

## بررسی پوشش شیشه زیستی ایجاد شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به وسیله لیزر CO<sub>2</sub>

سید محمود ربیعی، علیرضا فتحی، میثاق عزیزیان، ایلیا محمدپور

دانشگاه صنعتی بابل

Rabiee@nit.ac.ir

**چکیده:** در این تحقیق به منظور بهبود خواص سطحی و زیستی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L از پوشش شیشه زیست فعال استفاده شده است. شیشه زیست فعال به روش سل-ژل تهیه شد و سپس به کمک آنالیز حرارتی افتراقی DTA ارزیابی گردید. فولاد زنگ نزن در محلول تهیه شده غوطه ور شده و سپس اثر عملیات حرارتی به وسیله تابش لیزر CO<sub>2</sub> با توان‌های ۵ و ۱۰ وات و کوره الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. خواص ساختاری و توپوگرافی شیشه‌ها توسط آنالیزهای XRD, FTIR, SEM و AFM بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهند که نمونه تولید شده به روش سل-ژل پس از عملیات حرارتی در کوره، به صورت جزئی کریستالیزه شده و فاز هیدروکسی آپاتیت شکل گرفته است. در حالیکه نمونه‌های پایدار سازی شده توسط لیزر همچنان به صورت آمورف باقی مانده‌اند.

**کلید واژه:** شیشه زیست فعال، پوشش دهی، سل-ژل، لیزر CO<sub>2</sub>.

### ۱- مقدمه

ایمپلنت‌های فلزی نظیر فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، تیتانیوم، کبالت و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی مناسب به طور گسترده‌ای در حوزه‌های پزشکی و دندان پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از این ایمپلنت‌های فلزی در محیط خورنده بدن مشکلات زیادی را در بر دارد، از جمله این مشکلات محصولات ناشی از خوردگی است که سبب عفونت شده و موجب عدم کارایی این نوع از ایمپلنت‌ها در محیط بدن می‌گردد [۱]. همچنین این ایمپلنت‌ها به علت عدم اتصال مناسب به بافت سخت احتیاج به تثبیت کننده‌های خارجی داشته که عملیات نگهداری در موضع شکست را با مشکل روبرو می‌سازد [۲]. از طرفی دیگر شیشه و شیشه-سرامیک‌هایی بر پایه SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به دلیل خواص زیستی مناسب در ترمیم و درمان ضایعات استخوانی مورد توجه قرار گرفته است [۳]. شیشه‌های زیست سازگار دسته‌ای از مواد زیستی هستند که توانایی اتصال به بافت‌های زنده بدن را از طریق تشکیل یک لایه غنی از فسفات کلسیم در فصل مشترکشان با بافت‌های زنده، دارا می‌باشند. از شیشه‌های زیست سازگار به طور موفقیت آمیزی به عنوان پرکننده‌های استخوانی در ارتوپدی و جراحی دندان استفاده شده است. از ویژگی‌های شیشه زیست سازگار می‌توان به زیست فعالی، هدایت استخوانی و زیست تخریب پذیری خوب آنها اشاره نمود [۴-۷]. اما خواص مکانیکی ضعیف این دسته از سرامیک‌ها استفاده توده‌ای آن‌ها را با مشکلات زیادی مواجه کرده است [۸]. به منظور دست یابی به مجموعه‌ای از خواص زیستی و خواص مکانیکی مناسب، محققین ایجاد پوشش‌های زیست فعال بر روی ایمپلنت‌های فلزی را پیشنهاد داده‌اند [۹ و ۱۰]. روش‌های مختلفی برای ایجاد این نوع از پوشش‌ها نظیر کاشت یونی، لیزر، پلاسما اسپری، سل-ژل و... وجود دارد [۱۰]، که از میان روش‌های موجود پلاسما اسپری

