.SID.ir

alitari@ut.ac.ir ، دورنگار: ۲۱-۶۶۴۶۱۰۲۴ ، پستالکترونیکی: ۲۱-۶۶۴۶۱۰۲۴ مالکترونیکی:

^{*} **عهدەدار مكاتبات:** عليرضا تارى

هیدروکسی آپاتیت پیوندهای شیمیایی مستقیم با بافت سخت ایجاد می کند [۲]. پوشش هیدروکسی آپاتیت به تنهایی خواص مکانیکی بسیار ضعیفی داشته و به همین دلیل استفاده از پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت به منظور بهبود رفتار مکانیکی این پوشش به شدت افزایش پیدا کرده است. با وجود این که پوشش هیدروکسی آپاتیت رشد استخوان بر روی سطح خود را تشویق می کند ولی بهدلیل 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 استحکام بخشی اکسید تیتانیم در پوشش های نانوکامپوزیتی HA-TiO2 به میزان کمی مورد مطالعه قرار گرفته است. یکی از مکانیزمهای ممکن، کاهش عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه می باشد [۴]. مکانیزم پیشنهاد شده دیگر، افزایش استحکام پوشش ناشی از میل ترکیبی شیمیایی بالای استحکام پوشش ناشی از میل ترکیبی شیمیایی بالای

ایجاد پیوند باعث افرایش استعکام می سود اسا. تولید پوششهای کامپوزیتی HA-TiO₂ توسط محققین مختلف و با استفاده از روشهای پوشش دهی مختلفی صورت گرفته است. لی و همکارانش مشاهده کردند کامپوزیت کردن پوششهای هیدروکسی آپاتیت توسط شکست و استحکام برشی این پوششها شده است [۶]. کیم و همکارانش نیز متوجه شدند کامپوزیت کردن میدروکسی آپاتیت با اکسید تیتانیم توسط فرآیند سل- ژل باعث کاهش ضخامت، افزایش استحکام چسبندگی و پوششهای هیدروکسی آپاتیت گردیده است [۷]. در مچنیین بهبود در زیست سازگاری و زیستفعالی پوشش فوق مشخص شد پوششهای کامپوزیتی

در کنار خواص منحصر به فرد دیگر آنها، این مواد را در زمره بهترين مواد استحكام بخش براى كامپوزيت كردن پوششهای هیدروکسیآپاتیت و شیشههای زیستفعال تبدیل کردہ است. به تازگی مشخص گردیدہ است که نانولولەھاىكرىنى، يک سطح با توپوگرافى مناسب براى چسبندگی سلولها و رشد آنها فراهم میکنند. نانولولههای کربنی در ترکیب با هیدروکسی آپاتیت و شیشههای زیستفعال، رشد کریستالهای نانوساختار کلسیم فسفات شبیه استخوان را پس از قرار گیری در محلول شبیهسازی شده بدن ترغیب می کنند [۳]. کواک و همكارانش نشان دادند افزودن نانولولههاىكربنى باعث افزایش چشهگیری در خواص مکانیکی پوششهای نانوكامپوزيتى هيدروكسيآپاتيت- نانولولههاى كربني شدهاند در حالیکه در بهبود مقاومت به خوردگی پوشش تاثیر زیادی نگذاشتهاند [۸]. بوکاچینی و همکارانش در پژوهشی که در سال ۲۰۱۰ انجام دادند به بررسی سرامیکهای تقویت شده با نانولولههای کربنی ایجاد شده به روش الکتروفورتیک پرداختند [۳]. در این پژوهش مشاهده شد نانولوله هاى كربنى باعث افزايش استحكام چسبندگی پوشش به زیرلایه و بالابردن چقرمگی شکست پوشـش.هـای هیدروکسـیآپاتیـت توسـط مکـانیزمهـای جلوگیری از گسستن پیوند بین ذرات و پل زدن در ترکها می شوند. 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 هیدروکسی آیاتیت-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]. هـان و همکـارانش در پژوهشـی دیگـر پوشـش نانوكـامپوزيتى هيدروكسـىآپاتيـت-نانولولـههـاى 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

