

بررسی سازوکار تشکیل پوشش سرامیکی کامپوزیتی TiB/TiB_2 روی تیتانیوم خالص تجاری و توانایی استخوان سازی آن

ادیب ابراهیمی، حمید اصفهانی*، آرش فتاح الحسینی و امید ایمان طلب

دانشگاه بوعلی سینا همدان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، همدان، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۴/۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۴/۲۰

چکیده تیتانیوم و آلیاژهای آن به دلیل مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی بالا در ساخت کاشتنی‌های تحت بار استفاده می‌شوند. با این وجود از لحاظ رفتارهای سطحی و تریبولوژی دچار ضعف هستند. در این پژوهش، سازوکار ایجاد پوشش محافظ کامپوزیتی TiB/TiB_2 روی تیتانیوم خالص تجاری به روش نفوذی پک سمانتاسیون و توانایی استخوان سازی آن در آزمون‌های *in-vitro* مطالعه شده‌اند. فرآیند بوردهی در دماهای مختلف ($800^\circ C$ و $1000^\circ C$) به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. بررسی تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌ها و مطالعه مدل‌های نفوذی نشان داد که در یک زمان مشخص با افزایش دما گرادیان غلظتی از اتم‌های بور در سطح تیتانیوم ایجاد می‌گردد که منجر به تشکیل ترکیب‌های TiB_2 ، Ti_3B_4 و TiB از سطح به عمق نمونه می‌شود. نتایج فازشناسی به کمک روش XRD سازوکار را تایید کرد. همچنین نتایج نشان داد که بوردهی در دمای $800^\circ C$ منجر به تشکیل پوشش تک‌فاز TiB و بوردهی در دمای $1000^\circ C$ منجر به تشکیل پوشش کامپوزیت TiB/TiB_2 می‌شود. نتایج آزمون *in-vitro* توانایی استخوان سازی طی دو هفته غوطه‌وری در محلول شبیه‌ساز بدن (SBF) برای نمونه‌های با و بدون پوشش نشان داد که پوشش کامپوزیت TiB/TiB_2 قادر است سطح تیتانیوم خالص تجاری را از یک بیوماده خنثی به یک بیوماده زیست‌فعال با قابلیت استخوان سازی تبدیل نماید. تصویر SEM از سطح پوشش کامپوزیت TiB/TiB_2 پس از دو هفته غوطه‌وری تشکیل رسوبات آپاتیت استخوانی با ساختار متخلخل و مشابه بافت استخوان اسفنجی را نشان داد.

کلمات کلیدی: استخوان سازی، بوراید تیتانیوم، پوشش کامپوزیتی، ریزساختار، زیست‌فعال.

Study on Ceramic Composite TiB/TiB_2 Coating Mechanism on Commercial Pure Titanium and Its Osteoconduction

Adib Ebrahimi, Hamid Esfahani*, Arash Fattah-alhosseini and Omid Imantalab

Bu-Ali Sina University, Department of Materials Engineering, Hamedan, Iran.

Abstract Titanium and its alloys are used as under-load implants due to the high corrosion resistant and mechanical properties. However, they show weakness in surface and tribology behavior. In this study, the protective composite TiB/TiB_2 coating mechanism towards the diffusion pack cementation method and also their osteoconduction properties have been investigated via *in-vitro* experience. Boriding process was performed at the different temperatures (800 and $1000^\circ C$) for certain soaking time (60 min). SEM micrographs showed a gradient B concentration regard to the formation of TiB_2 ، Ti_3B_4 ، and TiB phases. XRD analysis also confirmed the formation mechanism and indicated that boriding at $800^\circ C$ tends to single phase TiB ، while at $1000^\circ C$ tends to the formation of composite TiB/TiB_2 coating. *In-vitro* study during two weeks immersion in simulated body fluid (SBF) showed that the TiB/TiB_2 coating exchanges the bio-inert titanium surface to a bio-active surface resulting in an osteoconductive material formation. SEM image of TiB/TiB_2 coating after two weeks immersion revealed that bone like apatite precipitants formed a porous structure like cancellous bone tissue on the titanium surface.

Keywords: Bioactivity, Composite Coating, Microstructure, Osteoconduction, Titanium Boride.

۱- مقدمه

تا ۲۵۰۰ ویکرز) به وجود می‌آوردند [۸ و ۹]. حضور پوشش سرامیکی حاوی انواع ترکیب بوراید تیتانیوم در سطح موجب می‌شود تا سختی، مقاومت به سایش، اکسایش، خوردگی و همچنین استحکام خستگی زیرلایه فلزی به طور قابل ملاحظه ای افزایش یابد. پژوهشگران نشان داده‌اند که لایه‌های بورایدی ایجاد شده در سطح تیتانیوم می‌تواند تک‌فاز یا چند فاز (کامپوزیتی) باشد [۱۰]. گرادیان غلظتی ایجاد شده از سطح به عمق زیرلایه Ti موجب تشکیل بوراید تیتانیوم با ترکیب استوکیومتری مختلفی می‌شود؛ به طوری که با کاهش غلظت B از سطح به درون، به ترتیب لایه‌های TiB_2 و TiB تشکیل می‌شوند. برخی از پژوهشگران به تشکیل Ti_3B_4 ما بین دو لایه مذکور نیز اشاره کرده‌اند [۱۱].

