



تشکیل پوشش نانومتخلخل هیدروکسی آپاتیت - تیتانیا با روش اکسیداسیون جرقه میکرونی و رابطه پارامترهای رشد با خواص پوشش

سکینه عباسی* و فرهاد گلستانی فرد

دانشگاه علم و صنعت ایران - دانشکده مهندسی مواد - گروه سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۰/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۲/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۰۱/۲۷

چکیده

لایه‌های کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت-تیتانیا به کمک فرآیند اکسیداسیون جرقه میکرونی در الکترولیت حاوی نمک‌های استات کلسیم و بتا گلیسر فسفات با غلظت‌های متفاوت و تحت زمان‌های متفاوت ایجاد شدند. تأثیر این دو پارامتر متغیر بر روی ریزساختار، زبری سطح، ساختار فازی و ترکیب شیمیایی لایه‌ها بررسی گردید. مطالعه بر روی ترکیب لایه‌ها بر مبنای تکنیک‌های XRD و XPS نشان داد که آنها شامل فازهای هیدروکسی آپاتیت، آناز، تیتانات کلسیم و آلفا تری کلسیم فسفات هستند. مشاهده شد که درصد نسبی هیدروکسی آپاتیت، در غلظت الکترولیت کم تحت زمان‌های رشد پایین، اما در غلظت الکترولیت زیاد تحت زمان‌های رشد متوسط به بیشترین مقدار خود می‌رسد. طبق مشاهدات SEM و AFM لایه‌هایی با ریزساختار متخلخل و سطحی زبر بدست آمد که اندازه تخلخل‌های آنها با زمان افزایش یافت. بیشترین میزان زبری مربوط به لایه‌های رشد یافته در غلظت الکترولیت بیشتر و زمان فرآیند متوسط بود که این لایه‌ها بهترین خواص فیزیکی و شیمیایی را جهت کاربرد به عنوان بایوپوشش‌ها ارائه می‌دهند. بر اساس الگوی XRD، اندازه کریستالی هیدروکسی آپاتیت برای همه لایه‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر تعیین شد و برای لایه‌های رشد یافته در غلظت الکترولیت بیشتر، اعداد بزرگ‌تری بدست داد.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون جرقه میکرونی، هیدروکسی آپاتیت، غلظت الکترولیت، زمان رشد، نانومتخلخل.

۱- مقدمه

مشکل است [۲]. موفقیت یک ایمپلنت وابسته به توانایی آن در خلق یک پیوند قوی با بافت زنده بدن است که به شدت مؤثر از خواص شیمیایی و فیزیکی سطح می‌باشد [۳]. از این رو، بهبود اتصال بین بافت سخت و ایمپلنت‌های تیتانیومی با پوشش‌دهی سطح آنها توسط پوشش‌های زیست فعال ممکن می‌باشد [۴]. پوشش‌های فسفات کلسیمی زیست سازگار و زیست فعال بوده و اتصال مستقیمی با استخوان ایجاد می‌کنند. در بین

تیتانیوم خالص تجاری و آلیاژهای آن، به علت زیست‌سازگاری عالی، مدول الاستیک کم، مقاومت به خوردگی خوب و نسبت استحکام به وزن بالا، به طور وسیع در پروتزهای دندانی و ارتوپدی کاربرد دارند [۱]. با این حال، رشد مستقیم استخوان روی سطح ایمپلنت‌های تیتانیومی به علت هم‌بندی ضعیف آنها با استخوان بدن

* عهده‌دار مکاتبات: سکینه عباسی

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۲۹۱، فکس: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۲۹۱، پست الکترونیکی: abbasi.iust.material@gmail.com

پلازما، شعله و یا انرژی حاصل از احتراق سوخت با اکسیژن باشد. بسته به منبع و ماده مصرفی، دمای منبع از ۳۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ °C می‌تواند تغییر کند [۹].

روش سل-ژل پوششی را ایجاد می‌کند که از لحاظ ضخامت معمولاً کمتر از ۱ میکرومتر می‌باشد. تولید پوشش با فرآیند سل-ژل بر پایه آلکوکسیدها، بدون پیرسازی و زمان دادن به محلول نهایی حاوی اکسید کلسیم علاوه بر هیدروکسی‌آپاتیت خواهد بود. در این روش زمانی بیشتر از ۲۴ ساعت برای تولید هیدروکسی‌آپاتیت تک فاز نیاز است [۱۰].

روش غوطه‌وری، روشی برای تشکیل لایه تیتانیا (TiO_2) حاوی گروه‌های $Ti-OH$ و سپس تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت روی سطح TiO_2 در محلول‌های شبیه‌سازی شده بدن انسان است. در این روش، تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت نیاز به ۷ تا ۱۴ روز داشته و پیوند ضعیفی بین لایه و زیرلایه ایجاد می‌شود [۱۱]. در این بین پلازما اسپری، یکی از متداول‌ترین روش‌ها در ایجاد پوشش هیدروکسی‌آپاتیتی است، زیرا بسته به شرایط فرآیند، می‌تواند چسبندگی مناسبی بین لایه هیدروکسی‌آپاتیت و زیرلایه تیتانیومی ایجاد کند. در روش پلاسمایی، با دمش متوالی گاز خنثی مثل آرگون تحت جریان الکتریسیته بالا، شعله پلاسمایی ایجاد می‌شود. در این روش که ماده اولیه آن پودر است، پودر پس از تغذیه در داخل شعله به شکل مذاب درآمده و به سمت قطعه پرتاب می‌گردد. علیرغم مزایای روش پلازما اسپری اعم از آهنگ سریع نشست پوشش بر زیرلایه و قیمت نسبتاً ارزان، وجود معایب و محدودیت‌هایی نظیر تغییرات در استحکام پیوند بین پوشش و زیرلایه فلزی، دگرگونی‌های ساختاری آپاتیت با توجه به دمای بالای فرآیند پوشش‌دهی، چسبندگی نامناسب بین پوشش و زیرلایه، عدم یکنواختی در ترکیب، احتمال پوسته‌ای شدن پوشش ایجاد شده و محدودیت در پوشش‌دهی قطعات با اشکال پیچیده، محققان را بر آن داشته تا با ابداع روش‌های دیگر، این عیوب را مرتفع سازند [۱۲، ۱۳]. تکنیک اکسیداسیون جرقه میکرونی (Micro Arc Oxidation, MAO) نیز برای ایجاد لایه‌های هیدروکسی‌آپاتیت بکار گرفته شده است. MAO روشی الکتروشیمیایی است که قابلیت کنترل