و سل-ژل به طور گسترده‌ای در پوشش‌دهی بر روی ایمپلنت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]. از معایب روش پلازما اسپری می‌توان به دمای کاری بسیار بالا، تجهیزات گران قیمت، هزینه بالا، امکان انحلال پوشش به دلیل ناپایداری ناشی از انجماد سریع و ترکیب غیرهمگن فازی اشاره کرد [۱۰ و ۴]. اما در سال‌های اخیر روش سل-ژل به دلیل کنترل راحت‌تر ترکیب شیمیایی، ایجاد پوشش همگن و کاهش دمای تثبیت مورد توجه قرار گرفته است. همچنین از ویژگی‌های این روش دستیابی به ساختار نانومتری است. از مزیت‌های ساختار نانومتری می‌توان به افزایش چسبندگی سلول‌های استخوان ساز و کاهش احتمال مرگ سلولی اشاره کرد [۱۳ و ۱۲]. از مباحث مهم در پوشش‌دهی به روش سل-ژل فرایند پایدارسازی به وسیله عملیات حرارتی است که نقش مهمی را در خواص نهایی پوشش ایجاد شده از جمله ساختار و دانسیته پوشش بازی می‌کند. با وجود تحقیقات فراوان صورت گرفته هنوز واکنش‌های حرارتی پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل کاملاً قابل کنترل نبوده و ممکن است محصول نهایی ترک خورده و از سطح زیر لایه جدا گردد. همچنین فازهای ناخواسته زیادی ممکن است در پوشش به وجود آید که مطلوب نباشد. یکی از روش‌هایی که می‌تواند بر این مشکلات غلبه کند، استفاده از تابش پرتو لیزر به جای عملیات حرارتی است تا بدین ترتیب بتوان به پوشش‌های کنترل شده عاری از ترک و همگن دست یافت [۱۱]. در حالت کلی دو روش استفاده از لیزر در پوشش‌دهی سطوح وجود دارد. در روش اول پودر پوشش به نقطه تمرکز پرتو تزریق می‌شود و در روش دوم سطحی که قبلاً پوششی از جنس مورد نظر بر روی آن ایجاد شده است، تحت تابش پرتو لیزر قرار داده می‌شود. از جمله مزایای این روش نسبت به روش‌های معمول عملیات حرارتی می‌توان به تمرکز انرژی بسیار زیاد لیزر بر روی سطح در مدت زمان بسیار کوتاهتر نسبت به کوره، کاهش منطقه متأثر از حرارت و جلوگیری از رشد بی‌رویه دانه‌ها در مناطق مجاور، رفتار تراکم‌پذیری بهتر پوشش‌ها و امکان عملیات سطحی موضعی و غیر مخرب اشاره کرد [۱۴].

هدف از این پژوهش ایجاد پوشش زیست سازگار بر روی سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به روش سل-ژل و بررسی اثر فرآیند تثبیت‌سازی با استفاده از لیزر و کوره عملیات حرارتی بر روی ساختار پوشش می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- تهیه سل

۰/۰۶۴ مول تری اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع تامین کننده  $\text{SiO}_2$  به آهستگی در مقدار معینی از اسید نیتریک ۰/۲ مولار به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط می‌شود. در ادامه ۰/۰۰۵ مول تری اتیل فسفات (TEP) به صورت قطره قطره به محلول در حال هم خوردن اضافه شده و محلول به مدت ۴۵ دقیقه به همین حالت بر روی دستگاه همزن باقی می‌ماند. سپس مقدار ۰/۰۳۱ مول از پودر کلسیم نیترات ۴ آبه در مدت ۱ ساعت به آهستگی به محلول اضافه می‌گردد. پلی اتیلن گلیکل (PEG) با جرم مولکولی ۴۰۰۰ و با نسبت مولی  $\text{PEG/TEOS} = ۰/۰۱$  به محلول اضافه شده و به مدت ۱ ساعت تحت هم خوردن قرار می‌گیرد. در مرحله بعد محلول به خشک کن با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد منتقل می‌شود تا ویسکوزیته آن به ویسکوزیته نزدیک نقطه ژل شدن برسد.