علاوه بر مشخصات مکانیکی و فیزیکی زیست‌سازگاری اولین مشخصه لازم برای هر بیوماده کاشتنی است. تیتانیوم و آلیاژهای آن به عنوان بیوماده زیست‌خشتی شناخته می‌شوند. پوشش‌دهی سطح تیتانیوم بایستی به منظور بهبود رفتار زیست سازگاری و به هدف‌های مختلف زیست‌فعالی و یا زیست اضمحلالی انجام شود [۱۲]. موفقیت یک کاشتنی در بدن به زیست‌سازگاری، طراحی و خواص ماده مصرفی بستگی دارد. روش‌های آزمون آزمایشگاهی (in-vitro) به طور عمده ارزان قیمت بوده و به سادگی اجرا می‌شوند. در این آزمون‌ها اثرات محیط و روش‌های تولید بر ماده و نحوه تغییر آن‌ها مورد مطالعه قرار می‌گیرد. ترکیب اصلی بدن انسان را آب تشکیل می‌دهد. از این رو به بررسی و مشخصه‌یابی حلالیت بیومواد در محلول بافر با شرایط فیزیولوژی با pH برابر ۷/۴ و دمای $37^\circ C$ پرداخته می‌شود. اغلب توانایی تشکیل پیوند استخوانی روی بیومواد توسط آزمون in-vitro هیدروکسی آپاتیت (ترکیب معدنی استخوان) به کمک مایع شبیه‌سازی شده بدن (SBF^4) که ترکیب مشابه نزدیک پلاسمای خون انسان دارد، انجام می‌شود [۱۳]. این روش به آزمون زیست‌فعالی نیز شناخته می‌شود و نه تنها به صورت کیفی بلکه به صورت کمی نیز می‌توان زیست‌فعالی بیومواد را بررسی کرد.

از تیتانیوم و آلیاژهای تیتانیوم در کاربردهای پزشکی به دلایل متعددی مانند نسبت استحکام به وزن بالا، سختی و خستگی مناسب و مقاومت به خوردگی عالی استفاده می‌شود. تشکیل لایه هم‌سیما^۱، نازک و پایدار اکسید تیتانیوم (TiO_2) روی سطح تیتانیوم و آلیاژهای آن موجب ایجاد مقاومت به خوردگی بیشتر نسبت به فولاد زنگ‌نزن و آلیاژهای Co-Cr شده است. اگر لایه اکسیدی دچار خراش و یا تخریب شود، آن‌گاه سطح تیتانیوم در شرایط فیزیولوژی حاکم در بدن قرار می‌گیرد و دچار بازدرمانی و بازیابی لایه اکسیدی می‌شود. از دیگر نقاط ضعف تیتانیوم در استفاده‌های پزشکی می‌توان به استحکام برشی، مقاومت به سایش ضعیف و روش تولید دشوار اشاره کرد [۱]. از این رو تیتانیوم برای ساخت اتصالات مفصل به کار نمی‌رود اما به عنوان بخش سازه‌ای کاشتنی‌های ارتوپدی مانند ساقه و مفصل ران استفاده می‌شود. روش‌ها و فن‌های متعدد مهندسی سطح مانند انواع روش‌های پوشش دهی، اصلاح‌سازی سطح و کاشت یونی برای بهبود رفتار تریبولوژی تیتانیوم استفاده شده است [۳ و ۲].

بوردهی یا برونایزینگ^۲ یک فرایند نفوذی شیمیایی حرارتی (ترموشیمی) برای سخت کردن سطحی گسترده‌ی وسیعی از آلیاژهای آهنی، غیرآهنی و حتی مواد سرامت‌ها است [۳]. این عملیات شامل حرارت دادن قطعه به طور کامل تمیز شده در گستره دمایی ۷۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک تا ۱۲ ساعت در محیطی که قادر باشد اتم‌های عنصر بور را آزاد کند، است. محیط ذکر شده می‌تواند پودر جامد، خمیر، مایع و یا محیط گازی باشد. برای بوردهی تیتانیوم، روش‌های متعددی مانند کاشت یون از طریق پلاسما، لیزر، آبکاری، پاشش حرارتی و رسوب بخارهای فیزیکی و شیمیایی وجود دارد [۴-۶]. از بین این روش‌ها، روش بوردهی به روش پک سمانتاسیون^۳ ساده، دردسترس و قابل کنترل است. در این روش، اتم‌های بور (B) که در محیط آزاد شده‌اند، به داخل سطح قطعه نفوذ کرده و یک لایه نازک بوراید سطحی (به‌طور معمول کمتر از ۱۰۰ میکرومتر) با سختی زیاد (در گستره ۱۴۵۰

^۱Coherent^۲Bronizing^۳Cementation Pack^۴Simulated Body Fluid

برای بررسی ریزساختار نمونه‌های تولید شده و هم چنین بررسی تغییرات سطح در حین آزمون *in-vitro* از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل JEOL- JSM 840 A استفاده شد. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در سطح تیتانیوم از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل Philips X pert-MPD System ($\text{Cu-K}\alpha\text{-}\lambda$ 0.154 nm) استفاده شد. جهت محاسبه ضخامت لایه‌های ایجاد شده از نرم‌افزار ImageJ-1.38 NIH, USA بهره گرفته شد. سختی‌سنجی نمونه‌های پوشش داده شده به کمک روش ریزسختی‌سنجی ویکرز با دستگاه مدل Buehler-Illinois-60044 انجام شد.