فازهای فسفات کلسیم، هیدروکسی‌آپاتیت ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) با داشتن ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالوگرافی مشابه با بافت‌های سخت بدن، توجه وسیعی را در طول دهه‌های گذشته برای کاربردهای کلینیکی جذب کرده است. اثبات شده است که هیدروکسی‌آپاتیت در کاربرد به عنوان ایمپلنت رشد استخوان را بهبود می‌بخشد. بر اساس مشاهدات، تکثیر سلول‌های استخوانی در داخل پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت بهتر صورت می‌گیرد [۵]. هیدروکسی‌آپاتیت استوکیومتری کریستالین به آرامی انحلال می‌یابد، پس پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت باید درجه بالایی از کریستالیتی، استوکیومتری درست و چسبندگی خیلی خوبی به زیرلایه داشته باشند [۶]. حضور دی‌اکسید تیتانیوم موجب بهبود چسبندگی هیدروکسی‌آپاتیت به زیرلایه تیتانیومی و افزایش مقاومت به خوردگی ایمپلنت می‌شود. پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت-تیتانیا روی تیتانیوم، ترکیب خوبی از پایداری بیوشیمیایی و خواص مکانیکی را بدست می‌دهد [۷]. لایه‌های هیدروکسی‌آپاتیت با ساختارها و مورفولوژی‌های مختلف روی زیرلایه تیتانیومی از طریق چندین روش لایه‌نشانی همچون رسوب‌دهی الکتروفوریتیک، پاشش حرارتی، روش سل-ژل، غوطه‌وری در سیال بدن شبیه‌سازی شده و اسپری پلاسمایی رشد داده شده است. فرآیند الکتروفوریتیک همان رسوب‌گذاری برقی ذرات معلق در مایع می‌باشد. در این روش ذرات هیدروکسی‌آپاتیت در الکترولیت مناسبی به صورت معلق در می‌آید و سپس تحت اعمال میدان الکتریکی قرار می‌گیرد تا لایه‌گذاری هیدروکسی‌آپاتیت بر سطح کاشتنی با حداقل تغییر و دگرگونی در ماده اولیه صورت گیرد. این تکنیک، روش مناسبی برای پوشش‌دهی هیدروکسی‌آپاتیت بر سطوح متخلخل است [۸].

اساس علمی این روش در داشتن سوسپانسیون ایده‌آل مطرح می‌گردد. پاشش حرارتی، فرآیندی است که در آن قطرات ریز مذاب به روی سطح پاشیده شده و پوششی را تشکیل می‌دهند. ماده اولیه می‌تواند به شکل سیم یا پودر و جنس آن می‌تواند سرامیکی، فلزی، آلیاژی، پلیمری و یا کامپوزیتی باشد. منبع حرارت نیز می‌تواند قوس الکتریکی،

۲- فعالیت‌های تجربی

یک رکتیفایر با خروجی ۶۰۰ ولت/۲۰ آمپر و توانمندی تأمین جریان‌های مستقیم، متناوب و پالس مستقیم به عنوان منبع جریان مورد استفاده قرار گرفت.

در این تحقیق، از جریان DC با ولتاژ ۳۵۰ ولت استفاده شد. ابتدا زیرلایه‌های تیتانیومی (تیتانیوم خالص تجاری گرید دو) با ابعاد ۵/۱۰×۳۰ میلی‌متر تهیه و مورد آماده‌سازی سطحی طی مراحل پولیش مکانیکی با سنباده‌های SiC، قلیاشویی با استفاده از محلول قلیایی NaOH ۰/۷۵ مولار، اسیدشویی با محلول ۵ درصد حجمی اسید فلوریدریک به مدت ۳۰ ثانیه و اولتراسونیک با استون به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفت. زیرلایه‌های تیتانیومی به عنوان آند به قطب مثبت منبع جریان وصل شد و آند توسط کاتد استوانه‌ای با جنس فولاد زنگ‌نزن ASTM 316 احاطه شد. الکترولیت مورد استفاده شامل نمک‌های بتا گلیسر و فسفات (C₃H₇Na₂O₆P, Merck) با غلظت ۵ گرم بر لیتر و استات کلسیم Ca(CH₃COO)₂.xH₂O, Merck با غلظت‌های ۱ و ۵ گرم بر لیتر بود. دمای الکترولیت در حدود ۷۰±۳ °C ثابت نگه داشته شد. فرآیند پوشش‌دهی تحت زمان‌های رشد ۰/۳ و ۱۰ انجام شد.

برای مطالعه ساختار فازی و ترکیب شیمیایی لایه‌ها از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD, Rigaku, Multiflex) و طیف‌سنجی فوتو الکترون اشعه ایکس (XPS, VG Microtech, Twin anode, XR3E2 X-ray source, using Al K_α=1486.6 eV) استفاده شد.

XRD در محدوده زوایای صفر تا ۶۰ درجه و با سرعت ۰/۰۲ درجه بر دقیقه انجام شد. نتایج XPS با نرم‌افزار SDP تفسیر گردید.