### ۲-۲- آماده سازی زیرلایه و پوشش‌دهی

در مرحله آماده سازی پوشش زیر لایه‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با ابعاد  $۲ \times ۲ \times ۰/۲ \text{ cm}^3$  سنباده زده و به منظور چربی‌زدایی با الکل و سپس با آب مقطر شسته و خشک می‌شود. نمونه‌ها به روش غوطه‌وری در محلول با سرعت  $5 \text{ cm/min}$

پوشش داده می‌شود. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفته و سپس تعدادی از نمونه‌ها به کوره با اتمسفر هوا منتقل شدند. در محدوده ۱۲۰-۱۰۰ و ۲۲۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل خروج مواد فرار و جلوگیری از ترک، سرعت گرمایش  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بوده است. در سایر محدوده‌های دمایی، سرعت گرمایش برابر با  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بوده است. سرانجام نمونه‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت باقی مانده و سپس تا دمای محیط در کوره سرد می‌شوند. همچنین به منظور بررسی اثر عملیات حرارتی و بررسی اثر لیزر نمونه‌های غوطه‌ور شده تحت تابش لیزر گازی دی‌اکسید کربن قرار می‌گیرند و لیزر به صورت خطی با توان‌های مختلف تابانده می‌شود (جدول ۱). به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه، از گاز محافظ آرگون استفاده شد.

جدول ۱- شرایط پایدار سازی نمونه‌های مختلف

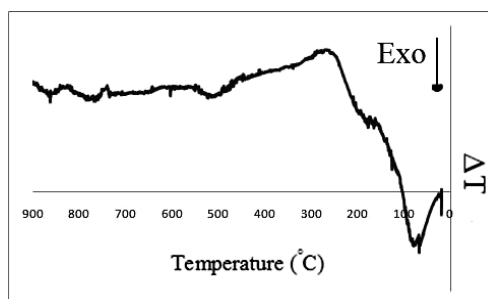
نمونه	شرایط پایدار سازی
BG	کوره عملیات حرارتی
I5	لیزر با توان ۵ وات
I10	لیزر با توان ۱۰ وات

### ۲-۳- روش‌های آنالیز نمونه‌ها

به منظور بررسی رفتار حرارتی شیشه تولید شده به روش سل-ژل آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) در هوا تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  صورت پذیرفت. آنالیز ساختاری و فازی پودر به واسطه پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips PW ۳۷۱۰) در محدوده زاویه‌ایی  $2\theta < 70^{\circ}$  با گام  $0.2^{\circ}/\text{min}$  و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام گرفت. اندازه دانه‌ها توسط رابطه شرر محاسبه شد. مورفولوژی و توپوگرافی سطح توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) (Philips ۳۰) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (Easyscan2 Flex AFM) صورت پذیرفت. زبری سطح با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و به کمک نرم افزار Nanosurf easyScan 2 مورد بررسی قرار گرفته است.

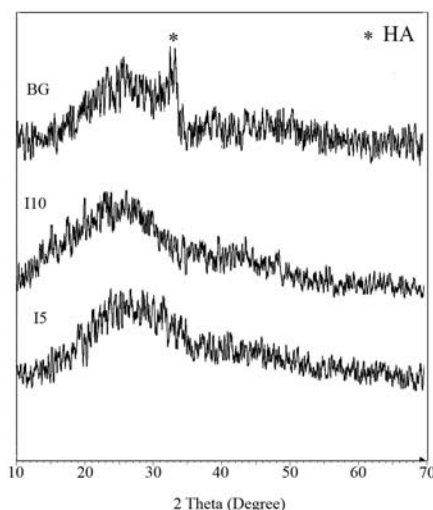
### ۳- نتایج و بحث

کنترل دما در حین پوشش‌دهی تاثیرات زیادی بر روی خواص پوشش تولید شده و پیشرفت واکنش دارد. عدم کنترل مناسب نرخ گرمایش می‌تواند منجر به ترک برداشتن پوشش و همچنین ایجاد عیوبی از جمله خارج نشدن کامل گازها در حین فرآیند عملیات حرارتی و ایجاد حفره بر روی پوشش گردد. به همین منظور آنالیز حرارتی ژل خشک شده تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر محیط مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱- نمودار DTA ژل خشک شده