محلول شبیه‌ساز بدن برای انجام آزمون بررسی رفتار استخوان‌سازی (*in-vitro*) مطابق دستورالعمل کوکوب^۱ ساخته شد [۱۳] (جدول ۲ ملاحظه شود). در ادامه سطح تیتانیوم‌های پوشش داده شده با آب دی‌یونیزه به خوبی شستشو شدند تا آلودگی‌های سطحی تمیز شوند. سپس قطعات به‌طور افقی در ظرف‌های حاوی پنج میلی‌لیتر SBF تازه در داخل انکیباتور با دمای ثابت 37°C به مدت زمان‌های ۱، ۷ و ۱۴ روز قرار گرفتند. به منظور مقایسه رفتار زیست‌فعالی نمونه‌های پوشش داده شده با تیتانیوم خالص، در شرایط فوق نمونه‌های بدون پوشش (تیتانیوم خالص تجاری) نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

جدول ۲. اجزاء سازنده و ترکیب شیمیایی محلول SBF.

ترکیب	مقدار	واحد
NaCl	۸/۰۳۵	گرم در لیتر
NaHCO ₃	۰/۳۳۵	گرم در لیتر
KCl	۰/۲۲۵	گرم در لیتر
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	۰/۲۳۱	گرم در لیتر
1M HCl	۴۰	سانتی‌متر مکعب
MgCl ₂ .6H ₂ O	۰/۳۱۱	گرم در لیتر
CaCl ₂	۰/۲۹۲	گرم در لیتر
Na ₂ SO ₄	۰/۰۷۲	گرم در لیتر
(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	۶/۲۲۸	گرم در لیتر

۳- نتایج و بحث

همان‌طور که اشاره شد، در این پژوهش از مواد ارزان قیمت و در دسترس برای بوردهی استفاده شده است. آلومینیوم از لحاظ ترمودینامیکی قادر است عنصر بور را از اکسید بور

اگرچه مطالعات نسبی خوبی در خصوص روش‌های بوردهی، ریزساختار و سینتیک تشکیل انواع لایه بورایدی انجام شده است اما مطالعات کمی در خصوص رفتار زیست سازگاری آنها وجود دارد [۱۴]. هدف از این پژوهش بررسی اثر نوع پوشش بورایدی بر رفتار زیست‌سازگاری و قابلیت استخوان‌سازی آن است. از این‌رو ابتدا اثر دمای عملیات حرارتی بر ریزساختار و ترکیب پوشش سرامیکی ایجاد شده در سطح تیتانیوم خالص تجاری (CPTi) و سپس رفتار زیست‌سازگاری پوشش کامپوزیت TiB/TiB₂ در محیط شبیه ساز بدن (SBF) بررسی شده است.

۲- روش تحقیق

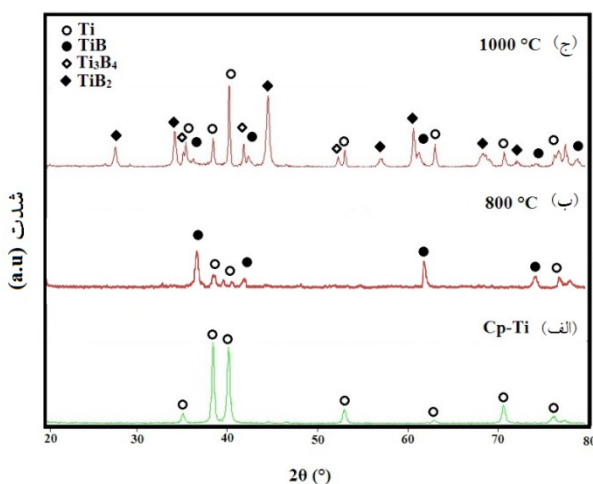
ورق تیتانیوم خالص تجاری (خلوص ۹۹/۵٪) خریداری شده به ضخامت دو میلی‌متر به کوبن‌هایی به ابعاد $1 \times 1 \text{cm}^2$ برش زده شد. برای حذف آلودگی‌ها و لایه‌های اکسیدی محتمل در سطح، پس از سمباده زنی و پولیش، سطح نمونه‌ها به مدت پنج ثانیه توسط محلول (10ml HNO₃- 1ml HF-) 89ml H₂O شستشو شدند. نمونه‌های آماده شده در وسط جعبه سمانتاسیون میان پودر حاوی اتم‌های بور (ترکیب ارائه شده در جدول ۱) قرار داده شدند [۴]. جهت بررسی اثر دمای عملیات حرارتی بر ریزساختار و ترکیب پوشش سرامیکی، نمونه‌ها در دو دمای مختلف (۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان یکسان (۶۰ دقیقه) عملیات حرارتی شدند. نمونه‌ها به آرامی در کوره سرد شدند و سپس با سمباده زنی، پولیش و اچ آماده ریزساختارسنجی از سطح بیرونی و مقطع و هم‌چنین فاز شناسی قرارگفتند. محلول اچ مورد استفاده در این پژوهش ترکیب 1.5%HF-2.5%HNO₃-H₂O بود.

جدول ۱. ترکیب پودر حاوی بور جهت انجام فرآیند نفوذی پک سمانتاسیون.

اجزا	ترکیب	درصد وزنی	خلوص
پودر اسید بوریک	H ₃ BO ₃	۴۸	> ۹۹٪
پودر آلومینا	Al ₂ O ₃	۴۰	> ۹۸٪
پودر آلومینیوم	Al	۶	> ۹۹/۵٪
پودر کریولیت	Na ₃ AlF ₆	۶	> ۹۷٪

بیشتر باشد شرایط تشکیل آن فاز فراهم است. موری^۱ و همکارانش [۱۷] ضریب نفوذ TiB و TiB_۲ را در دماهای مختلف اندازه‌گیری کرده‌اند و مشاهده نمودند که در یک دمای ثابت ضریب نفوذ شیمیایی B در TiB بزرگتر از ضریب نفوذ در TiB_۲ است. به‌طور مثال ضریب نفوذ شیمیایی B در TiB و TiB_۲ در دمای ۸۵۰ °C به ترتیب برابر $6/13 \times 10^{-15}$ m²/s و $1/34 \times 10^{-16}$ m²/s است.