همچنین، ریزساختار و زبری سطح لایه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, TESCAN, Vega II) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Veeco auto probe) دارای یک سوزن سیلیکونی با شعاع نوک ۱۰ نانومتر و روش تماسی در هوا، مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از نتایج AFM و نرم‌افزار Proscan (Ver. 1.7) میزان زبری سطح لایه‌ها بدست آمد.

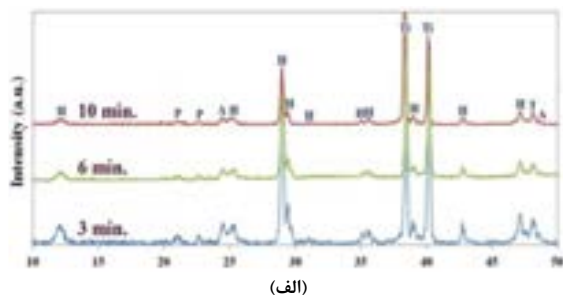
چسبندگی، کریستالینیتی و زبری سطح لایه، کاهش آلودگی لایه‌های نشاندنه شده و ایجاد لایه‌های ضخیم و سخت دارد، نیز MAO روشی جدید، ساده، ارزان و مؤثر برای ایجاد لایه‌های سرامیکی بر روی زیرلایه‌های فلزی همچون تیتانیوم، زیرکونیم، آلومینیوم و منیزیم می‌باشد. این روش در دمای اتاق انجام شده و زیست‌سازگار است. ویژگی کلیدی این روش، ایجاد جرقه‌های الکتریکی به همراه پلازما در سطح مشترک فلز و الکترولیت است. این جرقه‌ها در ولتاژهای بالاتر از ولتاژ شکست لایه اکسیژنی احاطه‌کننده سطح آند و لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی سطح آند ایجاد شده (ولتاژهای چند صد ولت)، طول عمر کوتاهی داشته و کل سطح را جاروب می‌کنند. مشخصات جرقه، شرایط حرارتی و شیمیایی را تعیین کرده و در تشکیل فازها و ساختار لایه نقش بازی می‌کند. جرقه‌ها موجب ایجاد سطح متخلخل و تشکیل اکسیدها و ترکیبات کمپلکس دما بالا روی سطح می‌شوند. این اکسیدها دارای عناصر تشکیل‌دهنده الکترولیت و هم عناصر زیرلایه خواهند بود. میدان الکتریکی قوی (۱۰^۶-۱۰^۸ ولت/متر) بین آند و کاتد، آنیون‌های الکترولیت به داخل حفرات ساختاری کشیده شده و آنجا دچار واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌شوند [۱۶-۱۴].

برای مثال، استفاده از الکترولیت شامل بتا-گلیسر فسفات و استات کلسیم موجب ایجاد اکسید آندی متخلخل و چسبنده با ترکیبی از کلسیم و فسفر می‌شود [۱۷]. روش MAO به علت مزایای خاص نظیر فضای کم مورد نیاز، ارزش افزوده بالا، اتوماسیون مطلوب و امتیازات زیست محیطی به سرعت در حال تبدیل از حالت تحقیقاتی به تجاری می‌باشد. در مطالعه حاضر، روش اکسیداسیون جرقه میکرونی برای سنتز لایه‌های کامپوزیتی نانو ساختار هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا بر روی تیتانیوم به کار گرفته شد. مطالعه سیستماتیکی بر روی ارتباط بین پارامترهای فیزیکی فرآیند، مدت زمان پوشش‌دهی و غلظت الکترولیت، با خواص شیمیایی و فیزیکی لایه‌های ایجاد شده، همچون ترکیب فازی، ترکیب شیمیایی، استوکیومتری، توپوگرافی و مورفولوژی سطحی آنها انجام شد.

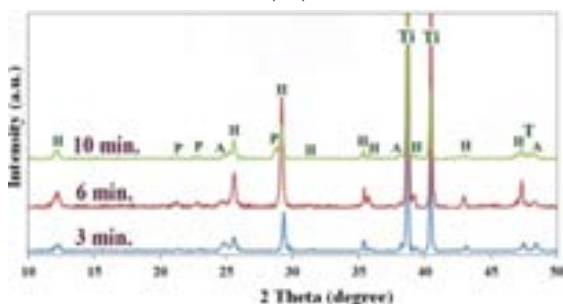
۳- نتایج و بحث

در شکل ۱، الگوهای نرماله شده XRD مربوط به لایه‌های ساخته شده در غلظت‌های مختلف از بتا گلیسرو فسفات در الکترولیت و طی زمان‌های متفاوت آورده شده است. تشکیل فازهای هیدروکسی آپاتیت، آناز، تیتانات کلسیم و آلفا تری کلسیم فسفات مشهود است. همانطور که دیده می‌شود، در لایه ساخته شده در غلظت ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات طی زمان ۳ دقیقه، بیشترین درصد هیدروکسی آپاتیت حاصل شده است. در حالیکه درصد هیدروکسی آپاتیت در لایه رشد داده شده در غلظت ۵ گرم/لیتر از بتا گلیسرو فسفات طی ۳ دقیقه نسبت به زمان‌های بیشتر ناچیز می‌باشد و وقتی زمان فرآیند به ۶ دقیقه افزایش می‌یابد، هیدروکسی آپاتیت بیشتری ایجاد می‌شود. مشخص است که در طول فرآیند MAO تیتانیوم در الکترولیت حاوی کلسیم و فسفات، هیدروکسی آپاتیت به تدریج تشکیل می‌شود. اما با افزایش زمان به ۱۰ دقیقه، شدت پیک‌های XRD مربوط به هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد. همچنین در لایه‌های حاصل از الکترولیت حاوی ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات، با افزایش زمان فرآیند از ۳ تا ۱۰ دقیقه، کاهش شدت پیک‌های هیدروکسی آپاتیت دیده می‌شود. علت آن است که در طول رشد پوشش با MAO، بهمن الکتریکی روی آند رخ داده و پلاسما ناشی از میکرو تخلیه‌های الکتریکی آند را می‌پوشاند و در نتیجه دمای آند با زمان افزایش می‌یابد. گرمای تولید شده موجب کاهش فاز هیدروکسی آپاتیت می‌شود، زیرا فاز هیدروکسی آپاتیت در دماهای زیر 1200°C ناپایدار است [۱۸]. می‌دانیم که دما در نواحی جرقه یکباره به چندین هزار درجه سانتیگراد می‌رسد که این دما برای تجزیه فازهای تشکیل شده، حداقل در اطراف نواحی جرقه، کافی است [۱۹]. اندازه کریستال فاز هیدروکسی آپاتیت با استفاده از معادله شرر محاسبه شد که اندازه کریستالی متوسط برای لایه‌های رشد یافته در الکترولیت با ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات تقریباً ۴۲ نانومتر و برای لایه‌های رشد یافته در الکترولیت با ۵ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات تقریباً ۴۹ نانومتر بدست آمد. اثبات شده است که سطح پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت نانوکریستال در مقایسه با سطوح کلاژن توانایی بیشتری در چسبندگی