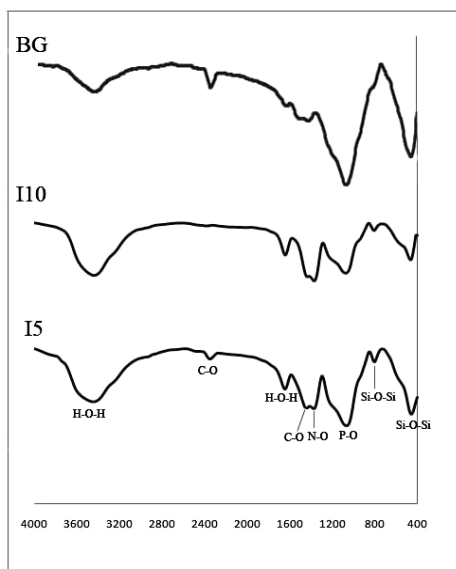
دو پیک گرمازا در محدوده دمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد در آنالیز حرارتی ژل خشک شده مشاهده می‌گردد. این پیک‌ها به دلیل سوختن و خروج مواد آلی است که واکنش‌های ناشی از آن می‌تواند منجر به ایجاد ترک بر روی پوشش گردد. پس آهنگ گرمایش در محدوده دمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ تا حد امکان باید کم باشد تا فرصت کافی برای خروج گازها وجود داشته باشد.



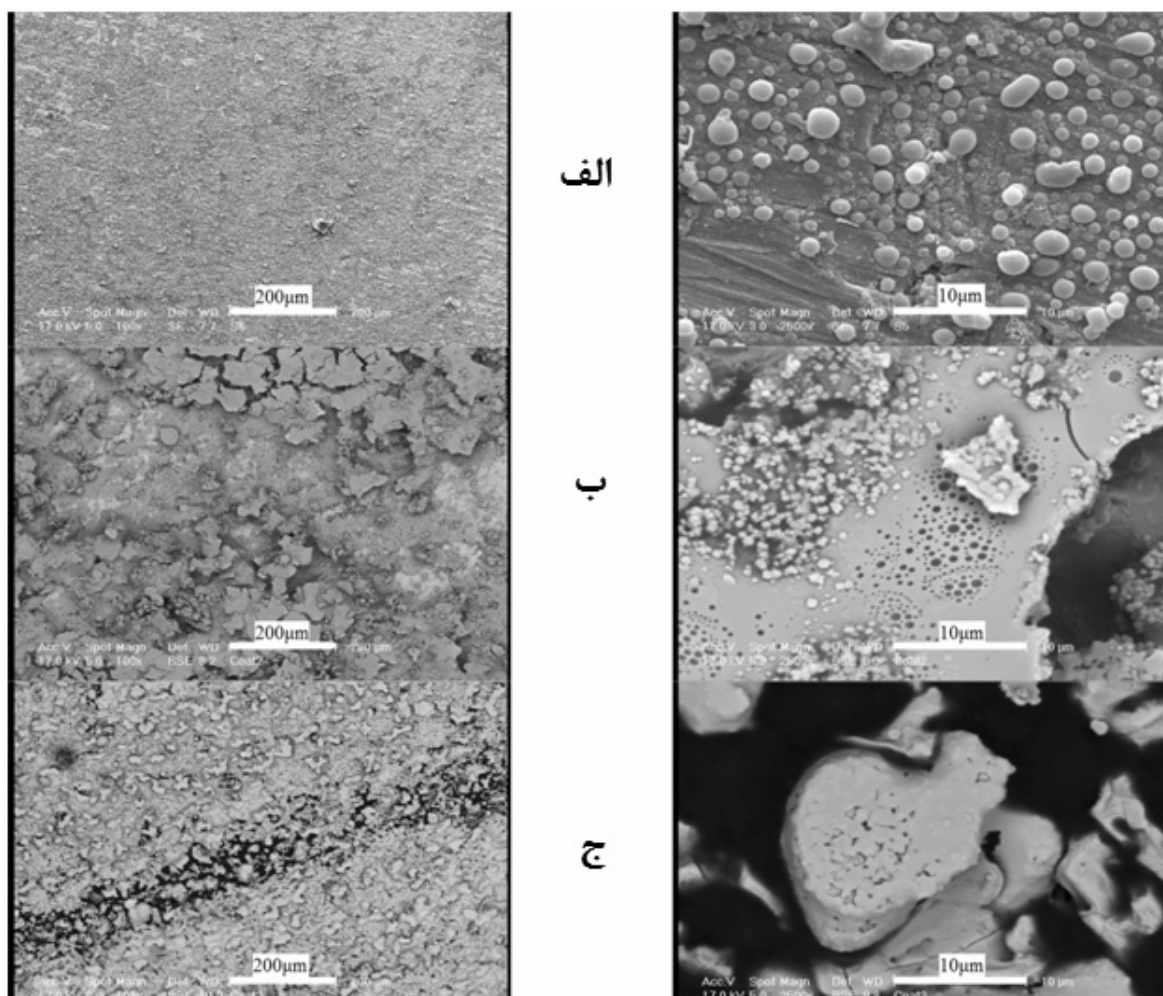
شکل ۲- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل

