

# تأثیر شدت جریان الکتریکی پاشش پلاسمایی بر خواص پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم و رفتار خوردگی زیر لایه فولاد زنگ نزن L316

امیر زمردیان، محمد حسین فتحی، محمد حسین عنایتی و احسان محمدی زهرانی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

## چکیده

بیو مواد فلزی طی سالها برای درمان بیماری های استخوان و مفاصل استفاده شده است. فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به خاطر قیمت ارزان تر مورد توجه بوده ولی مقاومت به خوردگی کمتر آن سبب ظهور مشکلاتی در بدن شده است. در پژوهش حاضر، تلاش شده که با طراحی و ایجاد پوشش نوین کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم و بررسی تأثیر شدت جریان های متفاوت الکتریکی پاشش، بر روی خواص پوشش و رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن، ایده ال ترین شرایط پاشش پلاسمایی جهت بهبود مورفولوژی پوشش و خواص خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به دست آید. پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم با تکنیک پاشش پلاسمایی با استفاده از شدت جریان های متفاوت الکتریکی پاشش تهیه شد. به منظور حذف فازهای نامطلوب و افزایش بلورینگی پوشش ایجاد شده در شرایط پاشش بهینه، از عملیات حرارتی در دو اتمسفر گاز آرگون و محیط مرطوب استفاده شد. مشخصه یابی و ارزیابی پوشش با روش پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی بعمل آمد. رفتار خوردگی نمونه های بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده در شدت جریان الکتریکی متفاوت با اجرای آزمون های الکتروشیمیایی در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد و در محلول رینگر مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که شدت جریان بهینه پاشش الکتریکی پوشش نوین هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم ۶۰۰ آمپر می باشد به گونه ای که در این شدت جریان چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ نزن به  $120 \text{ nA/Cm}^2$  کاهش پیدا کرد و مورفولوژی سطح فاقد میکرو ترک و حفره بود. علاوه بر این نتایج عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و در محیط مرطوب حاکی از حذف فاز تری کلسیم فسفات در پوشش ایجاد شده در این شدت جریان می باشد.

واژه های کلیدی: پوشش هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم، پلاسمای اسپری، عملیات حرارتی.

## The effect of plasma spray current on the characterizations and properties of HA-Nb composite coatings and corrosion behavior of 316L substrate

A. Zomorodian, M.H. Fathi, M.H. Enayati and E. Mohamadizahrani

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

### Abstract

Bio metals have been used for curing bone and joint illnesses for years. 316L stainless steel has been used comprehensively as a bio metals because of its lower price in comparison to other bio metals, however its lower corrosion resistance in biological media caused some problems in the body. This studie's aim is to design and prepare a novel HA-Nb composite coating and study the effect of different electrical current plasma spray intensities to produce coating on 316L stainless steel, in order to find the optimum condition for the plasma spray process. Heat treatment has been done in humid and pure argon media for eliminating unsuitable phases and increasing crystallinity of the coating which was produce at 600A by the plasma spray process. X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques were utilised to investigate the characteristics of coatings. Electrochemical polarization tests were carried out in the physiological ringer solution in order to evaluate the corrosion behavior of coated and uncoated specimens which were done in 400,600 and 800 A plasma spray current intensities. Results indicated that the optimum electrical current intensity for deposition of the HA-Nb composite coating on 316L SS substrate was 600 A. In this condition, corrosion intensity was  $120 \text{ nA/Cm}^2$  and XRD and SEM results exhibited good structural properties which in turn increased biocompatibility of, 316L SS substrate. In addition heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  in the humid media caused the eliminating of tricalcium phosphate which is considered to be an unsuitable phase in the coating.

**Keywords:** Hydroxyapatite-Niobium coating, Plasma spray, Heat treatment

**E-mail of corresponding author:** amirzomorodian@gmail.com

## مقدمه

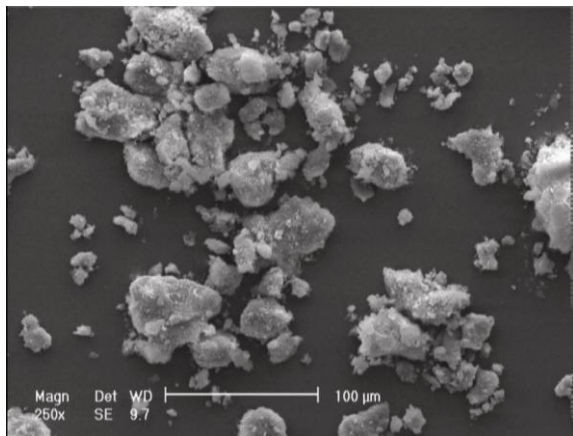
سریع ذرات مذاب بر روی کاشتنی فلزی به وجود می آید [۶]. وجود چنین فازهایی که دارای نرخ انحلال بالایی در محیط بدن می باشد، در پوشش مطلوب نیست. آزاد شدن یون های کلسیم از پوشش می تواند با بهینه و تنظیم کردن پارامترهای پاشش کاهش یابد [۷]. وجود هیدرووکسی آپاتیت بلورین در پوشش باعث کاهش نرخ انحلال آن و بهبود استحکام پیوند هیدرووکسی آپاتیت می شود [۸ و ۹]. طبیعت ترد هیدرووکسی آپاتیت باعث شده است استفاده از پوشش های کامپوزیتی با پایه هیدرووکسی آپاتیت حاوی ذرات تقویت کننده سرامیک خنثی، پلیمری و یا فلزی که به صورت ذرات پودر و یا رشته می باشد گسترش یابد [۱۰]. فلز نیوبیوم دارای مقاومت به خوردگی عالی و زیست سازگاری خوبی است و باعث تسریع رشد استخوان می گردد [۱۱]. بنابراین می توان از آن به عنوان ذرات تقویت کننده پوشش هیدرووکسی آپاتیت استفاده شود. هدف از این تحقیق، ایجاد پوشش نوین هیدرووکسی آپاتیت-نیوبیوم و بررسی پارامترهای پاشش پلاسمایی نظیر شدت جریان الکتریکی بر خواص و مورفولوژی پوشش و رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال با پوشش کامپوزیتی بود.

## مواد و روش ها

نمونه های فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال با اندازه  $20 \times 10 \times 1$  میلیمتر با ترکیب شیمیایی، Ni:12, Cr:18.6, C:0.03, Mo:2.1, P:0.03, Si:0.16، درصد وزنی و بقیه آهن به عنوان زیر لایه فلزی مورد استفاده قرار گرفت. قبل از پوشش دادن زیر لایه فلزی، سطح آن به وسیله ذرات کاربید سیلسیم ماسه پاشی شد و بلافاصله با استون به مدت ۱۰ دقیقه و به صورت آلتراسونیک شستشو داده شد. زبری زیر لایه فلزی در چنین شرایط  $3/5$  میکرومتر به دست آمد. پودر کامپوزیتی هیدرووکسی آپاتیت - نیوبیوم با درصد وزنی ۲۰٪ نیوبیوم به وسیله آسیاکاری مکانیکی تهیه گردید. در فرآیند آسیاکاری به منظور به حداقل رساندن اکسیداسیون نیوبیوم از اتمسفر گاز آرگون استفاده شد.