سلول‌ها بر روی خود دارند [۲۰]. به علت بلورینگی مطلوب لایه‌ها، اظهار شده است که لایه‌ها زیست‌سازگاری قوی و پتانسیل بالایی در بکارگیری به عنوان پروتزهای دندان‌ی و استخوانی دارند [۲۱].



(الف)



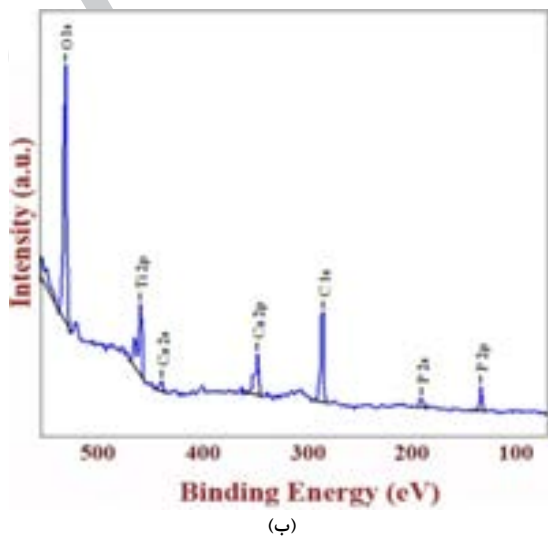
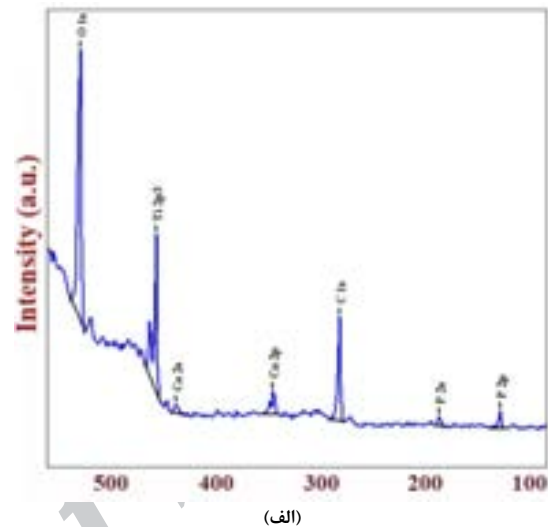
(ب)

شکل ۱: آنالیز فازی لایه‌های رشد یافته در الکترولیت با غلظت‌های: ۵ g/lit استات کلسیم، (الف) و ۱ و ۵ g/lit بتا گلیسرو فسفات طی زمان‌های مختلف (Ti: زیر لایه تیتانیومی، H: هیدروکسی آپاتیت، P: تری فسفات کلسیم، T: تیتانات کلسیم و A: آناز).

از آنجایی که لایه‌های ایجاد شده در غلظت ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات طی زمان ۳ دقیقه و در غلظت الکترولیت ۵ گرم/لیتر طی زمان ۶ دقیقه، بیشترین مقدار هیدروکسی آپاتیت را نشان دادند، ترکیب شیمیایی سطح این دو لایه با تکنیک XPS مورد بررسی بیشتر قرار گرفت. طیف گسترده XPS (Survey Spectra) آنها در شکل ۲ نمایش داده شده است، وجود عناصر تیتانیوم، اکسیژن، فسفر و کلسیم تأیید می‌شود. لازم به ذکر است که حضور عنصر کربن به دلیل آلودگی ناشی از نقل و انتقالات نمونه‌ها، شستشوی آنها با استون و جذب شیمیایی مولکول‌های CO و CO₂ از اتمسفر می‌باشد. همچنین در شکل ۳ انرژی پیوند پیک‌ها نشان داده شده است. اشکال ۳a و ۳a' نشان می‌دهد پیک O(1s) به ۴ پیک فرعی قابل تبدیل است. پیک A که در انرژی پیوند ۵۲۹/۷ الکترون-ولت واقع شده است به اکسیژن موجود در شبکه