نتایج حاصل از آنالیز پرتو ایکس (شکل ۲) نشان می‌دهد که شیشه تولید شده به روش سل-ژل پس از عملیات حرارتی توسط لیزر (I5 و I10)، همچنان به صورت آمورف باقی مانده و هیچ گونه فاز کریستالی رشد نکرده است. در حالیکه نمونه BG به صورت جزئی بلوری شده و فاز هیدروکسی آپاتیت شکل گرفته است. هیدروکسی آپاتیت جز سرامیک‌های زیست فعال بوده و از خواص زیستی مناسبی برخوردار می‌باشد و در حدود ۷۰٪ فاز معدنی استخوان را تشکیل می‌دهد [۱۵].

طیف سنجی مادون قرمز (شکل ۳) حضور باندهای Si-O-Si را در  $460\text{ cm}^{-1}$  و  $800\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. با توجه به این نکته که در پراش پرتو ایکس نمونه BG هیچ گونه پیکی مرتبط با اکسید سیلیسیم مشاهده نشده است، می‌توان نتیجه گرفت که بخش عمده‌ای از اکسید سیلیسیم موجود در نمونه بعد از عملیات حرارتی به صورت آمورف باقی مانده است. باند در  $1050\text{ cm}^{-1}$  و  $1385\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب متعلق به گروه‌های  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{NO}_3^-$  است. به دلیل پیرولیز ناقص، کربنات ناشی از سوختن مواد آلی ممکن است در ساختار هیدروکسی آپاتیت حل شده و جایگزین گروه  $\text{PO}_4^{3-}$  گردد که با باندی در محدوده  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  قابل تشخیص است [۱۶]. این نوع از هیدروکسی آپاتیت تشابه بیشتری با بافت استخوان داشته و در نتیجه ترمیم استخوان را بهبود می‌بخشد [۱۷]. همچنین در طیف سنجی مادون قرمز نوسانات ناشی از H-O-H در  $1631\text{ cm}^{-1}$  و  $3450\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$  مشاهده گردید. با افزایش توان لیزر باند گروه کربنی در محدوده  $2350\text{ cm}^{-1}$  ناپدید می‌گردد که بیانگر این نکته است که با افزایش توان لیزر مواد فرار کربنی بیشتری از شیشه تولید شده به روش سل-ژل خارج می‌گردند. در حالیکه این باند کربنی در نمونه BG پس از عملیات حرارتی در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد همچنان باقی مانده است. حضور این باند کربنی در نمونه BG می‌تواند به دلیل  $\text{CO}_2$  موجود در هوا باشد که در حین فرآیند تثبیت سازی با کوره در آن حل شده است. تغییرات باندها در محدوده  $2200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  تابعی از غلظت  $\text{CO}_2$  حل شده در نمونه‌ها می‌باشد [۱۸].