تیتانیم و آلیاژهای آن، آلیاژهای پایه کبالت و فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به عنوان کاشتنی های فلزی شناخته شده اند. در این میان تیتانیم نسبت به سایر مواد گسترش بسزایی یافته است زیرا دارای مقاومت به خوردگی مناسب و سازگاری زیستی عالی می باشد ولی استفاده از آن به علت پایین بودن مقاومت خوردگی - سایشی آن محدود می باشد [۱]. فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال اگرچه فلزی زیست سازگار شناخته شده است اما به علت مستعد بودن آن به خوردگی شیاری و حفره ای در محیط بدن، از کاربرد آن کاسته شده است ولی همچنان به علت خواص مکانیکی عالی در کاشتنی های دندان و صفحه شکسته بندی استخوان در جراحی ارتوپدی مورد استفاده قرار می گیرد [۲]. استفاده از پوشش بر روی سطح فولاد زنگ نزن در کاربردهای پزشکی بیشتر به منظور حفاظت سطح از خوردگی و همچنین افزایش سازگاری زیستی فولاد زنگ نزن می باشد [۳]. هیدرووکسی آپاتیت یک سرامیک است که از نظر ترکیب شیمیایی و ساختار کریستالی مشابه آپاتیت موجود در بافت استخوان انسان می باشد [۴]. تشکیل سریع استخوان در ناحیه مجاور کاشتنی که دارای پوشش هیدرووکسی آپاتیت می باشد بسیار جالب توجه است. علاوه بر این، پوشش های هیدرووکسی آپاتیت سبب تسریع در تثبیت شدن کاشتنی در بدن می شود و پایداری کاشتنی در بدن را افزایش می دهد. از این نظر هیدرووکسی آپاتیت نقشی حیاتی در کاربردهای حیاتی ارتوپدی پیدا می کند [۵]. تحقیقات گسترده زیادی صورت گرفته تا روشی مناسب و اقتصادی برای ایجاد پوشش هیدرووکسی آپاتیت بر روی کاشتنی فلزی به دست آید [۳]. تا کنون روش پاشش پلاسمایی اتمسفری نسبت به سایر روش ها روش مطلوبی شناخته شده است. هر چند تغییرات فیزیکی و شیمیایی و ایجاد فاز های نیمه پایدار نظیر تری کلسیم فسفات (Tcp) و اکسید کلسیم (CaO) آمورف در پوشش هیدرووکسی آپاتیت، در روش پاشش پلاسمایی در نتیجه گرم شدن سریع ذرات پودر پاشش در پلازما و سرد شدن

در خلال فرآیند آسیاکاری ذرات اولیه شامل مخلوط هیدروکسی آپاتیت با اندازه ذرات متوسط ۲۰ میکرومتر و نیوبیوم با اندازه ذرات متوسط ۱۵ میکرومتر، کوچکتر می شود. این عمل در اثر شکسته شدن، پهن شدن و سپس جوش خوردن ذرات پودر کامپوزیتی به یکدیگر انجام می شود. این فرآیند بارها و بارها تکرار می شود [۱۲]. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - نیوبیوم را در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خالص نشان می دهد. پیک های هیدروکسی آپاتیت و نیوبیوم مطابقت بسیار خوبی با استانداردهای موجود در انجمن آزمون و مواد آمریکا دارد.



شکل ۱. میکروگراف پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم که به روش آسیاکاری و در مدت زمان ۳ ساعت تولید شده.

### ۱- ارزیابی و آنالیز فازی پوشش ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۴۰۰ آمپر

شکل ۳a تصویر پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم در شدت جریان الکتریکی ۴۰۰ آمپر را نشان می دهد. پوشش ایجاد شده در این شدت جریان دارای میکرو ترک و مقداری تخلخل می باشد. همچنین تصویر پرتو ایکس حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی، توزیع ذرات نیوبیوم (شکل ۳b) را مطلوب نشان می دهد. به عبارتی نیوبیوم موجود در پوشش به طور نسبتاً یکنواخت توزیع شده است و هیچ منطقه انباشته و یا تخلیه شده از نیوبیوم وجود ندارد. دلیل عمده میکروتک ها در

مدت زمان آسیاکاری ۳ ساعت و سرعت چرخش دستگاه ۵۷۰ rpm بود. پودر کامپوزیتی تهیه شده توسط روش پاشش پلاسمایی اتمسفری بر سطح زیر لایه نشانده شد. از آرگون به عنوان گاز حامل و گاز کمکی استفاده شد. سایر شرایط پاشش در جدول ۱ آورده شده است. از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی مورفولوژی پودر کامپوزیتی و پوشش ایجاد شده در شدت جریان های الکتریکی پاشش متفاوت استفاده شد. همچنین برای بررسی آنالیز فازی پوشش در شرایط مختلف پاشش از آزمون پراش پرتو ایکس استفاده شد.

یک سل آزمون الکتروشیمیایی برای اجرای آزمون های پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی مورد استفاده قرار گرفت. الکترومد مرجع یک الکترومد کالومل اشباع بود و گرافیت به عنوان الکترومد کمکی به کار گرفته شد و از محلول رینگر با دمای ۳۷ درجه به عنوان محیط اجرای آزمون های پتانسیودینامیکی استفاده گردید.

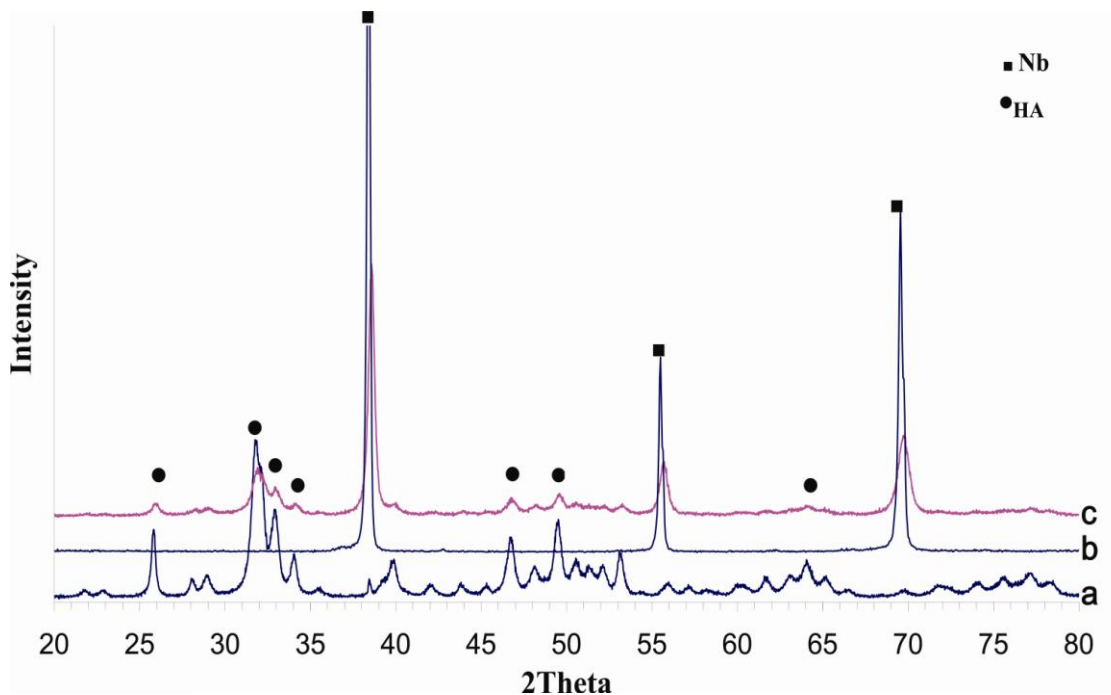
جدول ۱. پارامترهای پاشش پلاسمایی مورد استفاده برای ایجاد پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نیوبیوم بر فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال

آرگون	گاز اولیه
آرگون	گاز کمکی
آرگون	گاز حامل
۸۰۰ و ۶۰۰ و ۴۰۰ آمپر	شدت جریان پاشش الکتریکی
۱۰-۱۲ سانتیمتر	فاصله تفنگ پاشش تا نمونه
۸۰ دور در دقیقه (rpm)	سرعت تغذیه پودر

### نتایج و بحث

#### ارزیابی پودر کامپوزیتی

شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از پودر کامپوزیتی تولید شده به روش آسیاکاری را نشان می دهد. بالا بودن سرعت چرخش سبب شده محدوده گسترده ای از اندازه ذرات پودر کامپوزیتی فراهم شود. اندازه ذراتی که بیشتر برای پاشش استفاده می شود حدود ۵-۱۵ میکرومتر می باشد [۱۲ و ۲۳].