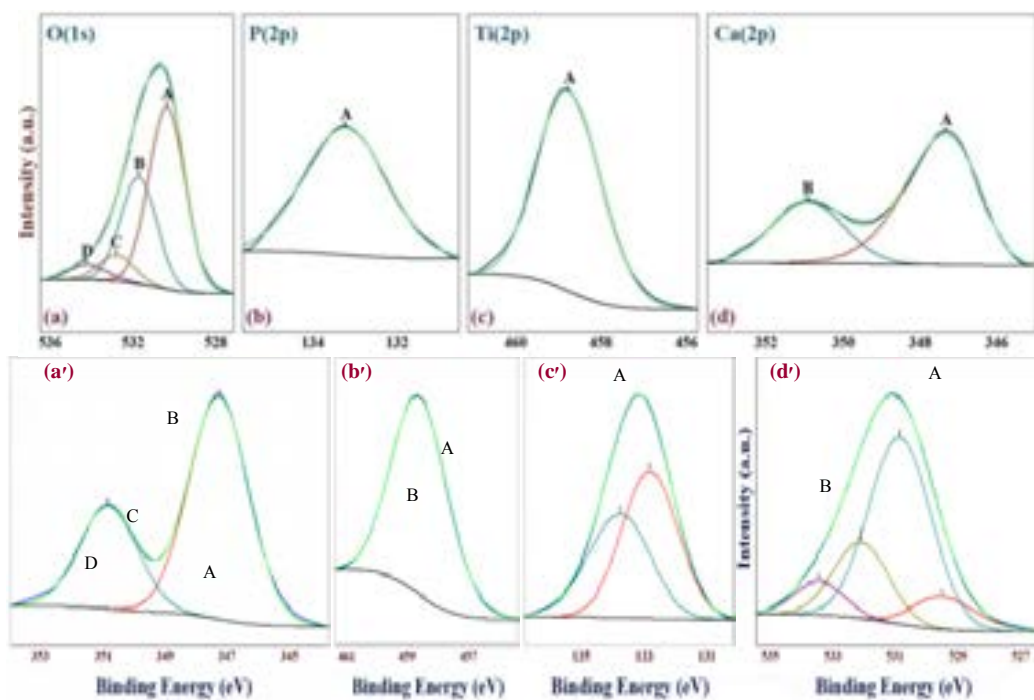
قابل توجه است، از آنجایی که لایه‌های رشد یافته به روش MAO دارای عمق متراکم و سطح متخلخل هستند [۲۲]، در سطوح این لایه‌ها، نسبت به عمق آنها، آب بیشتری ممکن است به دام حفرات افتد. از طرفی لایه‌ها در طول فرآیند MAO با یک پلاسمای اکسیژنی احاطه شده‌اند که نتیجه آن جذب احتمالی رادیکال‌های اکسیژنی بر سطح لایه‌های در حال رشد می‌باشد. اشکال ۳b و ۳b' انرژی پیوند پیک $Ti(2p_{3/2})$ را در $458/6$ الکترون-ولت ارائه می‌دهند. بر اساس داده‌های آنالیز و شکل پیک، استنباط می‌شود که تیتانیوم فقط به صورت Ti^{4+} حضور دارد، علت آن است که اعمال ولتاژهای خیلی بالا موجب ایجاد بالاترین حالات اکسایشی عناصر می‌شود. بیان شده که در روش MAO، لایه تیتانیا در الکترولیت قلیایی قابلیت رشد دارد. با توجه به این حقیقت که در طی تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت به روش MAO، pH الکترولیت کاهش می‌یابد [۲۳]، پس مقدار فاز آنتاز با رشد لایه کاهش می‌یابد. چرا که طی پوشش‌دهی، سرعت تشکیل تیتانیا با گذشت زمان کم می‌شود. بنابراین می‌توان احتمال داد که درصد تیتانیای موجود در عمق لایه‌ها بیشتر از سطح آنها باشد. به عبارتی در مقایسه با سطح لایه در عمق آن آنتاز بیشتری تشکیل شده باشد. طیف XPS انرژی پیوندهای پیک $Ca(2p)$ در شکل ۳c و ۳c' نشان داده شده است. پیک‌های A و B با انرژی پیوندهای $346/3$ و $35/8$ الکترون-ولت به شکافت اوربیتالی $Ca(2p)$ به $Ca(2p_{1/2})$ و $Ca(2p_{3/2})$ ، نسبت داده می‌شود. آنها منطبق با انرژی پیوند کلسیم در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت هستند. همانطور که در شکل‌های ۳d و ۳d' ترسیم شده است، پیک $P(2p)$ به پیک‌های A و B، با انرژی پیوندهای $132/8$ و $133/7$ الکترون-ولت، تبدیل شده است. این پیک‌ها که متناظر با پیک‌های $2p_{1/2}$ و $2p_{3/2}$ هستند، حضور فسفر در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت را اثبات می‌کند [۲۴]. بعلاوه، مقدار کلسیم و فسفر توسط تکنیک XPS، در لایه ایجاد شده از الکترولیت حاوی ۱ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات طی ۳ دقیقه، $6/9$ و $4/21$ درصد و در لایه طی ۶ دقیقه، $1/4$ و $11/2$ درصد تعیین شد. مقدار کلسیم و فسفر در سطح لایه رشد یافته در ۵ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات و زمان ۶ دقیقه بیشتر است.

اکسیدهای Ti-O نسبت داده می‌شود. پیک B در انرژی پیوند $53/9$ الکترون-ولت به حضور اکسیژن در گروه هیدروکسیل مولکول‌های هیدروکسی‌آپاتیت مربوط می‌شود.