برخوردار مى باشند. استحكام بسيار بالاى نانولولەھاى كربنى



شدند که افزودن ۱ و ۳ درصد وزنی نانولولههای کربنی به يوشش هيدروكسى آياتيت باعث بالارفتن سختى، 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 نانوكامپوزيتى ھيدروكسىآپاتيت – نانولولەھاى كربنے 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 میـزان بلورینگی و بهبود در رفتار بیولوژیکی را نسبت به پوششهای ساده هیدروکسی آپاتیت نشان دادهاند. در این پژوهش مشخص شد نانولولههـایکربنـی در پوشـشهـای نانوکامپوزیتی HA-CNT به عنوان جوانه زا عمل کرده و باعث افزایش در میرزان بلورینگی پوشش نانو کامپوزیتی فوق شده که این موضوع در کارهای دیگران نیز به اثبات رسیده است [۱۴–۱۲]. در ایـن تحقیـق بـرای اولـین بـار پوشش،های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂-CNT و HA-TiO₂-CNT به روش الكتروفورتيك بر روى فولاد زنگ نزن 316L ايجاد شده و رفتار مکانیکی آن مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- فعالیتهای تجربی

زیرلایههای فولادی زنگ نزن 316L در قطعاتی به ابعاد ۲۰ ۳ mm ۲۰ ۳ mm ۲۰ سرش زده شدند و سپس نمونهها به ترتیب توسط کاغذهای سمباده کاربید سیلیسیمی با شماره ۲۲۰، ۲۰۰، 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 چربی گیری، 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 ۲۶۰۰۶ و دارای توانی معادل با ۵۰ وات میباشد. پس از فرآیند چربی گیری

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 (H2SO4) با غلظت حجمی ۱۵ درصد در دمای محیط غوطهور شد [1۵].

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

Si	s	С	Р	Mn	Мо	Ni	Cr	عناصر تشکل دهنده
•/۶	•/•٢	•/•٢	•/•۵	۱/۴	۲/۵	١٣	۱۷	درصد وزنی (٪)

جهت تهیه سوسپانسیون از ایزوپروپانل مرک (۹۹/۸٪) به عنوان حلال و از تری اتانول آمین مرک به عنوان پراکندهساز استفاده شد [۱۵،۱۶]. برای ساخت سوسیانسیون های مورد نیاز در ایـن تحقیـق، همچنـین از پودر هیدروکسیآپاتیت ساخت شرکت مرک، نانوذرات اکسید تیتانیم 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 سوسپانسیون هایی که ذرات در آن از بار الكتريكي سطحى مناسب برخوردار باشند و كمترين ميزان آگلومره شدن را داشته باشند، سوسپانسیون پایدار گفته می شود. در فرآیند الکتروفورتیک تهیه سوسپانسیون پایدار از اهمیت ویژهای برخوردار است. همانطور که اشاره شد در این پژوهش از تریاتانول آمین (TEA) به عنوان پراکندهساز برای ساخت سوسپانسیون استفاده شد. ترى اتانول آمين با ايجاد بار مثبت بر روى سطح ذرات هيدروكسي آپاتيت و اكسيد تيتانيم علاوه بر افزايش پایداری سوسپانسیون، حرکت ذرات به سمت کاتد و رسوب بر روی سطح آن را در فرآیند الکتروفورتیک ممکن می سازد [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