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس (a) پودر هیدروکسی آپاتیت خالص (b) پودر نیوبیوم خالص (c) پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم تولید شده به روش آسیاکاری.

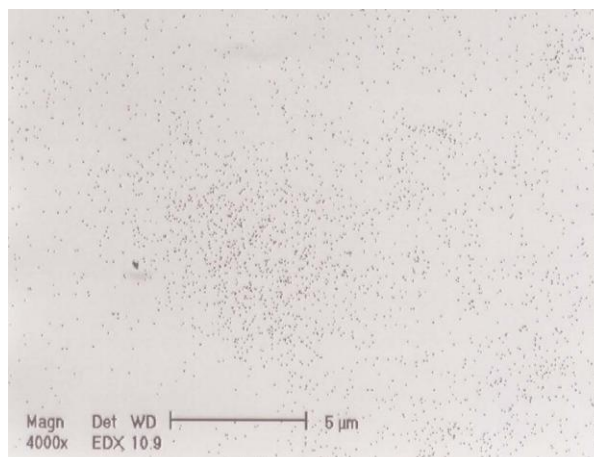
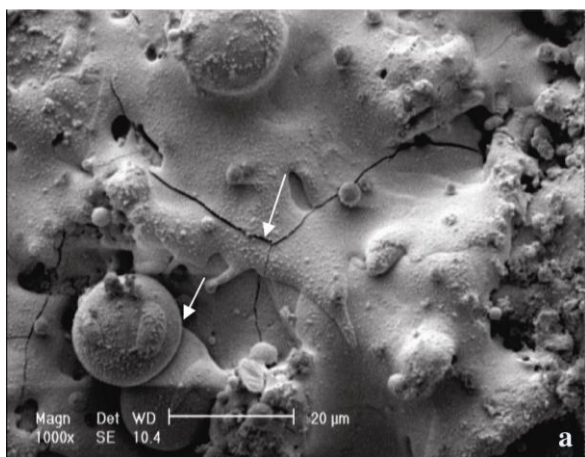
پوشش وجود تنش های حرارتی و تنش های باقیمانده در پوشش و طبیعت ترد و تافنس شکست پایین هیدروکسی آپاتیت موجود در پوشش می باشد [۱۳ و ۱۴].

شکل ۲b الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ایجاد شده در شدت جریان ۴۰۰ آمپر را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود شدت پیک های نیوبیوم و هیدروکسی آپاتیت موجود در پوشش نسبت به پودر کامپوزیتی اولیه کاهش قابل ملاحظه ای را نشان می دهد.

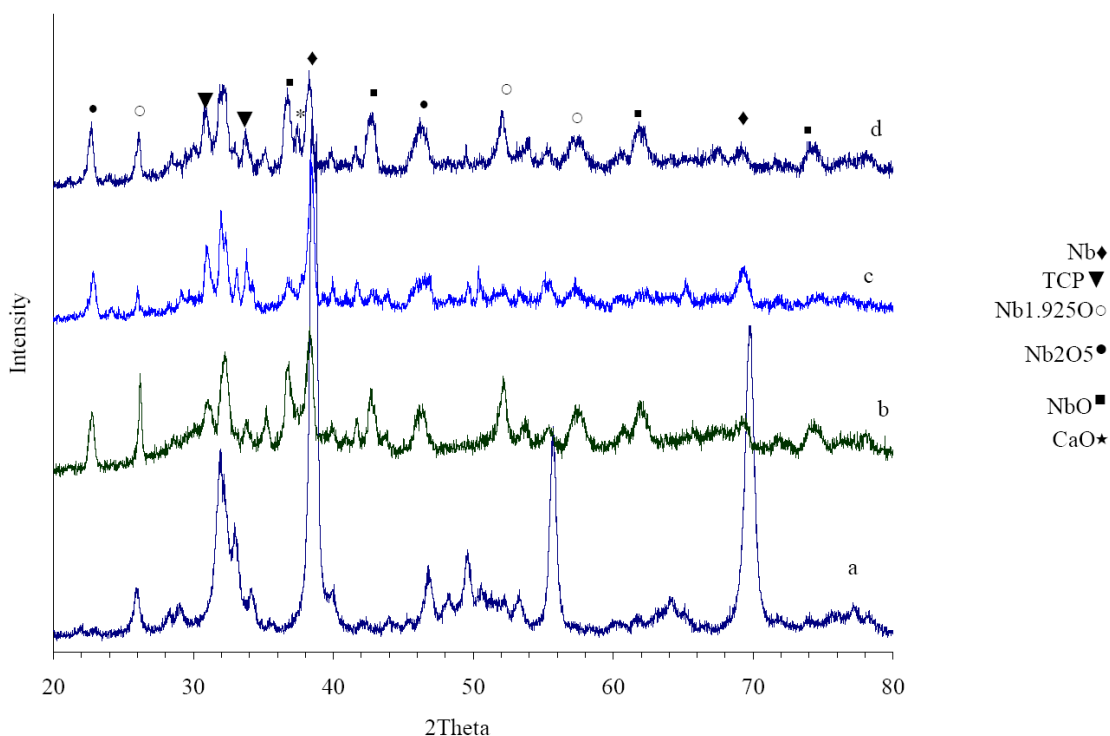
هیدروکسی آپاتیت موجود در پوشش شامل فاز آمورف و مقداری فازهای جدید مانند تری کلسیم فسفات (Tcp) می باشد. فاز آمورف در نتیجه سرد شدن سریع ذرات نیمه مذاب بر روی سطح زیرلایه می باشد. هیدروکسی آپاتیت دارای شبکه کریستالی پیچیده ای می باشد. بنابر این زمان زیادی لازم دارد تا اتم های موجود در شبکه کریستالی بتوانند پس از عبور از شعله داغ پلاسما در جای مخصوص خود قرار بگیرد [۱۳].

پوشش وجود تنش های حرارتی و تنش های باقیمانده در پوشش و طبیعت ترد و تافنس شکست پایین هیدروکسی آپاتیت موجود در پوشش می باشد [۱۳ و ۱۴].

شکل ۲b الگوی پراش پرتو ایکس پوشش ایجاد شده در شدت جریان ۴۰۰ آمپر را نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود شدت پیک های نیوبیوم و هیدروکسی آپاتیت موجود در پوشش نسبت به پودر کامپوزیتی اولیه کاهش قابل ملاحظه ای را نشان می دهد.



شکل ۳. (a) میکروگراف سطح پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۴۰۰ آمپر همراه با میکروترک. (b) تصویر پرتو ایکس از سطح پوشش که بیانگر توزیع نسبتا مناسب ذرات نیوبیوم می باشد.



