

بررسی پوشش شیشه زیستی ایجاد شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به وسیله لیزر CO₂

سيد محمود ربيعي، عليرضا فتحي، ميثاق عزيزيان، ايليا محمد پور

دانشگاه صنعتی بابل

Rabiee@nit.ac.ir

چکیده: در این تحقیق به منظور بهبود خواص سطحی و زیستی فولاد زنگ نـزن ۲۳۱۶ از پوشـش شیـشه زیـست فعـال استفاده شده است. شیشه زیست فعال به روش سل- ژل تهیه شد و سپس به کمک آنالیز حرارتی افتراقـی DTA ارزیـابی گردید. فولاد زنگ نزن در محلول تهیه شده غوطه ور شده و سپس اثر عملیات حرارتـی بـه وسـیله تـابش لیـزر CO2 بـا توانهای ۵ و ۱۰ وات وکوره الکتریکی مورد بررسی قرارگرفت. خواص ساختاری و توپوگرافی شیشه هـا توسط آنالیزهـای حرارتی در کوره، به صورت جزئی کریستالیزه شده و فاز هیدروکسی آپاتیت شکل گرفته است. درحالیکه نمونـه های پایـدار سازی شده توسط لیزر همچنان به صورت آمورف باقی ماندهاند.

۱– مقدمه

ایمپلنتهای فلزی نظیر فولاد زنگ نزن ۲۱۶۱۶، تیتانیم، کبالت و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی مناسب به طور گستردهای در حوزههای پزشکی و دندان پزشکی مورد استفاده قرار می گیرند. استفاده از این ایمپلنتهای فلزی در محیط خورنده بـدن مشکلات زیادی را در بر دارد، از جمله این مشکلات محصولات ناشی از خوردگی است که سبب عفونت شده و موجب عدم کارآیی این نوع از ایمپلنتها در محیط بدن می گردد [۱]. همچنین این ایمپلنتها به علت عدم اتصال مناسب به بافت سخت احتیاج به تثبیت کنندهای بر پایه کراجی داشته که عملیات نگهداری در موضع شکست را با مشکل روبرو می سازد [۲]. از طرفی دیگر شیشه و شیشه-سرامیکهایی بـر پایه راحی داشته که عملیات نگهداری در موضع شکست را با مشکل روبرو می سازد [۲]. از طرفی دیگر شیشه و شیشه-سرامیکهایی بـر پایه راحی داشته که عملیات نگهداری در موضع شکست دا با مشکل روبرو می سازد [۲]. از طرفی دیگر شیشه و شیشه است [۳]. پایه راحی دولت کار دسته کار در موضع شکست دا با مشکل روبرو می سازد [۲]. از طرفی دیگر شیشه و شیشه-سرامیکهایی بـر پایه راحی کندههای زیست سازگار دسته ای از مواد زیستی مناسب در ترمیم و درمـان ضـایعات اسـتخوانی مـورد توجـه قـرار گرفتـه است [۳]. فسفات کلسیم در فصل مشترکشان با بافتهای زنده، دارا می باشند. از شیشههای زیست سازگار بـه طـور موفقیت آمیـزی بـه عنـوان هدفات کاسیم در فصل مشترکشان با بافتهای زنده، دارا می باشند. از ویژگیهای شیشه زیست سازگار میتوان بـه زیـست فعـالی، مدایت استخوانی و زیست تخریب پذیری خوب آنها اشاره نمود [۲–۴]. اما خواص مکانیکی ضعیف این دسـته از سـرامیکها اسـتفاد تودهای آنها را با مشکلات زیادی مواجه کرده است [۸]. به منظور دست یابی به مجموعهایی از خـواص زیـستی و خـواص مکانیکی مناسب، محققین ایجاد پوششهای زیست فعال بر روی ایمپلنتهای فازی را پیشنهاد دادهاند [۱۹]. روشهای مختلفی بـرای ایجـاد این نوع از پوششها نظیر کاشت یونی، لیزر، پلاسا اسپری، سلـژل و... وجود دارد [۱۰]، که از میان روشهای موجود پلاسا اسپری