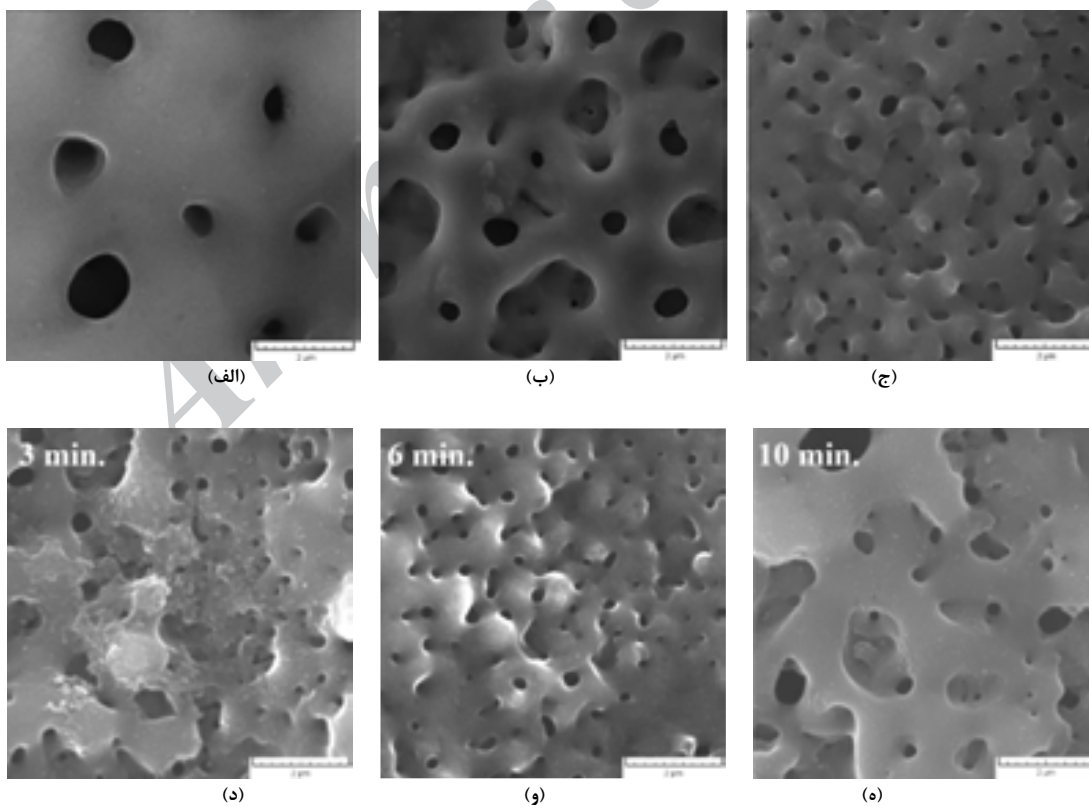


شکل ۲: طیف گسترده XPS لایه‌های رشد یافته در الکترولیت با غلظت‌های: (الف) ۱ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات طی زمان ۳ دقیقه و (ب) ۵ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات طی زمان ۶ دقیقه.

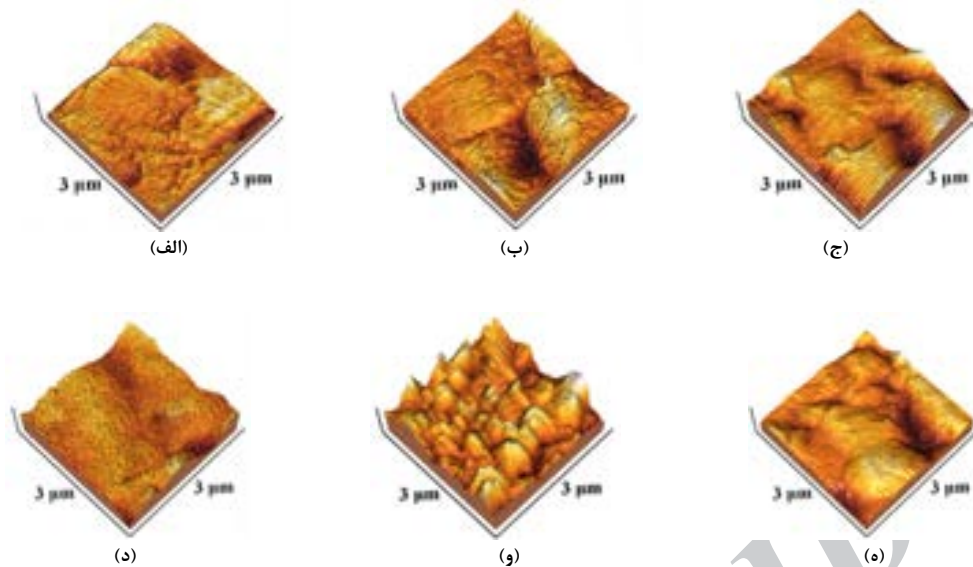
بعلاوه، سطوح آزاد اکسید در اتمسفر همواره هیدراته هستند. نهایتاً، پیک‌های C و D که بر روی انرژی پیوندهای $532/1$ و $533/4$ الکترون-ولت قرار دارند نشانگر وجود اکسیژن به صورت O و H_2O هستند. از آنجایی که لایه‌ها متخلخل بوده و در محلول‌های آبی رشد داده می‌شوند، ممکن است آب در حفرات به دام افتد.



شکل ۳: موقعیت پیک‌های O(1s)، P(2p)، Ti(2p) و Ca(2p) در لایه‌های رشد یافته در الکترولیت با غلظت: a، b، c و d) ۱ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات طی زمان ۳ دقیقه و a'، b'، c' و d') ۵ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات طی زمان ۶ دقیقه.



شکل ۴: ریزساختار لایه‌های رشد یافته تحت ۳۵۰ ولت طی، الف) ۳، ب) ۶، ج) ۱۰ دقیقه و در غلظت ۱ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات، د) ۳، و) ۶ و ه) ۱۰ دقیقه و در غلظت ۵ گرم/لیتر بتا گلیسر فسفات.



شکل ۵: توپوگرافی سطحی لایه‌های رشد یافته تحت ۳۵۰ ولت طی: الف) ۳، ب) ۶، ج) ۱۰ دقیقه و در غلظت ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات، د) ۳، و) ۶ و ه) ۱۰ دقیقه و در غلظت ۵ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات.