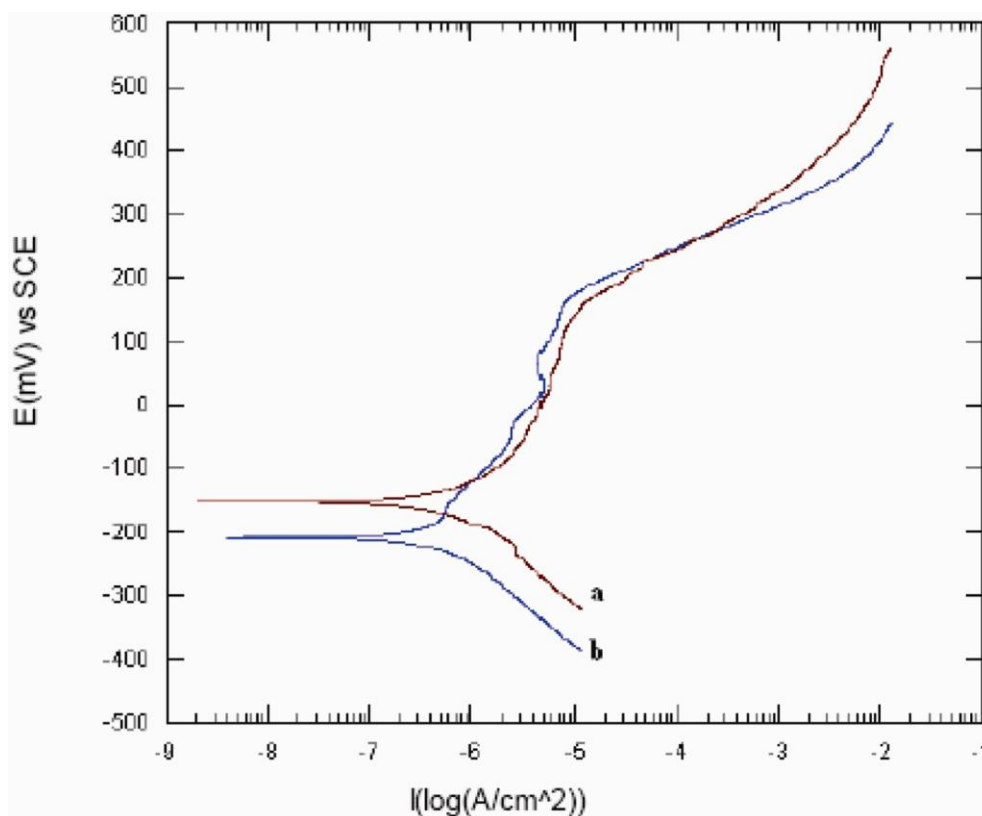
شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس، (a) پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم (b) و (c) و (d) پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم به ترتیب در شدت جریان الکتریکی ۴۰۰ و ۶۰۰ و ۸۰۰ آمپر.

با ایجاد پوشش در این شرایط چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ نزن با پوشش کامپوزیتی به  $75.0 \text{ nA/Cm}^2$  در مقایسه با چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ نزن بدون پوشش ( $150.0 \text{ nA/Cm}^2$ ) کاهش یافته است. کاهش چگالی جریان خوردگی ناشی از ایجاد سد مکانیکی توسط پوشش است به گونه ای که از تماس زیر لایه فلزی با محلول رینگر جلوگیری می کند. ولی همانگونه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد پوشش ایجاد شده در این شدت جریان دارای اندکی ساختار حفره ای شکل و اندکی میکروتورک در سطح پوشش می باشد به گونه ای که از کارایی پوشش به عنوان سد مکانیکی می کاهد.

۳- ارزیابی و آنالیز فازی پوشش ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۶۰۰ آمپر  
همانطور که در شکل ۶a دیده می شود با افزایش شدت جریان پاشش، پوشش ایجاد شده در این شرایط عاری از هرگونه میکروتورک می باشد.

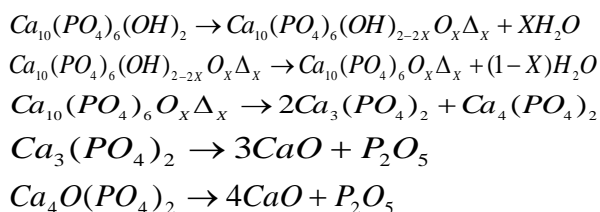
سرعت سرد شدن ذرات مذاب ایجاد شده توسط پلاسمای بر روی سطح زیر لایه در حدود  $10^6 \text{ }^\circ\text{C/Sec}$  می باشد و در این مدت زمان امکان قرارگیری اتم های شبکه هیدروکسی آپاتیت در جای خود فراهم نمی باشد و باعث توسعه فاز آمورف می گردد. علاوه بر این نیوبیوم نسبت به هیدروکسی آپاتیت که سرامیک است دارای ضریب انتقال حرارت بیشتری می باشد و باعث می شود که ذرات نیوبیوم با سرعت بیشتری سرد شوند و به صورت ذراتی با اندازه دانه بسیار کوچک بر سطح زیر لایه رسوب کنند. علاوه بر این مقدار کمی اکسید نیوبیوم در آنالیز فازی پوشش مشاهده می گردد که بیانگر اکسیداسیون نیوبیوم در فرآیند پاشش پلاسمایی اتمسفری می باشد [۱۵ و ۱۳].

۲- رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن با پوشش ایجاد شده در شدت جریان ۴۰۰ آمپر  
نمودار های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی فولاد زنگ نزن بدون پوشش و با پوشش نوین هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم در شدت جریان ۴۰۰ آمپر در شکل ۵ مشاهده می شود.



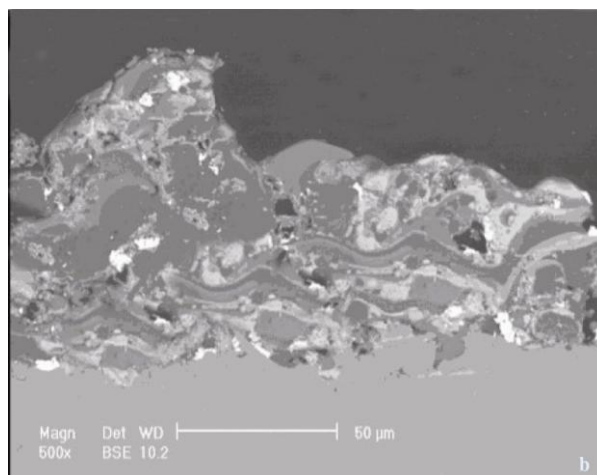
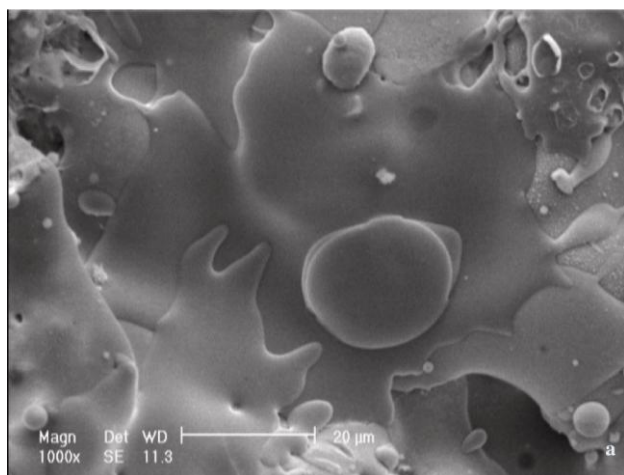
شکل ۵. نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی و آندی در محلول رینگر و دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتیگراد (a) فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بدون پوشش (b) فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال با پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم در شدت جریان الکتریکی ۴۰۰ آمپر.

شکل (c) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش در شدت جریان ۶۰۰ آمپر در مقایسه با پودر کامپوزیتی اولیه را نشان می دهد. هیدروکسی آپاتیت موجود در پودر کامپوزیتی هنگام عبور از دمای بالای پلازما ۲۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ درجه سانتیگراد ناپایدار می گردد و شروع به تجزیه شدن می کند. شروع این تجزیه در دمایی در حدود ۹۰۰ درجه مطابق واکنش زیر می باشد [۱۷ و ۱۸]:



جاهای خالی که در فرمول فوق مشاهده می شود مربوط به موقعیت های خالی یون های OH در امتداد محور C در شبکه کریستالی هیدروکسی آپاتیت می باشد.