و سل-ژل به طور گستردهایی در پوششدهی بر روی ایمپلنت مورد استفاده قرار می گیرند [۱۱]. از معایب روش پلاسما اسپری می توان 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 [۱۰و۴]. اما در سالهای اخیر روش سل-ژل به دلیل کنترل راحت تر 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 می توان به افزایش چسبندگی سلولهای استخوان ساز و کاهش احتمال مرگ سلولی اشاره کرد [۱۲و۱۲]. از مباحث مهم در پوششدهی به روش سل– ژل فرایند پایدارسازی به وسیله عملیات حرارتی است که نقش مهمی را در خواص نهـایی پوشـش ایجاد شده از جمله ساختار و دانسیته پوشش بازی می کند. با وجود تحقیقات فراوان صورت گرفته هنوز واکنش های حرارتی پوشش های تهیه شده به روش سل-ژل کاملا 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 پوشش های کنترل شده عاری از تارک و همگان دست یافت [11]. در حالت کلی دو روش استفاده از لیزر در پوشش دهی سطوح وجود دارد. در روش اول پودر پوشش به نقط ه تمرکز یرتو تزریق میشود و در روش دوم سطحی که قبلا پوششی از جنس مورد نظر بر روی آن ایجاد شده است، تحت تابش پرتو لیزر قـرار داده میشود. از جمله مزایای این روش نسبت به روشهای معمول عملیات حرارتی میتوان به تمرکز انرژی بـسیار زیـاد لیـزر بـر روی سطح در مدت زمان بسیار کوتاهتر نسبت به کوره، کاهش منطقه متاثر از حرارت و جلوگیری از رشد بی رویه دانهها در مناطق مجاور، رفتار تراکم پذیری بهتر پوشش ها 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 سـل-ژل و بررسـی اثـر فرآینـد

تثبیت سازی 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 SiO₂ به آهستگی در مقدار معینی از اسید نیتریک ۲/۰ مولار به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط می شود. در ادامه ۲۰۰۵ 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 می ماند. سپس مقدار ۲۰۳۱، مول از پودر کلسیم نیترات ۴ آبه در مدت ۱ ساعت به آهستگی به محلول اضافه می گردد. پلی اتیلن گلیکل (PEG) با جرم مولکولی ۴۰۰۰ و با نسبت مولی ۱۰۱۰ =PEG/TEOS به محلول اضافه شده و به مدت ۱ ساعت تحت هم خوردن قرار می گیرد. در مرحله بعد محلول به خشک کن با دمای ۴۰ درجه سانتی گراد منتقل می شود 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 ۳۱۶۲ با ابعاد ۲۰۰٬۲۲۳³ سنباده زده و به منظور چربی زدایی با الکل و سپس با آب مقطر شسته و خشک می شود. نمونه ها به روش غوط وری در محلول با سرعت ۵ cm/min

پوشش داده می شود. نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفته و سپس تعدادی از نمونه ها به کوره با اتمسفر هوا منتقل شدند. در محدوده ۱۲۰–۱۰۰ و ۲۲۰–۲۰۰ درجه سانتی گراد به دلیل خروج مواد فرار و جلوگیری از ترک، سرعت گرمایش ۲۰۱۰°/۰/۰ بوده است. در سایر محدوده های دمایی، سرعت گرمایش برابر با ۲۰۲۰/۰۰ بوده است. سرانجام نمونه ها در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت باقی مانده و سپس تا دمای محیط در کوره سرد می شوند. همچنین به منظور بررسی اثر عملیات حرارتی و بررسی اثر توان لیزر نمونه های غوطه ور شده تحت تابش لیزر گازی دی اکسید کربن قرار می گیرند و لیزر به صورت خطی با توان های مختلف تابانده می شود (جدول ۱). به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیر لایه، از گاز محافظ آرگون استفاده شد.

جدول ۱ – شرایط پایدار سازی نمونههای مختلف

نمونه	شرایط پایدار سازی
BG	كوره عمليات حرارتي
I 5	ليزر با توان ۵ وات
I 10	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 هـوا تـا دمـای ۹۰۰ درجـه سانتی گراد با سرعت گرمایش ۱۰۰°C/min صورت پذیرفت. آنالیز ساختاری و فازی پودر به واسطه پـراش پرتـو ایکـس (XRD) (Philips PW ۳۷۱۰) در محدوه زاویهایی ۲۰>۲θ×۱۰ با گام ۲۰۰/۳۰ و طیف سنجی مادون قرمـز (FTIR) انجـام گرفت. اندازه دانهها توسط رابطه شرر محاسبه شد. مورفولوژی و توپوگرافی سطح توسط میکروسکوپ الکترونـی (SEM) (۲۰۳) (XL) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (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 پوشش دهی 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 جمل ه خارج نشدن کامل گازها در حین فرآین د 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).