قرار گرفتند. فرآیند اسیدکاری در حضور ترکیبی از اسید سولفوریک ۷۵ درصد و اسید نیتریک ۶۵ درصد به نسبت حجمی۳ به ۱ صورت گرفت. نانولولههای کربنی که بر روی سطحشان گروههای کربوکسیلیک (COOH) با بار منفی قـرار گرفتـه، در آب مقطـر رقيـق شـده و سـيس فيلتـر می شوند. برای ساخت سوسیانسیون های پایدار حاوی پودرهای هیدروکسیآپاتیت، هیدروکسیآپاتیت اکسید تيتانيم و هيدروكسيآپاتيت-اكسيدتيتانيم- نانولولههاي کربنی به ترتیب از غلظتهای ۱۲، ۱۴و ۱۶ میلی لیتر بر لیتر (ml/l) از پراکندهساز تریاتانول آمین استفاده شد. به منظور فرآیند یوشش دهی الکتروفور تیک از یک سل دو الكترودي استفاده شد. با توجه به بار مثبت ايجاد شده بر روی سطح نانوذرات اکسید تیتانیم و هیدروکسی آپاتیت توسط پراکنده ساز تری اتانول آمین، فرآیند از نوع الکتروفور تیک کاتدی بوده و رسوب گذاری بر روی سطح کاتد انجام می شود. نمونه فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ 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 رسوب گذاری الكتروفور تيك در ولتاژ ثابت ۲۰ ولت و زمان ۴ دقيقه انجام گرفت. پس از انجام فرآیند الکتروفورتیک، نمونهها به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک شده و سپس در کوره تحت خلاً، در دمای C° ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. سرعت گرم شدن برابر با ۳ درجه بر دقیقه انتخاب شد تا از ایجاد شوک حرارتی در یوشش های ایجاد شده جلوگیری شود. نمونهها پس از انجام عملیات حرارتی، در کوره تحت خلأ تا دمای محیط خنک شدند. انجام عملیات حرارتی در خلأ Torr ^{۴-} ۱۰ به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه در طے عملیات حرارتے پوششها صورت گرفت. حضور لایههای اکسیدی بر روی سطح زیرلایه علاوه بر کاهش استحکام یوشش به زیرلایه باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش در محلولهای فیزیولوژیک می شود [۱۷]. محدودیتی که در رابطه با دمای عملیات حرارتی وجود دارد، تغییر ساختار زیرلایه فولاد زنگ نزن در اثر حرارت مے باشد. حساس شدن فولادهای زنگ نزن و رسوب کاربید کروم در مرزدانهها در دمای ۴۲۵ تا ۸۷۰ درجه سانتی گراد می تواند اتفاق بیفت.د

[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 2° ۵۰۰ انتخاب شد. لازم به توضیح است در پژوهش حاضر بهمنظور تسهیل در مقایسه رفتار فیزیکی، مکانیکی، الکتروشیمیایی و بیولوژیکی پوششهای ایجاد شده، این پوششها مطابق با جدول ۲ نامگذاری شدند.

جدول۲: نامگذاری نمونههای سنتز و بررسی شده در این پژوهش.

کد نمونه	نوع پوشش
Н	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-CNT و 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 Scan MV2300 میدانی (SEM) میکروسکوپ الکترونی 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) محلح Tobe CP ساخت کشور آمریکا انجام گرفت. جهت بررسی نقش نانولولههای کربنی و نانوذرات اکسید تیتانیم در میزان سختی و مدول الاستیک پوششهای H30T1C₄H



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 خرس الماس و نوک آن از نوع هرم سه وجهی برکوویچ با جنس الماس و نوک آن از نوع هرم سه وجهی برکوویچ با زاد ۱۰۰ نانومتر مورد استفاده قرار میگیرد. به منظور مقایسه نتایج نمونههای مختلف، نیروی فرورونده در همه تستها حدودا یکسان در نظر گرفته شد و حداکثر عمق نفوذ در حدود m 200 بوده است. نانوسختی سنجی از ۵ نقطه مختلف نمونه بوده است که بیشترین و کمترین نقطه مختلف نمونه بوده است که بیشترین و کمترین

۳- نتایج و بحث

HA-TiO₂-CNT میکروساختار پوششهای HA-TiO₂-CNT

شکل ۱ ریزساختاریوشش های H30T ،H و H30T5C را نشان میدهد. مشاهده می شود پوشش نانوکامپوزیتی H30T و H30T5C ساختار ظریفتر و متراکمتری نسبت به يوشش H داشته است، که نانوذرات TiO₂ و CNTs با قفل کردن مرزدانهها 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 میکروتر کهای 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].



(الف)



(ج) شکل ۱: تصاویر میکروسکوپی الکترونی پوششهای الف) H، ب)H30T5C و ج) H30T5C.