همچنین این تصاویر نشان می دهد که در خلال فرآیند پاشش ذرات پودر کامپوزیتی به طور کامل ذوب شده و بر روی یکدیگر انباشته شده اند. این امر باعث شده که ذرات مذاب بتوانند حفرات و فضاهای خالی که توسط ذرات پیشین پر نشده است را پر کند و بر روی یکدیگر فشرده شود. تغییر فرم شدید ذرات کامپوزیت پس از برخورد به سطح زیر لایه فلزی که در بزرگنمایی بالاتر مشاهده می شود، موید ذوب شدن کامل این ذرات می باشد. مقطع عرضی این پوشش در شکل ۶b آورده شده است ساختار ایجاد شده به صورت لایه ای می باشد. لایه های سفید رنگ شامل نیوبیوم و لایه های تیره رنگ شامل هیدروکسی آپاتیت می باشد. وجود نیوبیوم به صورت لایه ای از ساختارهای مطلوب در پوشش های کامپوزیتی است که توسط محققین به آن اشاره شده است [۱۶]. علاوه بر این در این ساختار پوشش، ترک های عمیق که به سمت زیر لایه فلزی راه داشته باشند مشاهده نمی شود.



شکل ۶. (a) میکروگراف سطح پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۶۰۰ آمپر (b) مقطع عرضی همان پوشش.

کامل واکنش تشکیل اکسید کلسیم (CaO) در پوشش فراهم نشده است.

## ۲-۲. رفتار خوردگی فولاد با پوشش ایجاد شده در شدت جریان ۶۰۰ آمپر

نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی فولاد زنگ نزن بدون پوشش و با پوشش ایجاد شده در این شرایط در شکل ۷ مشاهده می شود. با افزایش شدت جریان پاشش به ۶۰۰ آمپر مقاومت به خوردگی هم نسبت به فولاد زنگ نزن بدون پوشش و هم نسبت به فولاد پوشش داده شده در شدت جریان ۴۰۰ آمپر افزایش می یابد. چگالی جریان خوردگی پوشش در این شرایط  $120 \text{ nA/Cm}^2$  می باشد. افزایش مقاومت به خوردگی به دلیل مقاومت بهتر پوشش در برابر یون های موجود در محلول رینگر به سطح فولاد می باشد. این امر دلیل دیگری بر بهبود کیفیت سطح پوشش در این شرایط پاشش دارد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز موید همین مطلب می باشد.

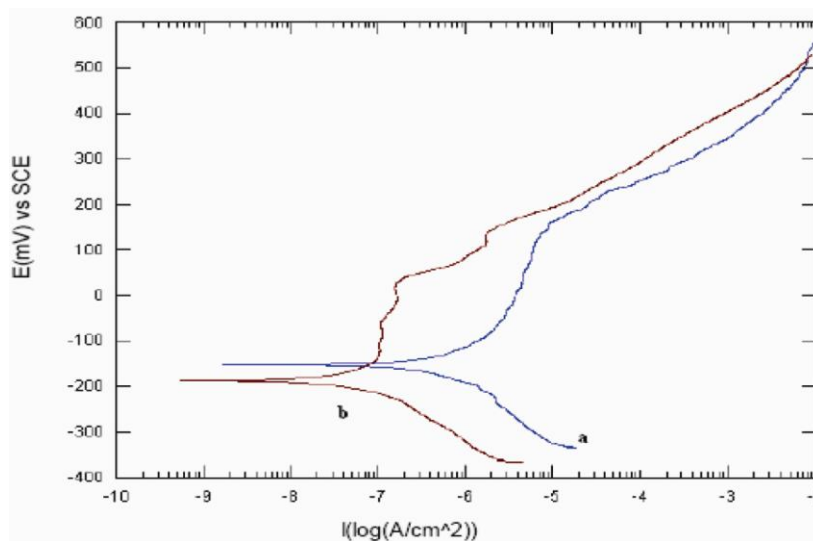
## ۳-۱. ارزیابی و آنالیز فازی پوشش ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۶۰۰ آمپر

با افزایش شدت جریان پاشش دمای شعله پلاسمای و سرعت حرکت ذرات درون پلاسمای به سمت زیر لایه فلزی افزایش می یابد [۲۰]. این امر باعث می شود که برخی از

در دی هیدروکسیله شدن کامل اکسی آپاتیت، زنجیره ای از یون های اکسیژن در برابر محور C در امتداد جاهای خالی ناشی از عدم حضور OH در شبکه کریستالی هیدروکسی آپاتیت قرار دارد. دمای واکنش تعادلی ۳ در حدود ۱۸۴۳ کلوین می باشد [۷]. این پوشش در مقایسه با پودر کامپوزیتی شامل تری کلسیم فسفات (Tcp) و اکسید های مختلفی از نیوبیوم می باشد. تشکیل اکسید های نیوبیوم به خصوص  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  تاثیری بر سازگاری زیستی و کارایی پوشش به عنوان یک کاشتنی ندارد [۱۹]. علاوه بر این مشاهده می شود که پیک های نیوبیوم موجود در پوشش نسبت به پودر اولیه اندکی به سمت چپ جابه جا شده اند. تغییر در موقعیت این پیک ها ناشی از تغییر در پارامتر شبکه نیوبیوم می باشد. عناصر موجود در سیستم پاشش شامل کلسیم اکسیژن و فسفر می تواند با نیوبیوم تشکیل محلول جامد بدهد.

با حل شدن این عناصر در دمای بالا در نیوبیوم پارامتر شبکه نیوبیوم تغییر می کند و باعث تغییر در موقعیت پیک های نیوبیوم در گراف پرتو ایکس می شود. با مقایسه فازهای موجود در گراف پراش پرتو ایکس پوشش با واکنش های ناشی از تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت مشاهده می شود که همه فاز های ناشی از تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت در پوشش وجود ندارد این به این مفهوم است که فرصت کافی و یا دمای لازم برای انجام



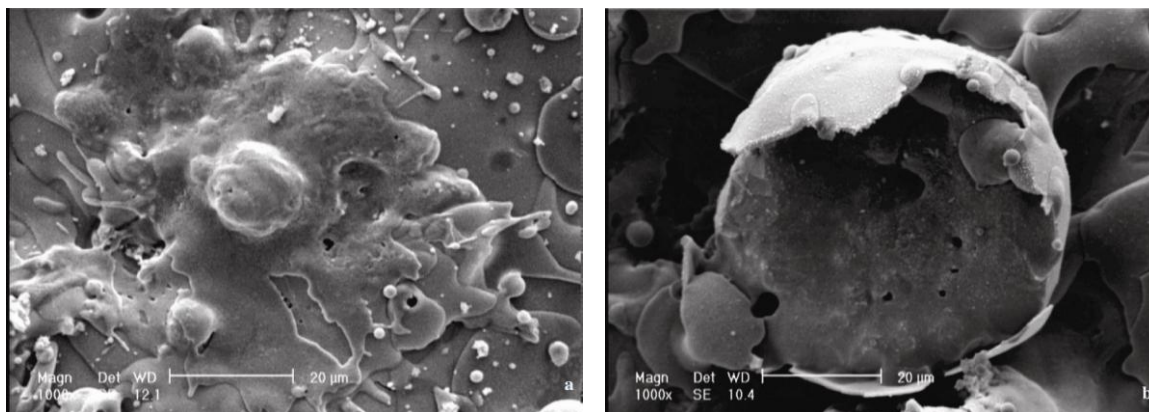


شکل ۷. نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی و آندی در محلول رینگر در دمای  $37 \pm 1$  درجه سانتیگراد (a) فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بدون پوشش (b) با پوشش کامپوزیتی ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۶۰۰ آمپر.