دو پیک گرمازا در محدوده دمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد در آنالیز حرارتی ژل خشک شده مشاهده می گردد. این پیکها به دلیل سوختن و خروج مواد آلی است که واکنشهای ناشی از آن میتواند منجر به ایجاد تـرک بـر روی پوشـش گـردد. پـس 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 پر تو ایکس نمونههای تولید شده به روش سل–ژل

نتایج حاصل از آنالیز پرتو ایکس (شکل۲) نشان میدهد که شیشه تولید شده به روش سل-ژل پس از عملیات حرارتی توسط لیزر (51 و 110)، 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 ۲۰٪ فاز معدنی استخوان را تشکیل میدهد[۱۵]. طیف سنجی مادون قرمز (شکل۳) حضور باندهای Si-O-Si را در ^{۲۰}هه ۲۶۰cm و ^{۲۰}مه 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، می توان نتیجه گرفت که بخش عمدهای از اکسید سیلیسم موجود در نمونه بعد از عملیات حرارتی به صورت آمورف باقی مانده است. می توان نتیجه گرفت که ⁽⁻mom ۱۳۸۵ به ترتیب متعلق به گروههای⁷-، OP و ⁻، NO است. به دلیل پیرولیز ناقص، کربنات ناشی از سوختن مواد آلی ممکن است در ساختار هیدروکسی آپاتیت حل شده و جایگزین گروه ⁻⁴، PO گردد که با باندی در محدوده ⁽⁻mom ۱۵۰۰ و تشخیص است [۱۶]. این نوع از هیدروکسی آپاتیت تشابه بیشتری با بافت استخوان داشته و در نتیجه ترمیم استخوان را بهبود می بخشد [۱۷]. همچنین در طیف سنجی مادون قرمز نوسانات ناشی از HO-C اد ⁽⁻mom) می استاد و را نتیجه ترمیم استخوان را بهبود گردید. با افزایش توان لیزر باند گروه کربنی در محدوده ⁽⁻mom) ناشی از HO-C اد ⁽⁻mom) مشاهده گردید. با افزایش توان لیزر باند گروه کربنی در محدوده ⁽⁻mom) ناپدید می گردد که بیانگر این نکته است که با افزایش توان ایزر مواد فرار کربنی بیشتری از شیشه تولید شده به روش سل–ژل خارج می گردند. در حالیکه این باند کربنی در نمونه BG پس از عملیات حرارتی در ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد همچنان باقی مانده است. حضور این باند کربنی در نمونه BG می توان در مواد فرار کربنی بیشتری از شیشه تولید شده به روش سل–ژل خارج می گردند. در حالیکه این باند کربنی در نمونه BG می توان در مواد فرار کربنی بیشتری از شیشه تولید شده به روش سل–ژل خارج می گردند. در حالیکه این باند کربنی در نمونه BG می توان در مواد فرار کربنی بیشتری از شیشه تولید شده به روش سل–ژل خارج می گردند. در حالیکه این باند کربنی در نمونه BG می تواند به دلیل از عملیات حرارتی در ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد همچنان باقی مانده است. حضور این باند کربنی در نمونه ای محدوده (-در محدوده (-

مارهی ۱ تابستان ۱۳۹۱ **۶۰**



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



I10 (ج, I5 (به G) تصویر BG پوششهای ایجاد شده به روش سل-ژل الف BG، بI5، جI5 , ج

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 با افزایش توان لیزر، موزه باشد. اما 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 معروب 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 به در بهبود چسبندگی پوشش به زیر لایه موثر باشد. اما افزایش توان لیزر می تواند ذوب و تخریب زیر لایه را نیز به همراه داشته باشد.

شکل۵ تصاویر دو بعدی و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی را نشان میدهد. با استفاده از نتایج بدست آمده از ایـن آزمـایش میتوان میانگین زیری پوششهای تولید شده به روش سل-ژل را بررسی نمود. همان طور که در جـدول ۲ نـشان داده شـده است، پوشش عملیات حرارتی شده در کوره، دارای بیشترین زبری سطح است. از طرفی دیگر با افزایش توان لیزر بـه دلیـل ذوب شدگی 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].



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

نمونه	میانگین زبری سطح (nm)
BG	148/94
I 5	180/89
I 10	117/84

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

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 CO₂ 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).
- 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).
- R. Ravarian, F. Moztarzadeh, 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).
- 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).
- 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).
- J. V. Rau, R. Teghil, M. Fosca, A. De Bonis, I. Cacciotti, A. Bianco, V. Rossi Albertini, R. Caminiti and A. Ravagliol, "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).
- D. Tanaskociv, B. Jokic, G. Socol, A. Popescu, I. N. Mihailescu, R. Petrovic and Dj. Jankovic, "Synthesis of functionally graded bioactive glass-apatite multistructures on Ti substrate by pulsed laser deposition", Appl. Surf. Sci. 254: 1279-1282 (2007).
- 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).
- 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).
- 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 SnO2: 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).
- 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).
- G. Moore, A. Chizmeshya and P. Mcmillan, "Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO2 concentration in rhyolitic glass", Geochim. Cosmochim. Acta. 64[20]: 3571-3579 (2000).
- 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).