جهت بررسی اثر عملیات حرارتی بر نوع و ترکیب بوراید تشکیل شده در سطح تیتانیوم، فازشناسی از سطح نمونه‌های بوردهی شده به کمک الگوی پراش پرتو ایکس انجام شد. الگوی XRD فازهای سرامیکی تشکیل شده در سطح تیتانیوم خالص تجاری در دماهای مختلف عملیات حرارتی در شکل ۱ رسم شده است.



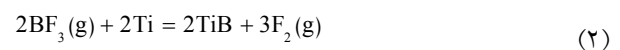
شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس از (الف) تیتانیوم و لایه‌های بورایدی تشکیل شده در سطح تیتانیوم در دماهای مختلف عملیات حرارتی (ب) ۸۰۰ و (ج) ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نتایج فازشناسی نمونه عملیات حرارتی شده در ۸۰۰ °C تشکیل لایه تک‌فاز و متعلق به فاز TiB را نشان می‌دهد. با افزایش دمای بوردهی به ۱۰۰۰ °C مطابق با نتایج حاصل از ریزساختارشناسی الگوی XRD نیز متفاوت می‌شود. با شناسایی پیک‌های پراش یافته در الگو مشاهده شد که علاوه بر فاز TiB فازهای بورایدی TiB_۲ و مقدار اندکی Ti_۳B_۴ در پوشش سرامیکی تشکیل شده‌اند. با مقایسه شدت و تعداد پیک‌های شناسایی شده، مشخص شد که میزان فاز TiB_۲ نسبت به سایر فازهای بورایدی بیشتر است.

احیا نماید. از این‌رو خطر تشکیل اکسید بور و حتی اکسید تیتانیوم حین فرآیند بوردهی از بین می‌رود. علاوه بر این نقش Al را تقویت در نفوذ B به سطح Ti نیز گزارش کرده‌اند [۱۵]. حضور اتم‌های Al نقش مهمی در تشکیل فاز تیتانیوم بوراید ایفا می‌کند. در فرآیند بوردهی به‌کار رفته لایه‌های بوراید از طریق انتقال فاز گازی هالید بور به‌واسطه شیب غلظتی عنصر بور به سطح نمونه و نفوذ هم‌زمان به داخل سطح تشکیل می‌شوند. کریولیت (Na_۳AlF_۶) موجود در پودر حین گرمادهی در کنار اسید بوریک (H_۳BO_۳) گاز فلئوئور بور (BF_۳) تولید می‌نماید. گاز منتقل شده به سطح تیتانیوم عامل نفوذ اتم‌های بور به درون فلز می‌شود. پس می‌توان سازوکار بوردهی را بدین صورت تشریح نمود. ابتدا در اثر پیش‌گرم نمودن محفظه فرآیند بوردهی، اسید بوریک موجود در پودر در دمای بالاتر از ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد مطابق واکنش ۱ آب ساختاری خود را از دست داده است؛



هم‌چنین در حین فرآیند بوردهی، آلومینیوم موجود در پودر اولیه، علاوه بر جلوگیری از رسیدن عوامل اکسیدکننده به سطح نمونه باعث احیای عنصر بور از B_۲O_۳ تولید شده در واکنش ۱، شده است. سپس به وسیله مذاب کریولیت، گاز BF_۳ تولید شده است. بدین ترتیب عنصر بور طبق واکنش ۲ به سطح نمونه نفوذ و اولین فاز بوراید-تیتانیوم را ایجاد کرد:

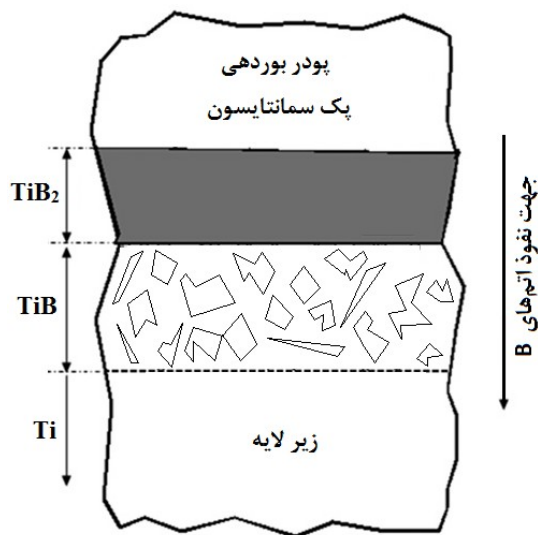


تشکیل لایه‌های بوراید در سطح براساس سازوکار جوانه‌زنی و رشد است. در طول عملیات فرآیند بوردهی به‌طور مداوم اتم‌های بور در سطح تیتانیوم به کمک فاز مذاب کریولیت مهیا و با نفوذ بیشتر آن به سطح تیتانیوم به‌سرعت اشباع می‌شوند. لذا جوانه‌های فازهای بوراید به تعداد زیاد و با جهات بلورشناسی متفاوت تشکیل می‌شوند [۱۶]. با ایجاد گرادیان غلظتی B در عمق تیتانیوم، شرایط برای تشکیل ترکیب‌های استوکیومتری متفاوتی در سیستم Ti-B فراهم می‌شود. هم‌چنین ضریب نفوذ اتم‌های B در فازهای TiB و TiB_۲ در دماهای مختلف بوردهی متفاوت است. هرچه ضریب نفوذ

¹Murray

درونی‌تر دارای ساختار متخلخل است که ریزساختاری مشابه آنچه که در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در 800°C دیده شد دارد. علاوه بر این لایه خارجی متراکم بوده و به صورت پیوسته بر روی لایه درونی‌تر قرار گرفته است.