فاز هایی مثل اکسید کلسیم در این پوشش به وجود آمده است. تشکیل اکسید کلسیم که دارای بیشترین نرخ انحلال در محیط بدن نسبت به سایر محصولات ناشی از تجزیه هیدروکسی آپاتیت در پوشش می باشد، کارایی و اثرات مفید هیدروکسی آپاتیت در پوشش را به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش می دهد [۷]. علاوه بر این به وجود آمدن ذرات میان تهی در برخی از قسمتهای پوشش نشان می دهد که در حین عبور ذرات پودر کامپوزیتی از درون پلاسمای، واکنش های مربوط به تجزیه حرارتی HA در پودر کامپوزیتی مطابق با واکنش های بخش ۱-۲ به طور کامل انجام شده است (شکل ۸b). پنتا اکسید دی فسفر  $P_2O_5$  بوجود آمده از تجزیه حرارتی، دارای دمای تصعید پایینی است و به سرعت تبدیل به گاز می شود و باقی ماندن این گاز درون ذرات پودر کامپوزیتی در حال انجماد، سبب ایجاد حفره و میان تهی شدن آن می شود. البته بخار آب ناشی از تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت نیز در تشکیل این حفرات موثر می باشد. نشان داده اند که تشکیل حفره در پودر کامپوزیتی خاص پاشش داده شده در آب به دلایل مشابه رخ داده است [۴]. علاوه بر این توزیع عنصری پراش پرتو ایکس (EDX) از سطح پوشش نشان می دهد که نسبت کلسیم به فسفر ۲/۷-۲/۹ می باشد که این مقدار بیشتر از نسبت کلسیم به فسفر در پودر

ذرات پس از برخورد به سطح زیر لایه پراکنده شوند و سپس بر سطح زیر لایه رسوب کنند. این موضوع به خصوص در شکل ۸a مشاهده می شود. به علاوه، افزایش دمای پلاسمای سبب تسریع در تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت می شود. الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۴d نشان می دهد که واکنشهای مربوط به تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت که در بخش ۱-۲ به آن اشاره شد، به طور کامل انجام شده است. نشان داده شده که فاز آمورف و تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت و تشکیل فاز هایی نظیر تری کلسیم فسفات (TcP) و تترا کلسیم فسفات (TTCP) و اکسید کلسیم (CaO) و محصولات دی هیدروکسیله شده که دارای ساختار نظم کم دامنه هستند مثل اکسی هیدروکسی آپاتیت و اکسی آپاتیت دارای نرخ انحلال بیشتری در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) می باشد [۷]. اگرچه آزاد شدن یون های  $Ca^{2+}$  و  $HPO_4^{2-}$  در محیط بدن و در فصل مشترک بین بافت و ایمپلنت به منظور کمک به تسریع التیام استخوان مفید می باشد ولی وجود مقدار زیادی از این یون ها ناشی از حل شدن هیدروکسی آپاتیت و محصولات آن، باعث افزایش موضعی pH می شود و این موضوع تاثیر مخربی بر سلول های زنده استخوان می گذارد [۲۱]. گراف پرتو ایکس این پوشش نشان می دهد که با افزایش شدت جریان پاشش





شکل ۸. (a) میکروگراف سطح پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نیوبیوم ایجاد شده در شدت جریان الکتریکی ۸۰۰ آمپر. (b) تشکیل حفره در پوشش کامپوزیتی ناشی از تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت در همان شدت جریان.

بیشترین شباهت را به مقدار متوسط چگالی جریان داشته است. همانطور که مشاهده می شود فولاد پوشش دار مقاومت به خوردگی فولاد زنگ نزن را افزایش داده و مقدار آن را به  $400 \text{ nA/Cm}^2$  رسانده است ولی همچنان مقاومت به خوردگی آن نسبت به پوشش ایجاد شده در شدت جریان ۶۰۰ آمپر کمتر می باشد. دلیل عمده آن می تواند حفرات تشکیل شده در سطح پوشش ناشی از تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت در پودر کامپوزیتی باشد. مقاومت به خوردگی آلیاژهای زیست سازگار که به عنوان کاشتی در بدن استفاده می شود دارای اهمیت زیادی می باشد. این امر نه فقط به خاطر کارایی و طول عمر کاشتی در بدن بلکه برای مقابله با تاثیرات مخربی که محصولات خوردگی بر بافت های زنده می گذارد مورد توجه است. مشخص شده است که محصولات خوردگی می تواند تاثیرات مخربی بر متابولیسم سلول های زنده بگذارد، با افزایش مقاومت به خوردگی این اثرات کاهش پیدا می کند [۲۳].

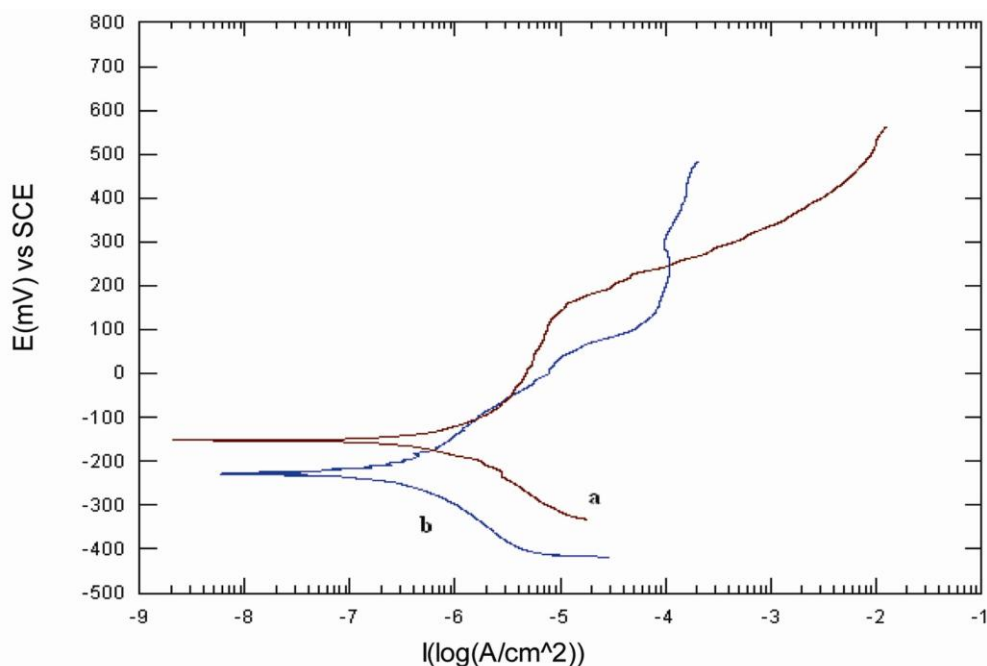
### عملیات حرارتی پوشش ایجاد شده در شدت جریان پاشش ۶۰۰ آمپر

اضمحلال پذیری پوشش های هیدروکسی آپاتیت با گذشت زمان به درجه بلورینگی هیدروکسی آپاتیت بستگی دارد. به منظور افزایش بلورینگی پوشش و حذف فازهای ناخواسته ناشی از پاشش پلاسمایی، از عملیات حرارتی

کامپوزیتی می باشد. دلیل افزایش نسبت وزنی کلسیم به فسفر تبخیر انتخابی ترکیبات هیدروکسی آپاتیت از پودر کامپوزیتی، در شعله داغ پلازما باشد. کاملاً واضح است که وجود حفره درون ذرات پودر کامپوزیتی می تواند تاثیرات مهمی بر خواص پوشش کامپوزیتی ایجاد نماید. اگر این حفرات درون ذرات مذاب نتوانند به سطح پوشش راه پیدا کنند پوششی شامل ترک و حفره خواهیم داشت که بر روی استحکام پیوند پوشش بر زیر لایه و مقاومت به خوردگی زیر لایه تاثیرات مخربی خواهد داشت [۲۲]. فازهای بوجود آمده در این شرایط که درالگوی پراش پرتو ایکس (XRD) شکل ۴d نشان داده شده دلیل دیگری بر انجام کامل واکنش تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت می باشد. به عبارتی با افزایش شدت جریان پاشش از ۶۰۰ به ۸۰۰ آمپر علاوه بر افزایش تجزیه هیدروکسی آپاتیت در پودر کامپوزیتی مقدار بیشتری نیز از اکسیدهای نیوبیوم در فرآیند پاشش به وجود آمده است. این امر نشان می دهد در این شرایط پاشش حفاظت کافی و مناسب از پودر کامپوزیتی به عمل نیامده است.