توزیع نمی‌شوند. بر عکس، در لایه‌های ساخته شده طی ۶ دقیقه، اندازه و توزیع حفرات یکنواخت می‌باشد. علتی که می‌توان مطرح کرد، تشکیل یک تخلیه پلاسمایی پایدار و یکنواخت بعد از حدود ۶ دقیقه می‌باشد. در طول فرآیند MAO، علاوه بر تمرکز جرقه‌های الکتریکی در یک نقطه با گذشت زمان، احتمال سینتر لایه در حال رشد وجود دارد. پدیده سینتر و شدت جرقه‌ها در برخی نقاط خاص، علت تخریب ریزساختار لایه در حال رشد می‌باشد. این پدیده در نمونه ساخته شده در الکترولیت حاوی ۵ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات و طی ۱۰ دقیقه صادق می‌باشد. توپوگرافی سطحی AFM لایه‌ها در مقیاس $3 \times 3 \mu\text{m}$ در شکل ۵ نشان داده شده است. همه لایه‌ها سطحی زبر دارند، معمولاً لایه‌های ساخته شده به روش MAO این گونه هستند. علت آن ذوب محلی لایه در حال رشد بر اثر بهمن الکترونی پراثری است. یادآوری می‌شود که دما در محل جرقه‌ها به $10^3 - 10^4$ کلوین می‌رسد. این دما همانطور که زیرلایه فلزی را ذوب می‌کند، می‌تواند موجب ذوب لایه سرامیکی نیز شود [۱۹، ۲۵]. بعد از ناپدید شدن جرقه، نواحی ذوب شده در الکترولیت مجاور سرد شده و منجمد می‌شوند. نتیجه این ذوب و انجمادهای متوالی، رشد لایه‌هایی با سطح زبر می‌باشد. با استفاده از آنالیز آماری، زبری سطح لایه‌های ساخته شده برای لایه‌های رشد یافته در الکترولیت با ۱ گرم/لیتر بتا

بنابراین مقدار بیشتری فاز هیدروکسی آپاتیت در سطح آن وجود خواهد داشت. لازم به ذکر است که تمامی تفاسیر انجام شده بر اساس تراز ۱s کربن (C1s) در انرژی پیوند ۲۸۵ الکترون-ولت می‌باشد. تصاویر SEM سطح لایه‌ها در شکل ۴ آورده شده است. دیده می‌شود که آنها مورفولوژی متخلخل دارند. این گونه مورفولوژی موجب تقویت چسبندگی بین بافت بدن و ایمپلنت تیتانیومی پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت می‌شود. علت آن است که در این چنین مورفولوژی، سطح ویژه بالا باعث میان کنش بهتر بافت و ایمپلنت می‌شود. بین لایه‌های حاصل از الکترولیت دارای ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات، در لایه ساخته شده طی ۳ دقیقه، حفرات ساختاری به طور یکنواخت ایجاد و توزیع شده‌اند. همچنین با افزایش زمان دیده می‌شود اندازه حفرات بزرگ‌تر شده است. گذشت بیشتر زمان در فرآیند MAO، تشکیل حفرات بزرگ‌تر را نتیجه می‌دهد. وقتی که یک حفره ساختاری توسط یک جرقه الکتریکی ایجاد می‌شود، محل این حفره بدلیل ولتاژ شکست کمتر، نسبت به نقاط دیگر سطح، بیشتر مستعد جرقه الکتریکی بعدی می‌باشد. تمرکز جرقه‌های الکتریکی در یک نقطه موجب ایجاد حفرات بزرگ‌تر می‌شود. بین لایه‌های حاصل از الکترولیت دارای ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات، در لایه ساخته شده طی ۳ دقیقه، حفرات ساختاری به طور یکنواخت ایجاد و

۴- نتیجه گیری

روش اکسیداسیون جرقه میکرونی برای ساخت لایه‌های کامپوزیتی نانو ساختار اکسید تیتانیوم/هیدروکسی آپاتیت به کار گرفته شد. اثر غلظت الکترولیت و زمان رشد روی مورفولوژی سطحی، توپوگرافی، ترکیب شیمیایی و ساختار فازی مطالعه شد. لایه‌های ایجاد شده شامل فازهای هیدروکسی آپاتیت، آنتاز، آلفا تری کلسیم فسفات و تیتانات کلسیم بودند که درصد این فازها بر اساس زمان رشد و غلظت الکترولیت متغیر بود. البته براساس آنالیزهای XRD و XPS اثبات شد فازهای اصلی موجود در لایه‌ها، هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا هستند. لایه‌هایی با ساختار متخلخل و سطح زبر حاصل شد که برای پوشش‌های MAO معمول است. اندازه حفره و زبری سطح با غلظت الکترولیت و زمان رشد افزایش یافت. لایه با بیشترین دانسیته حفرات در الکترولیت با غلظت کمتر و زمان‌های رشد میانی و لایه با مناسب‌ترین مورفولوژی در الکترولیت با غلظت کم و زمان رشد کم به دست آمد. بیشترین درصد هیدروکسی آپاتیت، نسبت کلسیم به فسفر و زبری سطح مربوط به لایه رشد یافته در الکترولیت با غلظت بالا و طی زمان‌های رشد میانی بود.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از همکاران خود در آزمایشگاه سنتز سرامیک‌ها در دانشگاه علم و صنعت ایران و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (وابسته به معاونت پژوهشی ریاست جمهوری) قدردانی کنند.

مراجع

- [1] J.V. Rau, V.V. Smirnov, S. Laureti, A. Generosi, G. Varvaro, M. Fosca, D. Ferro, S.N. Cesaro, V.R. Albertini, S.M. Barinov, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 2010, 1304.
- [2] F. Samanipour, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Zargar, T. Troczynski, A.R. Mirhabibi, *Colloids Surf. B*, **86**, 2011, 14.
- [3] M.M. Stack, W. Huang, G. Wang, C. Hodge, *Tribol. Int.*, **44**, 2011, 1827.
- [4] M. Kamitakahara, O. Kawaguchi, N. Watanabe, K. Ioku, *Mater. Res. Bull.*, **46**, 2011, 2283.
- [5] S. Yu, Z. Yu, G. Wang, J. Han, X. Ma, M.S. Dargusch, *Colloids Surf. B*, **85**, 2011, 103.
- [6] M. Okada, T. Furuzono, *Mater. Sci. Eng. B*, **173**, 2010, 1199.