بنابراین براساس نتایج حاصل از ریزساختارشناسی و انطباق با الگوهای XRD، می‌توان طرح‌واره چیدمان لایه‌های بورایدی را مطابق آنچه که در شکل ۳ رسم شده است، در نظر گرفت. پس لایه سطحی تشکیل شده در نمونه‌های عملیات حرارتی شده در 800°C را متعلق به فاز سرامیکی TiB دانست و به‌طور مشابه لایه خارجی از پوشش سرامیکی در نمونه 1000°C را به فاز TiB_2 نسبت داد.

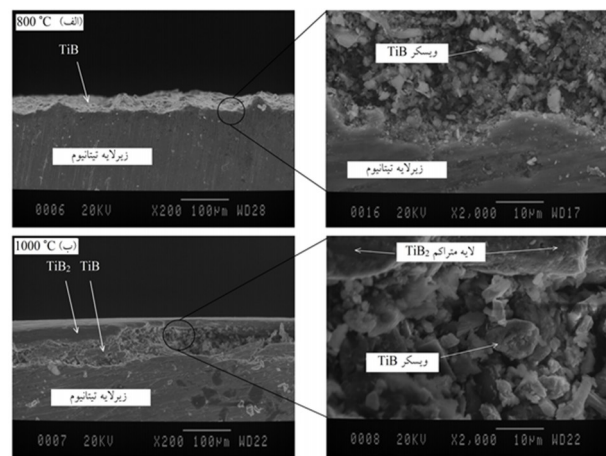


شکل ۳. طرح‌واره چیدمان و ریزساختار لایه‌های بوراید تیتانیوم ایجاد شده به روش پک سمانتاسیون.

نتایج ضخامت‌سنجی از پوشش‌های تشکیل شده در سطح نشان می‌دهد که میانگین ضخامت اندازه‌گیری شده برای نمونه بوریدی شده در دمای 800°C که از تک‌لایه TiB تشکیل شده است برابر $17.8 \pm 6 \mu\text{m}$ بود. این در حالی است که میانگین لایه داخلی پوشش کامپوزیتی در نمونه بوریدی شده در دمای 1000°C برابر $40.5 \pm 5 \mu\text{m}$ و لایه خارجی (TiB_2) برابر $23.4 \pm 6 \mu\text{m}$ و مجموع برابر $63.9 \pm 1 \mu\text{m}$ محاسبه شد. در یک زمان ثابت بوریدی، عامل تعیین‌کننده در عمق نفوذ دما است، طبق رابطه ۳ می‌توان ضخامت لایه نفوذی (x) را محاسبه نمود.

$$x \approx \sqrt{D.t} \quad (3)$$

این نتایج با دست آوردهای سایر پژوهشگران نیز در توافق است [۱۹و۱۸]. شایان توجه است که با افزایش زمان فرآیند بوریدی در دمای 800°C امکان جوانه‌زنی و رشد لایه TiB_2 فراهم می‌شود که منجر به تشکیل بوراید با ترکیب و ریزساختار مشابه نمونه عملیات حرارتی شده در 1000°C می‌شود. از این‌رو با توجه به هدف پژوهش، زمان ۶۰ دقیقه زمان مناسب برای ایجاد لایه‌های متفاوت بورایدی است. تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های بوریدی شده در دماهای متفاوت در شکل ۲ نمایش داده شده‌اند.



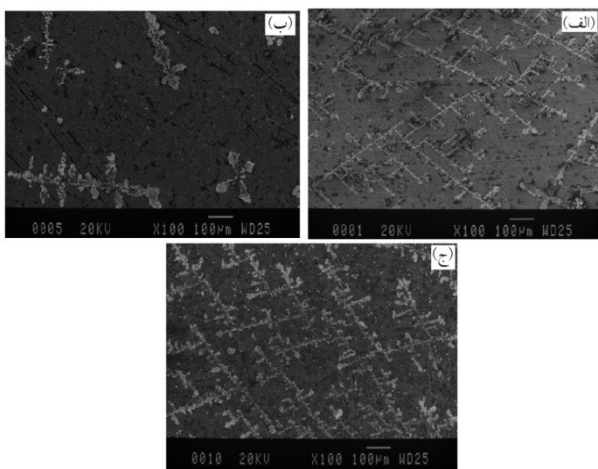
شکل ۲. تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های بوریدی شده در دماهای (الف) 800°C و (ب) 1000°C در دو بزرگنمایی متفاوت.

نتایج نشان می‌دهند که در دمای 800°C شرایط کافی برای نفوذ اتم‌های بور به درون زیرلایه Ti فراهم شده است و لایه‌ای سطحی با مورفولوژی متفاوت از سطح تشکیل شده است. با تکرار فرآیند در دمای 1000°C مورفولوژی لایه سرامیکی تشکیل شده تغییر محسوس کرد. بررسی ظاهری نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف نشان داد که سطح نمونه عملیات حرارتی شده در 800°C رنگ طلایی و نمونه 1000°C رنگ قهوه‌ای تیره دارند، درحالی‌که رنگ ظاهری سطح تیتانیوم خاکستری است. تصاویر SEM به خوبی این پدیده را توجیه می‌کند، به‌طوری‌که لایه سطحی در نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در 800°C دارای مورفولوژی یکسان و متخلخل است که از کنار هم قرارگرفتن ویسکرهای بورایدی تشکیل شده است. درحالی‌که لایه سطحی در نمونه 1000°C (شکل ۲-ب ملاحظه شود) متفاوت بوده و از دو لایه قابل تفکیک تشکیل شده است. در نمونه 1000°C لایه سرامیکی

به نمونه دیگر است. با بهبود توپوگرافی مقاومت به سایش افزایش پیدا می‌کند که منجر به کاهش تولید ذرات کنده شده از سطح می‌شود. خرده ذرات بوراید تیتانیوم ایجاد شده از سایش ممکن است همانند جسم خارجی با بافت اطراف واکنش‌های ناخواسته انجام دهند که آلودگی، عفونت و دردهای مزمن را به همراه خواهد داشت.