### ۲-۳. رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن با پوشش ایجاد شده در شدت جریان ۸۰۰ آمپر

نمودار پلاریزاسیون پوشش ایجاد شده در شدت جریان ۸۰۰ آمپر و فولاد بدون پوشش در شکل ۹ نشان داده شده است این نمودار به این علت انتخاب شده است که



شکل ۹. نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی و آنودی در محلول رینگر در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد (a) فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بدون پوشش (b) فولاد زنگ نزن پوشش داده شده در شدت جریان الکتریکی ۸۰۰ آمپر.

برای فولادهای زنگ نزن اتفاق می افتد پدیده حساس شدن می باشد. در این پدیده با تشکیل کاربید کروم در مرز دانه ها، نواحی مجاور از کروم تخلیه شده و نواحی مستعدی را برای خوردگی فراهم می کند. مطالعات پژوهشگران نشان داده است که در دمای ۶۵۰ درجه و در مدت زمان ۲ ساعت هیچگونه کاربید کروم ( $Cr_{23}C_6$ ) و یا ( $Fe_2Mo$ ) تشکیل نشده است و اگر دما به ۶۰۰ درجه کاهش یابد تا مدت زمان ۱۶ ساعت هیچگونه کاربیدی و یا فازهای ناخواسته در فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال مشاهده نمی شود [۲۷ و ۲۸]. از این رو انتظار می رود که با عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه خواص خوردگی زیر لایه تحت تاثیر قرار نگیرد. از طرف دیگر محققین نشان داده اند رطوبت نقش مهمی در تبدیل فاز های ناخواسته به هیدروکسی آپاتیت دارد اگر چه دما عامل بسیار مهمی می باشد که بر دگرگونی فاز آمورف به کریستالی تاثیر می گذارد ولی رطوبت نیز در این امر نقش تعیین کننده ای دارد. به گونه ای که بدون حضور  $H_2O$  امکان حذف فاز تری کلسیم فسفات و افزایش بلورینگی پوشش وجود ندارد. تبلور فاز آمورف به صورت کنترل نفوذی می باشد.

استفاده می کنند [۲۴]. این فاز ها شامل تری کلسیم فسفات (TCP) و اکسید کلسیم ( $CaO$ ) می باشد که در شرایط مختلف پاشش با شدت های متفاوت در گراف پراش پرتو ایکس شکل ۴ شناسایی شده است.

نتایج آنالیز حرارتی<sup>۱</sup> (DTA) واگنر و فرسون که به ترتیب در اتمسفر گاز آرگون و هوا انجام شد نشان داد که در حوالی دمای ۶۵۰-۶۰۰ درجه پیک های گرمازا<sup>۲</sup> مشاهده می شود. این پیک ها بیانگر تبدیل مواد غیر هیدروکسی آپاتیت نظیر تری کلسیم فسفات به هیدروکسی آپاتیت بلورین می باشد [۲۵ و ۲۶].

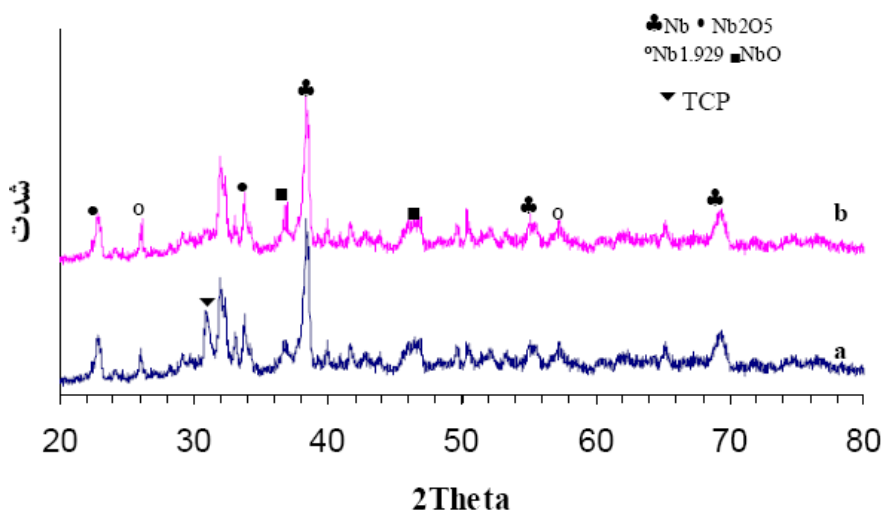
در این پژوهش با توجه به نتایج کارهای تحقیقاتی گذشته دمای مناسب برای عملیات حرارتی ۶۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد زیرا در این دما علاوه بر تامین انرژی اکتیواسیون لازم برای انجام دگرگونی تاثیر مخربی هم بر زیر لایه ایجاد نمی شود. یکی از عیوبی که در دمای بالا

<sup>1</sup> Diffrential Thermal Analysis

<sup>2</sup> Exothermic

مطالعات محققین دیگر نیز نشان داده است که عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت زمان ۱ ساعت در محیط خلاء نیز نتوانسته است باعث حذف فاز تری کلسیم فسفات و یا فازهای آمورف به هیدروکسی آپاتیت بلورین شود و به نظر می رسد فازهای ذکر شده در محیط مورد اشاره به صورت کاملا پایدار باقی مانده اند [۳۰]. به همین دلیل برای عملیات حرارتی پوشش های ایجاد شده در شرایط پاشش متفاوت از عملیات حرارتی در اتمسفر مرطوب استفاده شد. تاثیر رطوبت رطوبت در محیط عملیات حرارتی را می توان به این صورت توضیح داد که با انجام عملیات حرارتی اتم های موجود در پوشش از انرژی کینتیکی بیشتری بر خوردار می شوند که امکان نفوذ سریع تر را برای آن ها فراهم می کند. این نفوذ سریع باعث افزایش سرعت استحاله فازی و تسریع در همگن شدن پوشش می گردد [۳۱]. در مدت زمان عملیات حرارتی پوشش در اتمسفر مرطوب و در مدت زمان ۱/۵ ساعت شدت فاز تری کلسیم فسفات به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش پیدا می کند به گونه ای که می توان گفت فاز تری کلسیم فسفات در اثر عملیات حرارتی در محیط مرطوب حذف شده است. این در حالی است که در همین دما و زمان در اتمسفر گاز آرگون هیچگونه استحاله ای صورت نگرفته است.