گلیسرو فسفات در زمان‌های ۳، ۶ و ۱۰ دقیقه، به ترتیب ۹/۸۴، ۱۱/۱۲ و ۱۲/۶۷ نانومتر و برای لایه‌های رشد یافته در الکترولیت با ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات به ترتیب ۱۱/۲۳، ۱۶/۷۰ و ۱۲/۷۲ نانومتر تعیین شد. در لایه‌های حاصل از الکترولیت با ۱ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات، زبری سطح با افزایش زمان رشد از ۳ تا ۱۰ دقیقه، به دلیل ذوب و انجمادهای بیشتر، افزایش می‌یابد. در لایه‌های حاصل از الکترولیت با ۵ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات، اگر چه تغییرات زبری سطح با افزایش زمان رشد از ۳ به ۶ دقیقه، این چنین است. اما پدیده مؤثر دیگری نیز وجود دارد که موجب کاهش زبری لایه رشد یافته در ۱۰ دقیقه، نسبت به لایه رشد یافته طی ۶ دقیقه می‌شود. وقتی فرآیند MAO در زمان‌های خیلی طولانی انجام می‌شود، لایه رشد کرده سینتر شده و در نتیجه سطحی نرم‌تر با زبری کمتر تشکیل می‌شود. علت رخداد پدیده سینتر لایه در الکترولیت با ۵ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات و عدم رخداد آن در الکترولیت با ۱ گرم/لیتر از این نمک، اینگونه قابل بیان می‌باشد، با افزایش غلظت الکترولیت و در نتیجه زیاد شدن یون‌های داخل آن، رسانایی آن افزایش یافته و مقاومت الکتریکی آن کاهش می‌یابد. با کاهش مقاومت الکترولیت، مقاومت کل مجموعه کاهش می‌یابد، چرا که کلیه مقاومت‌های مدار شامل، مقاومت آند، مقاومت الکترولیت، مقاومت سیم‌ها و اتصالات الکتریکی و مقاومت کاتد سری می‌باشند. ثابت بودن ولتاژ ۳۵۰ ولت و کاهش مقاومت الکتریکی مدار، طبق رابطه اهم، باعث عبور جریان بیشتری از مدار می‌گردد. با توجه به سری بودن مقاومت‌ها، جریان عبوری از آند ازدیاد یافته و بدین ترتیب حرارت زیادی بر روی سطح آند ایجاد شده، که در نتیجه دمای سطح آند و دمای لایه ایجاد شده بر روی آن افزایش می‌یابد. با افزایش زبری سطح، به دلیل تاثیرات شیمیایی و مکانیکی، هم‌بندی ایمپلنت با استخوان بدن بیشتر می‌شود. چسبندگی خوب هیدروکسی آپاتیت به زیرلایه تیتانیومی، امکان رشد یک استخوان محکم‌تر را بر روی ایمپلنت ایجاد می‌کند [۲۶]. بنابراین، نمونه ساخته شده در الکترولیت با ۵ گرم/لیتر بتا گلیسرو فسفات و زمان رشد ۶ دقیقه جهت تعبیه در بدن مناسب‌تر است.

- 65, 2011, 926.
- [17] K. Nan, T. Wu, J. Chen, S. Jiang, Y. Huang, G. Pei, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 2009, 1554.
- [18] O. Albayrak, O. El-Atwani, S. Altintas, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 2008, 2482.
- [19] A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, R.V. Ashitkof, *Ceram. Int.*, **24**, 1998, 1.
- [20] M. Okada, T. Furuzono, *Mater. Sci. Eng. B*, **173**, 2010, 199.
- [21] M.S. Kim, J.J. Ryu, Y.M. Sung, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2007, 1886.
- [22] X. Nie, A. Leyland, H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.*, **116**, 1999, 1055.
- [23] Y. Han, J. Sun, X. Huang, *Electrochem. Commun.*, **10** 2008, 510.
- [24] K. McLeod, S. Kumar, R.S. Smart, N. Dutta, N.H. Voelcker, G.I. Anderson, R. Sekel, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2006, 2644.
- [25] P. Gupta, G. Tenhundfeld, E.O. Daigle, D. Ryabkov, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2007, 8746.
- [26] M.C. de Andrade, M.R. Tavares Figueiras, T. Ogasawara, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2002, 505.
- [7] T. Dey, P. Roy, B. Fabry, P. Schmuki, *Acta Biomater.*, **7**, 2011, 1873.
- [8] J.b. Park, "*Bioceramics: properties, Characterzations, and Applications*", springer publishing, 2008.
- [9] B. Marple, M. Hylan, "*Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success*", Seattle, Washington, USA, 2006.
- [10] M.M. Hukovic, E. Tkalcec, A. Kwokal, J. Piljac, *Surf. Coat. Technol.*, **165**, 2003, 40.
- [11] A. Kodama, S. Bauer, A. Komatsu, H. Asoh, S. Ono, P. Schmuki, *Acta Biomater.*, **5**, 2009, 2322.
- [12] B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, "*Progress in Plasma Spray Bioceramic Coatings*", ASM International, USA, 2007.
- [13] C.H. Quek, K.A. Khor, P. Cheang, *J. Mater. Process. Technol.*, **89**, 1999, 550.
- [14] S. Abbasi, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Rezaei, H.R. Zargar, F. Samanipour, V. Shoaie-Rad, *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2011, 5944.
- [15] M. Bayati, F. Golestani-Fard, A. Moshfegh, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 2010, 582.
- [16] F. Samanipour, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H.R. Zargar, A.R. Mirhabibi, V. Shoaie-Rad, S. Abbasi, *Mater. Lett.*,