از این رو می‌توان گفت که نمونه بوردهی شده در دمای 1000°C که دارای پوشش کامپوزیتی TiB_2/TiB است، رفتار بیولوژی بهتری خواهد داشت. علاوه بر این با توجه به مقدار ریزسختی اندازه‌گیری شده برابر 345 ، 1064 و 1680 ویکرز به ترتیب نمونه بدون پوشش، پوشش تک‌فاز TiB و پوشش کامپوزیتی TiB_2/TiB ، می‌توان گفت که نمونه بوردهی شده در دمای 1000°C به دلیل سختی بیشتر و به تبع آن مقاومت به سایش بهتر به عنوان نمونه منتخب برای بررسی توانایی استخوان‌سازی انتخاب شد.

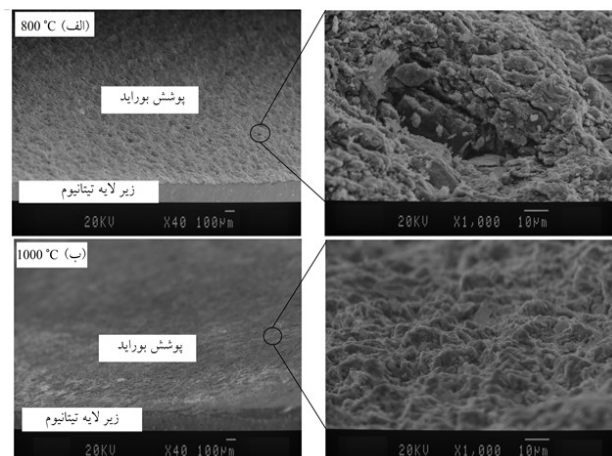
آزمون‌های غوطه‌وری نمونه در محلول شبیه‌سازی بدن (*in-vitro*) برای بررسی زیست‌فعالی در محلول $1 \times \text{SBF}$ انجام شد. این محلول که حاوی مواد معدنی مشابه با غلظت پلاسمای خون انسان است، محیط مشابه بافت احاطه‌کننده بیوماده حین کارگذاری در بدن را شبیه‌سازی می‌کند. تصاویر SEM از تغییرات سطح نمونه تیتانیوم خالص تجاری طی دو هفته غوطه‌وری در محلول SBF در شکل ۵ نشان داده شده است. تصاویر به‌طور آشکار نشان می‌دهد که سطح نمونه با گذشت زمان تغییرات چندانی نکرده است.



شکل ۵. تغییرات سطح تیتانیوم خالص تجاری پس (الف) ۱، (ب) ۷ و (ج) ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF (بزرگنمایی ۱۰۰ برابر).

درجایی که D و t به ترتیب ضریب نفوذ و زمان فرآیند نفوذی هستند. قابل توجه است که عمق نفوذ B در فاز TiB به‌طور جداگانه از عمق نفوذ آن در TiB_2 قابل محاسبه است. اگرچه از لحاظ ترمودینامیک در زیر دمای 8439 K فاز TiB_2 از فاز TiB پایدارتر است [۲۰] اما سینتیک واکنش نیز در تشکیل فاز مطلوب تاثیرگذار است. همان‌طور که اشاره شد، ضریب نفوذ B در TiB حدود 50 برابر بزرگتر از ضریب نفوذ در TiB_2 است، بنابراین از لحاظ سینتیک در دماهای کمتر شرایط برای تشکیل فاز TiB_2 چندان مهیا نیست. با افزایش دما و افزایش ضریب نفوذ B امکان تشکیل فاز TiB_2 فراهم می‌شود که با نتایج حاصل در این پژوهش در توافق است.

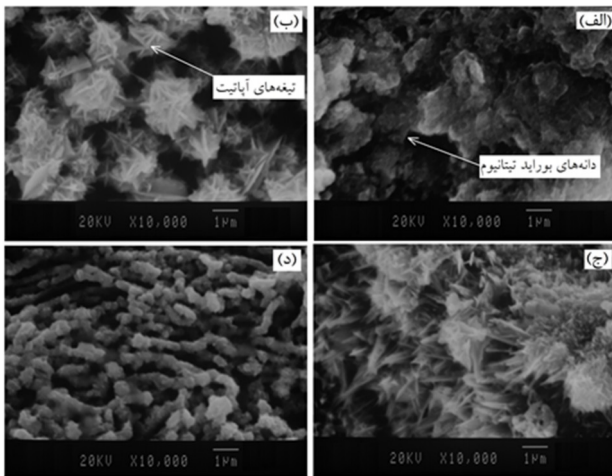
بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان این‌گونه بیان کرد که بوردهی در دمای 800°C منجر به تشکیل پوشش سرامیکی تک‌فاز TiB می‌شود، اما بوردهی در دمای 1000°C منجر به تشکیل پوشش کامپوزیتی TiB_2/TiB می‌گردد. همان‌طور که اشاره شد، یکی از ویژگی‌های مهم یک بیوماده رفتار زیست‌سازگاری و انجام فعالیت‌های بیولوژی در سطح تماس است. برای یک قطعه بیوماده از جنس تیتانیوم که وظیفه تلفیق با بافت استخوان اطراف خود را دارد، توجه به مشخصات سطحی و توانایی استخوان‌سازی نمونه ضروری است.