ملکول های آب می تواند با فاز آمورف کلسیم فسفات واکنش داده و گروه های OH در ملکول آب می تواند جاهای خالی موجود در شبکه کریستالی فاز آمورف که در نتیجه دهیدراته شدن هیدروکسی آپاتیت در شعله پلاسما می باشد را پر کند و شا ملکول های آب باعث افزایش ضریب نفوذ اتم های موجود در فاز آمورف و تری کلسیم فسفات می شود. مطالعات دیگر پژوهشگران نشان داده است که با انجام عملیات حرارتی پوشش های هیدروکسی آپاتیت می توان ساختاری همگن به دست آورد [۲۹]. تاثیر عملیات حرارتی در اتمسفر گاز آرگون در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱/۵ ساعت بر روی فازهای موجود در پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - نیوبیوم در شدت جريان الکتریکي ۶۰۰ در اتمسفر گاز آرگون و محیط مرطوب در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می شود پس از عملیات حرارتی به مدت زمان ۱/۵ ساعت در اتمسفر گاز آرگون فاز تری کلسیم فسفات از پوشش حذف نشده است و تنها برخی از پیک های مربوط به اکسید نیوبیوم اندکی افزایش پیدا کرده است این امر می تواند ناشی از اکسیداسیون جزئی نیوبیوم در کوره عملیات حرارتی باشد.



شکل ۱۰. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی (a) عملیات حرارتی شده به مدت زمان ۱/۵ ساعت در اتمسفر گاز آرگون (b) عملیات حرارتی شده به مدت زمان ۱/۵ در محیط مرطوب.

## نتیجه گیری

شدت جریان پاشش تاثیر مهمی بر روی خواص و مورفولوژی پوشش و به دنبال آن رفتار خوردگی نمونه های پوشش داده شده دارد به گونه ای که با افزایش شدت جریان از ۴۰۰ به ۶۰۰ آمپر میکروترک ها و تخلخل های موجود در پوشش حذف گردیده و مقاومت به خوردگی فولاد پوشش داده شده در این شرایط به مقدار قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. در شدت جریان ۶۰۰ آمپر تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت نسبت به سایر شرایط بهینه می باشد به گونه ای که این تجزیه حرارتی تاثیر مخربی بر پوشش ندارد. عملیات حرارتی پوشش ایجاد شده در شرایط پاشش بهینه به منظور حذف فازهای نامطلوب باقیمانده نشان داد که می توان در حضور اتمسفر مرطوب فاز تری کلسیم فسفات را حذف کرد و پوششی همگن و یکنواخت به دست آورد. افزایش شدت جریان پاشش به ۸۰۰ آمپر، سبب تسریع در انجام واکنش های مربوط به تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت موجود در پودر کامپوزیتی می شود و با تولید گازهای  $H_2O$  و  $P_2O_5$  ناشی از تجزیه حرارتی پوششی حاوی حفرات به دست می آید که از کارایی و تاثیرات مفید پوشش می کاهد.

## مراجع

1. K.T. Oh and Y.S. Park, *Plasma sprayed coating of hydroxyapatite on super austenitic stainless steels*, Surface and Coatings Technology, 110(1998)4-12
2. S. Kannan, A. Balamurugan and S.Rajeswari, *Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO<sub>3</sub> passivated 316L SS for implants applications*, Electrochemica Acta, 50(2005)-2065-2072
3. V. Stanic, A. Carrado and F. Firori, *Characterization of microstructure and residual stresses in hydroxyapatite coatings on titanium prostheses*, Journal of Neutron research, 2004Vol.12(1-3),pp117-122
4. R.X. Sun, Y.P. Lu and M.S. Li, *Characterization of hydroxyapatite particles plasma sprayed into water*, Surface and Coating Technology, 190(2005)281-286
5. C.H. Quek, K.A. Khor and p. Cheang, *Influence of processing parameters in plasma spraying/ Ti-6Al-4V composite coatings*, Journal of Material Processing Technology, 89-90(1999)550-555
6. L. Yang, Y. Leng and L.T. Weng, *Characterization of chemical inhomogeneity in plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Biomaterials, 24(2003)2585-2592
7. R.B. Heimann, *Thermal spray of biomaterials*, Surface and Coating Technology, 201(2006)2012
8. Y.P. Lu and G.Y. Xiao, *Microstructural inhomogeneity in plasma sprayed hydroxyapatite coating and effect of post-heat treatment*, Applied surface science, 252(2006)2412
9. C.W. Yang, T.M. Lee and T.S. Lui, *Effect of post vacuum heating on the microstructural feature and bonding strength of plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Materials Science and Engineering C, 26(2006)1395-1400
10. Y.W.G. Khor, D. Pan and P. cheang, *Activity of plasma sprayed yttria stabilized zirconia reinforced hydroxyapatite / Ti-6Al-4V composite coating in simulated body fluid*, Biomaterials, 25(2004)3177-3185
11. H. Matsuno, A. yokoyama and F. Watari, *Biocompatibility and osteogenesis of refractory metals implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium*, Biomaterials, 22(2001)1253-1262
12. United States Patents:5631044
13. X. Zheng, M. Huang and C. Ding, *Bond strength of plasma sprayed hydroxyapatite/ Ti composite coatings*, Biomaterials, 21(2000)841-849
14. 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*, Dental Materials, 19(2003) 188-198
15. L. Sun, C.C. Berndt and C.P. Grey, *Phase, structure and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings*, Materials Science and Engineering A, 360(2003)70-8

16. Z.L. Dong, K.A. Khor, C.H. Quek, TEM and STEM analysis on heat-treated and in vitro plasma sprayed hydroxyapatite/ Ti-6Al-4V composite coating, *Biomaterials*, 24(2003)97-105
17. O. Grabmann and R.B. Heimann, Compositional and microstructural changes of engineered plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates during incubation in protein-free simulated body fluid, *Journal of Biomedical Material Research*, 53 (6) (2000)685.
18. M.T. Carayon and J.L. Lacout, Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings, *Journal Solid State Chemistry*, 172 (2003) 339
19. E. Eisenbarth, D. Velten and J. Breme, Biomimetic implant coatings, *Biom-olecular Engineering*, 24 (2007), 27-32
20. F. Qunbo, W. Lu and W. Fuchi, Modeling influence of basic operation parameters on plasma jet, *Journal of Material Processing Technology*, 198(2008)207-212
21. L. Chou, B. Marek and W.R. Wagner, *Biomaterials*, 19(1999)977.
22. R.X. Sun, Y.P. Lu and M.S. Li, Formation of hollow spheres of hydroxyapatite in plasma spraying, *Surface engineering*, 2003. Vol.19 No.5
23. M.H. Fathi and F. Azam, Novel Hydroxyapatite/ tantalum surface coating in metallic dental implant, *Materials Letters*, 61 (2007) 1
24. Z.L. Dong, K.A. Khor, C.H. Quek, T.J. White and P. Cheang, TEM and STEM analysis on heat-treated and in vitro plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite, *Biomaterials*, 97-105 (2003)
25. Y.C. Tsui and C. Doyle, Plasma sprayed hydroxyapatite coating on titanium substrates Part 2: optimization of coating properties, *Biomaterials*, 19(1998) 2031-2043
26. K. CPAT and W. JGC, Calcium phosphate plasma-sprayed coating and their stability: an in vivo study, *J Biomed Mater Res*, 1994:28;909-17
27. H. Sahlaui, Effects of ageing conditions on precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI316L: experimental and modeling results, *materials Science and Engineering A*, 372(2004)98-108
28. M. Matuala and L. Hyspecka, Interg-ranular corrosion of AISI316L steel, *materials characterization*, 46(2001) 203-210
29. Y.P. Lu, Microstructural inhomogeneity in plasma- sprayed hydroxyapatite coating and effect of post-heat treatment, *Applied surface science* 2005
30. Q. Zhang, J.C.J. Feng, Y. Cao, C. Deng, Dissolution and mineralization behaviors of HA coatings, *Biomaterials*, 24 (2003) 4741-4748
31. J. Chen and W. Tong, Effect of water vapor pressure and temperature on the morphous-to-crystalline HA conversion during heat treatment of HA coatings, *J. Biomed. Mater. Res*, 34(1997)15.