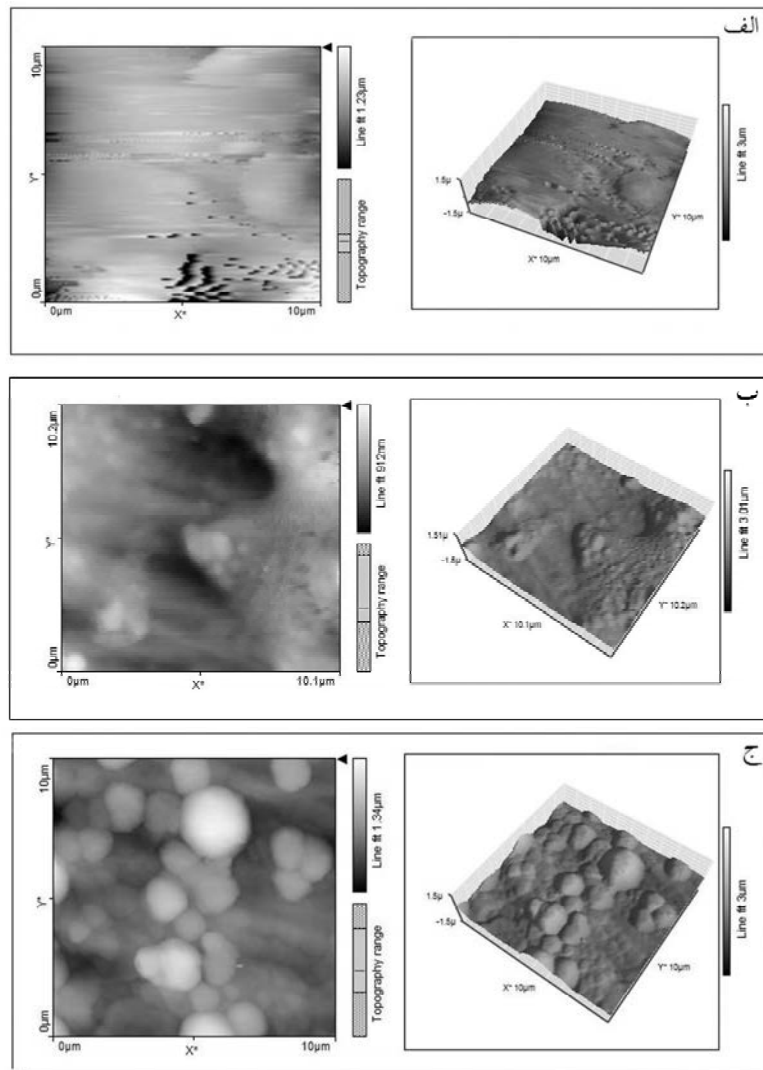
شکل ۳- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل



شکل ۴- تصویر SEM پوشش‌های ایجاد شده به روش سل-ژل (الف) BG، (ب) I5، (ج) I10

تصاویر SEM در شکل ۴ ایجاد سطوح پوشش داده شده با استفاده از روش سل-ژل را نشان می‌دهد. در حالیکه پوشش عملیات حرارتی شده در کوره عملیات حرارتی، شامل مجموعه‌ایی از ذرات کروی با اندازه‌های مختلف است، در نمونه‌های پایدار شده با لیزر، با افزایش توان لیزر، انرژی تابشی لیزر بر پوشش و در نهایت بر زیر لایه فولادی اثر گذاشته و موجب ذوب زیرلایه گشته است. در صورتیکه ذوب زیرلایه بصورت سطحی باشد، می‌تواند در بهبود چسبندگی پوشش به زیر لایه موثر باشد. اما افزایش توان لیزر می‌تواند ذوب و تخریب زیر لایه را نیز به همراه داشته باشد.

شکل ۵ تصاویر دو بعدی و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی را نشان می‌دهد. با استفاده از نتایج بدست آمده از این آزمایش می‌توان میانگین زیری پوشش‌های تولید شده به روش سل-ژل را بررسی نمود. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، پوشش عملیات حرارتی شده در کوره، دارای بیشترین زبری سطح است. از طرفی دیگر با افزایش توان لیزر به دلیل ذوب شدن سطح زیرلایه، زبری سطح کاهش می‌یابد و سطوح صافتری تشکیل می‌گردد. به علت تمایل پیوند سلول‌های استخوانی با سطوح زبر، پوشش‌های زیستی به وجود آمده با سطوح زبرتر می‌توانند از خواص زیستی مناسبتری برخوردار باشند [۱۹].



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی پوشش‌های ایجاد شده به روش سل-ژل (الف I5، ب I10، ج BG)

جدول ۲- میانگین زبری سطح پوشش‌های ایجاد شده به روش سل-ژل

نمونه	میانگین زبری سطح (nm)
BG	۱۴۸/۹۴
I5	۱۳۵/۳۹
I10	۱۱۲/۳۴

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان ایجاد پوشش بر روی فولاد زنگ نزن با استفاده از روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از لیزر CO<sub>2</sub> فرآیند تثبیت فاز شیشه به خوبی صورت پذیرفت. در حالیکه پوشش‌های تثبیت شده در کوره عملیات حرارتی تبدیل به شیشه-سرامیک شده و بلورهای آپاتیتی رشد کرده است. با استفاده از لیزر فاز آمورف و شیشه کلسیم فسفاتی تولید گردید. زبری سطوح فازهای شیشه‌ایی به دست آمده توسط دو توان لیزر نسبت به شیشه-سرامیک کمتر بوده است. افزایش توان لیزر می‌تواند سبب ذوب زیر لایه گردد.