شکل ۴. ریزساختار و توپوگرافی سطح تیتانیوم بوردهی شده در دمای 800°C (الف) و 1000°C (ب) از زاویه مایل در دو بزرگنمایی متفاوت.

شکل ۴ ریزساختار سطح تیتانیوم بوردهی شده در دمای 800°C و 1000°C از زاویه مایل را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود سطح نمونه بوردهی شده در دمای 1000°C دارای توپوگرافی ظریف‌تر و همگن‌تری نسبت

می توان گفت که پوشش کامپوزیتی TiB/TiB_2 قادر به ایجاد سطح با ترکیب مشابه بخش معدنی استخوان و با تخلخل های سطحی که در استخوان اسفنجی دیده می شود، است.



شکل ۶. تغییرات سطح پوشش TiB/TiB_2 روی تیتانیوم خالص تجاری پس از (الف) ۰، (ب) ۱ و (ج) ۷ و (د) ۱۴ روز غوطه وری در SBF (بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر).

۴ - نتیجه گیری

در این پژوهش اثر دمای عملیات حرارتی بوردهی به روش نفوذی پک سمانتاسیون بر ریزساختار و ترکیب پوشش سرامیکی ایجاد شده روی تیتانیوم خالص تجاری ارزیابی شد. برای این منظور در زمان ثابت (۶۰ دقیقه) در دمای مختلف ($800^{\circ}C$ و $1000^{\circ}C$) فرآیند بوردهی انجام شد. نتایج ریزساختارشناسی نشان دادند که در فرآیند بوردهی در دمای $800^{\circ}C$ لایه تک فاز TiB با ریزساختار متخلخل روی سطح تیتانیوم تشکیل می شود. با افزایش دمای بوردهی به $1000^{\circ}C$ لایه خارجی متراکم تر بوراید تیتانیوم با ترکیب TiB_2 روی لایه زیرین TiB تشکیل شد. نتایج ضخامت سنجی نیز نشان داد که با افزایش دمای بوردهی عمق نفوذ از $17/85 \mu m$ به $63/96 \mu m$ افزایش یافت. علاوه بر این با تشکیل لایه متراکم TiB_2 توپوگرافی ظریف تر و همگن تری در سطح ایجاد شد. با توجه به شرایط سطحی و خواص مکانیکی بهتر، پوشش کامپوزیتی TiB/TiB_2 برای بررسی توانایی استخوان سازی انتخاب شد. نتایج آزمون *in-vitro* توانایی استخوان سازی طی دو هفته غوطه وری در محلول شبیه ساز بدن (SBF) برای نمونه های با و بدون پوشش نشان داد که پوشش کامپوزیت TiB/TiB_2 قادر

نه تنها رسوباتی در سطح دیده نمی شود بلکه توپوگرافی نیز دستخوش تغییرات قرار نگرفته است.

تغییرات سطح نمونه های بوردهی شده در تماس با محلول شبیه ساز بدن طی دو هفته غوطه وری در شکل ۶ نشان داده شده است. تصاویر به طور آشکار نشان می دهد که سطح نمونه با گذشت زمان دستخوش تغییرات محسوسی قرار گرفته است که بیانگر فعالیت سطح پوشش کامپوزیتی TiB/TiB_2 حین کاشت در بدن خواهد بود. برجستگی و فرو رفتگی های ایجاد شده در سطح تیتانیوم در اثر پوشش دهی منجر به ایجاد محل های مناسب برای رسوب گذاری ترکیبات معدنی مشابه استخوان یعنی آپاتیت استخوانی شده است. ایجاد تخلخل های سطح و میکروتوپوگرافی در سطح عامل تشویق کننده سطحی در توسعه بافت های استخوانی است که به نام ویژگی استخوان سازی^۱ شناخته می شود [۲۱]. تصاویر نشان می دهند که بعد از گذشت تنها یک روز از غوطه وری، مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی TiB/TiB_2 نه تنها بسیار متفاوت از سطح نمونه تیتانیوم خام بود، بلکه بسیار متفاوت از نمونه پیش از غوطه وری است. به وضوح تشکیل رسوبات و تیغه های آپاتیت استخوانی روی پوشش کامپوزیتی TiB/TiB_2 قابل رویت است. بلورینه شدن این رسوبات در جهت های مختلف بلورشناسی منجر به ایجاد ساختاری موسوم به گل کلمی شده است که از مشخصه های ترکیب زیست فعال هیدروکسی آپاتیت $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ است [۲۲]. با سپری شدن زمان غوطه وری به مدت یک هفته، تیغه های آپاتیت پهن تر شدند (شکل ۶-ج ملاحظه شود). آپاتیت های رسوب کرده محل های مناسب برای جوانه زنی رسوبات تازه است. از این رو رسوبات ترجیح می دهند به جای قرارگیری روی سطح TiB/TiB_2 روی جوانه های قبلی قرار گیرند. میانگین ضخامت تیغه های آپاتیت استخوانی رسوب کرده در روز هفتم برابر 110 nm بود و با رشد بیشتر ترکیبات معدنی در زمان های بیشتر، تیغه های آپاتیت پهن تر شدند و میانگین ضخامت به 480 nm رسید. مورفولوژی سطح پوشش کامپوزیتی TiB/TiB_2 پس از دو هفته غوطه وری در SBF به طور کامل متفاوت از سطح نمونه پیش از غوطه وری است که بیانگر زیست فعالی مناسب پوشش کامپوزیتی TiB/TiB_2 است. با توجه به نتایج حاصل