۲-۳ بررسی ترکیب شیمیایی پوشش

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





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

با توجه به جدول ۳ ملاحظ ه می شود که میزان TiO₂ با توجه به جدول ۳ ملاحظ می توان TiO₂ موجود در پوشش کامپوزیتی، تطابق خوبی با میزان TiO₂ موجود در سوسپانسیون مورد استفاده برای تولید آن پوشش از خود نشان می دهد.

علت تفاوت کم مشاهده شده در میزان TiO₂ موجود در پوشش در مقایسه با میزان TiO₂ موجود در سوسپانسیون احتمالا ناشی از نسبت سطح به حجم بالاتر ذرات TiO₂ در مقایسه با ذرات HA میباشد. این مساله باعث سرعت بالاتر ذرات TiO₂ تحت میدان الکتریکی شده و در نتیجه

میــزان TiO₂ در پوشــش بــه میــزان کمــی بــالاتر 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 پیکهایXRD 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



روی سطح زیرلایه تراشیده شده و از پودر به منظور آزمون XRD استفاده شده است، لذا پیکهای مربوط بـه زیرلایـه فولاد زنـگ نـزن در الگـوی پـراش پرتـو ایکـس مشـاهده نمیشود.

میزان TiO ₂ در	میزان TiO ₂ در	کار زمون	
پوشش (wt%)	سوسپانسيون (wt%)	<i>j</i>	
٣٢	٣٠	H30T5C	

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 H30T5C مربوط به پوشش نانوکامپوزیتی TiO2 اکثرا مربوط نشان میدهدکه پیکهای مربوط به فاز TiO2 اکثرا مربوط به ساختار فاز آناتاز بوده و به میزان جزیی پیکهای مربوط به فاز TiO2 با ساختار روتایل مشاهده میشود. این امر را به فاز TiO2 با ساختار روتایل مشاهده میشود. این امر را آناتاز در ساختار نانوپودر TiO2 مورد استفاده در این پژوهش (٪۸۵ آناتاز و ٪۲۵ روتایل) و عدم دقت دستگاه XRD برای مشاهده فازهایی با مقادیر کمتر از ٪ ۵ مربوط

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

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

در این پژوهش بهمنظور بررسی توپوگرافی سطحی پوششهای ایجاد شده در فرآیند الکتروفورتیک 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

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



الف) H و ب) H30T5C.

همانطور که مشخص است، پستی و بلندی های بیشتری نسبت به تصویر الف در این تصویر مشاهده می شود که با توجه به تصاویر AFM بهدست آمده می توان زبر تر بودن سطح پوشش نانوكامپوزيتى H30T5C را محتمل دانست. جدول۳ 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 مے دھد یوشش نانوکامپوزیتی H30T5C از زبری بالاتری در مقایسه با پوشش ساده H برخوردار میباشد. نتایج به دست آمده از جدول ۳ را می توان به تاثیر نانولوله های کربنی و نانوذرات اکسید تیتانیم در افرایش میرزان بلورینگی پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C مربوط ساخت به گونهای که زبری کمتر پوشش H ساده می تواند مربوط به حضور میزان قابل توجهی از فاز آمورف در ساختار باشد در حالیکه پوشش نانوكامپوزيتى داراى درصد بالاترى ذرات كريستاله بوده كه این ذرات با قرار گیری در کنار یکدیگر سطحی با زبری بیشتری را ایجاد کردهاند. در کنار نتایج بهدست آمده از آنالیز AFM، ریزساختارهای مشاهده شده در تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در این پژوهش نیز ظریفتر بودن پوششهای نانوکامپوزیتی را در مقایسه با پوشش



ساده هیدروکسی آپاتیت نشان میدهد که می توان این نتایج را به مکانیزم عمل نانولوله های کربنی و اکسید تیتانیم به عنوان جوانهزا و جلوگیری کننده از رشد دانههای هیدروکسی آپاتیت مربوط ساخت که در کارهای دیگران نیز مشاهده می شود [۱۴–۵،۷،۱۲].