#### مراجع

1. M. H. Fathi and A. Dostmohammadi, "Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant", J. Mater. Sci. Tech. 209:1385-1391 (2009).
2. P. Galliano, J. Jos de damborenea, M. J. Pascual, A. Duran, "Sol-gel coating on 316L steel for clinical application", J. Sol-Gel. Sci. Tech. 13: 723-727 (1998).
3. R. Ravarian, F. Moztaezadeh, M. Solati Hashjin, S. M. Rabiee, P. Khoshakhlagh and M. Tahriri, "Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite," Ceram. Int. 36: 291-297 (2010).
4. C. Garcia, S. Cere and A. Duran, "Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L", J. Non-Cryst. Solids. 348: 218-224 (2004).
5. M. H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Mortazavi and S. B. Moosavi, "In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants", Dent. Mater. 19: 188-198 (2003).
6. L. L. Hench, "The story of Bioglass", J. Mater.Sci: Mater. Med. 17: 967-978 (2006).
7. J. V. Rau, R. Teghil, M. Fosca, A. De Bonis, I. Cacciotti, A. Bianco, V. Rossi Albertini, R. Caminiti and A. Ravaglioli, "Bioactive glass-ceramic coatings prepared by pulsed laser deposition from PKKP targets (sol-gel Vs melt-processing rout)", Mater. Reasch. Bull., 47: 1130-1137 (2012).

8. M. Mazrooei and M. H. Fathi, "Preparation and characterization of hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nano composite coatings for biomedical applications", *Ceram. Int.*, 38: 1325-1330 (2012).
9. D. Tanaskociv, B. Jokic, G. Socol, A. Popescu, I. N. Mihailescu, R. Petrovic and Dj. Jankovic, "Synthesis of functionally graded bioactive glass-apatite multistuctures on Ti substrate by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 254: 1279-1282 (2007).
10. S. R. Paital and N. B. Dahotre, "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies", *Mat. Sci. Eng. R.* 66: 1-70 (2009).
11. N. Mirhosseini, P. L. Crouse, L. Li and D. Garrod, "Combined laser/sol-gel synthesis of calcium silicate coating on Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration", *Appl. Surf. Sci.* 253: 7998-8002 (2007).
12. D. Liu, Q. Yang and T. Troczynski, "Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates", *Biomaterials*, 23:691-698 (2002).
13. L. L. Hench and J. Eilson, "An introduction to bioceramics", (Word scientific publishing Co, 1993).
14. C. S. Sandu, V. S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M. G. Blanchin, J. A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann and C. Garapon "Densification and Crystallization of SnO<sub>2</sub>: Sn sol-gel films using Excimer laser annealing", *Appl. Surf. Sci.* 208:38-387 (2003).
15. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan and S. Rajeswari, "Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical application", *Mater. Lett.* 60: 2288-2293 (2006).
16. N. Nabian, M. Jahanshahi and S. M. Rabiee, "Synthesis of nano-bioactive glass-ceramic powders and its in vitro bioactivity study in bovine serum albumin protein", *J. Mol. Struct.* 998: 37-41 (2011).
17. S. Salehi and M. H. Fathi, "Fabrication and characterization of sol-gel derived hydroxyapatite/zirconia composite nanopowders with various yttria contents", *Ceram. Int.* 36: 1659-1667 (2010).
18. G. Moore, A. Chizmeshya and P. Mcmillan, "Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO<sub>2</sub> concentration in rhyolitic glass", *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64[20]: 3571-3579 (2000).
19. E. Gyorgy, S. Grigorescu, G. Socol, I.N. Mihailescu, D. Janockovic, A. Dindune, Z. Kanepe, E. Palcevskis, E.L. zdrenta and S.M. Petrescu, "Bioactive glass and hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 253:7981-7986 (2007).