^۱Osteoconductive

- kinetics of plasma paste borided Cp-Ti and Ti6Al4V alloy, *Surface & Coatings Technology*, 279 (2015) 65-71.
12. He, X., Zhang, G., Wang, X., Hang, R., Huang, X., Qin, L., Tang, B., Zhang, X., Biocompatibility, corrosion resistance and antibacterial activity of TiO₂/CuO coating on titanium, *Ceramics International*, 43 (2017) 16185-16195.
 13. Kokubo, T., Takadama, H., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27 (2006) 2907-2915.
 14. Ding, H., Zhou, G., Liu, T., Xia, M., Wang, X., Biotribological properties of Ti/TiB₂ multilayers in simulated body solution, *Tribology International*, 89 (2015) 62-66.
 15. Fan, Z., Miodownik, A.P., Chandrasekaran, L., Ward-Close, M., Young's moduli of in situ Ti/TiB composites obtained by rapid solidification processing, *Journal Materials Science*, 29(4) (1994) 1127-1134.
۱۶. سوری م.ح.، اشرفی زاده ف.، صالحی م.، برونایزینگ جامع قطعات فولادی برای صنایع کشور، دومین سمینار ملی مهندسی سطح (۱۳۸۰).
17. Murray, J.L., Liao, P.K., Spear, K.E., The B-Ti (boron-titanium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 7(6) (1986) 550-555.
 18. Sarma, B., Tikekar, N.M., Ravi Chandra, K.S., Kinetics of growth of superhard boride layers during solid state diffusion of boron into titanium, *Ceramics International*, 38 (2012) 6795-6805.
 19. Sivakumar, B., Singh, R., Chandra Pathak, L., Corrosion behavior of titanium boride composite coating fabricated on commercially pure titanium in Ringer's solution for bioimplant applications, *Materials Science and Engineering C*, 48 (2015) 243-255.
 20. Nakama, Y., Ohtani, H., Hasebe, M., Thermodynamic Analysis of the Nb-Ti-B Ternary Phase Diagram, *Materials Transactions*, 50(5) (2009) 984-993.
 21. Stevens, M.M., Biomaterials for bone tissue engineering, *Materials Today*, 11(5) (2008) 18-25.
 22. Shojai, M.S., Khorasani, M.T., Jamshidi, A., 3-Dimensional cell-laden nano-hydroxyapatite/protein hydrogels for bone regeneration applications, *Materials Science and Engineering C*, 49 (2015) 835-843.
- است سطح تیتانیوم خالص تجاری را از یک بیوماده خنثی به یک بیوماده زیست‌فعال با قابلیت استخوان‌سازی تبدیل نماید. تصویر SEM از سطح پوشش کامپوزیت TiB/TiB₂ پس از دو هفته غوطه‌وری تشکیل رسوبات آپاتیت استخوانی با ساختار متخلخل و مشابه بافت استخوان اسفنجی را نشان داد.
- ### سپاسگزاری
- این مقاله حاصل دستاوردهای طرح پژوهشی با شماره ۹۵۸۴۱۱۲۲ تحت حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور، معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری است.
- ### مراجع
1. Park, J.P., Lakes, R.S., *Biomaterials: An introduction*, 2nd ed. New York: Plenum Press, (1992).
 2. Gao, A., Hang, R., Bai, L., Tang, B., Chu, P.K., Electrochemical surface engineering of titanium-based alloys for biomedical application, *Electrochimica Acta*, 271 (2018) 699-718.
 3. Bose, S., Ford Robertson, S., Bandyopadhyay, A., Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing, *Acta Biomaterialia*, 66 (2018) 6-22.
 4. Esfahani, H., Dabir, F., Taheri, M., Sohrabi, N., Toroghinejad, M.R., Sol-gel derived hydroxyapatite coating on TiB₂/TiB/Ti substrate, *Surface Engineering*, 28 (2012) 526-531.
 5. Schmidt, J., Boehling, M., Burkhardt, U., Grin, Y., Preparation of titanium diboride TiB₂ by spark plasma sintering at slow heating rate, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8 (2007) 376-382.
 6. Kulkan, M., Makuch, N., Dziarski, P., Piasecki, A., A study of nanoindentation for mechanical characterization of chromium and nickel borides' mixtures formed by laser boriding, *Ceramics International*, 40 (2014) 6083-6094.
 7. Jamin M. Johnston, Matthew Jubinsky, Shane A. Catledge, Plasma boriding of a cobalt-chromium alloy as an interlayer for nanostructured diamond growth, *Applied Surface Science*, 2015, 328, 133-139.
۸. گل‌گذار م.ع.، اصول و کاربرد عملیات حرارتی فولادها مرکز نشر دانشگاه صنعتی اصفهان، (۱۳۷۸).
9. Campos-Silva, I., Balankin, A.S., Sierra, A.H., Lopez-Perrusquia, N., Escobar-Galindo, R., Morales-Matamoros, D., Characterization of rough interfaces obtained by boriding, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2596-2602.
۱۰. پورتر دی ای، ایستریلینگ کی ای، استحاله فازها در فلزات و آلیاژها، ترجمه محمدرضا افضلی، مرکز نشر دانشگاهی تهران، چاپ اول (۱۳۷۹)، صفحه ۷۷.
11. Ataibis, V., Taktak, S., Characteristics and growth