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

نتایج به دست آمده از ریزساختار و توپوگرافی سطحی پوشش های نانوک امپوزیتی فوق بسیار مطلوب بوده به گونهای که کاشتنی های با ساختار ظریفتر همراه با سطحی زبرتر باعث سطح تماس بیشتری بین کاشتنی و محیط اطرافش در بدن شده و باعث بهبود در خواص زیستفعالی کاشتنی می شود [۲۱]. به عبارت دیگر بافت

در داخل پستی و بلندیهای موجود در پوشش رشد کـرده و در نتیجه از استحکام بالاتری در مقایسه با رشد بـر 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		
154	н		
198	H30T5C		

۳-۵- بررسی نحوه توزیع ذرات 2TiO در پوشــش نانوکامپوزیتی

نقشه توزیع ذرات TiO₂ در سطح پوشش نانو کامپوزیتی H30T5C در شکل ۶ آورده شده است. در تصاویر، زمینه با رنگ سیاه و تیتانیم به صورت رنگی نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می شود، در پوشش انانو کامپوزیتی H30T5C توزیع نسبتا مناسبی از ذرات TiO₂ در زمینه HA وجود دارد.

توزیع غیریکنواخت ذرات TiO₂ 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 TiO₂ در فاز زمینه HA یک امر ضروری است.

8-8- بررسی سختی و مدول الاستیک پوشش ها

شکل ۷ منحنیهای نیروی فرورونده بر حسب جابجایی فرورونده در پوشش، که حاصل آزمایش نانوسختیسنجی 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 تقریبا یکسان است. علاوه بر این، فررونده حداکثر تا عمق ۲۸۰ نانومتری از سطح پوشش نفوذ کرده است. در نتیجه میتوان مطمئن بود سختی اندازه گیری شده، مربوط به لایه سطحی است. این امر بهخصوص در پوششهایی که لایه هیدروکسیآپاتیت روی سطح تشکیل شده است، حائز اهمیت است.





شکل ۶: نقشه توزیع عناصر تیتانیم، کلسیم و فسفر در پوشش نانوکامپوزیتی H30T5C ایجاد شده در ولتاژ ۲۰۷ و زمان min ۶.



شکل ۷: منحنی نانوسختی پوششهای H30T1C و H30T5C.

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، DT1C و H30T5C مشاهده میشود افزودن نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولولههای کربنی باعث افزایش چشمگیری در خواص مکانیکی پوشش هیدروکسی آپاتیت همچون سختی و مدول الاستیک شده است که نتایج به دست آمده از منحنی فوق

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 محققیق نیز مشاهده می شود [۶۰،۸-۱،۲].

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 و۲) و نقشه نگاشت عنصری عناصر (شکل ۴) به خوبی نمایانگر آن میباشد.

آمده	دست	به	الاستيك	مدول	9	سختى	نگين	ميا	۴.	جدول

تۇسط ئاتۇسخىي سىچى.								
کد نمونه	Н	H30T1C	H30T5C					
سختی (MPa)	۶/۳۷	۱۰/۷۶	۱۶/۳۵					
مدول								
الاستيك	۱۵	٣۴	۶۳					
(GPa)								

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

۳-نانولولـههـای کربنـی منجـر بـه کـاهش در میـزان میکروترکهای موجود در ساختار توسط مکانیزمهای پـل زدن و جلوگیری از گسستن پیوند در ترکها شدهانـد کـه تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی به خوبی آنرا نشـان میدهند (شکلهای ۱ و ۲).

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

بلورینگی پوششهای نانوکامپوزیتی فوق شده است، کـه مـوارد فـوق نیـز در بهبـود رفتـار مکـانیکی پوشـشهـای نانوکامپوزیتی ایجاد شده نقش داشتهاند.

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 ماماحات فوق را میتوان به نقش نانوذرات اکسیدتیتانیم و 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 شده اند. همچنین مشاهده شد نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولولههای کربنی مشاهده شد نانوذرات اکسید تیتانیم و نانولولههای کربنی 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 بـ ۵ % سـختی و مـدول الاستیک پوشش های فوق افزایش قابل توجهی یافته است.

۵- مشاهده شد ایجاد پوششهای نانو کامپوزیتی HA-TiO₂-CNT از زبری بیشتری نسبت به پوششهای ساده HA برخوردار می باشند.

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. Jarernboon, 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.

