

Improvement of Electrochemical Behavior of Nitinol by Hydroxyapatite–Tantalum Oxide Coating Fabricated via Electrophoretic Deposition for Biomedical Applications

Nazila Horandghadim^{*1,2} and Jafar Khalil Allafi^{1,2}

1- Advanced Materials Research Institute, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

2- Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran

* Corresponding author, Email: nazilahorand@gmail.com

ABSTRACT

Introduction and Objectives: The widespread application of NiTi alloys in biomedical implants is constrained by the release of nickel ions, which may provoke allergic responses and carcinogenic risks. Employing biocompatible hydroxyapatite composite coatings offers a promising approach to suppress nickel ion leaching and improve the electrochemical performance of NiTi alloys. This study focuses on assessing how varying the concentration of a secondary phase within the composite affects the coating's composition, microstructure, and the overall electrochemical behavior of the substrate.

Materials and Methods: Hydroxyapatite–tantalum oxide composite coatings were produced on NiTi substrates via the electrophoretic deposition method. Tantalum oxide was introduced into the hydroxyapatite nanoparticle suspension at concentrations of 10, 15, and 20 wt.%. All coated samples were sintered at 800 °C for one hour under vacuum conditions.

Results: Experimental findings, based on nickel ion release measurements, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy, clearly demonstrate that increasing the content of the secondary phase within the composite significantly enhances the corrosion resistance of the underlying NiTi substrate. The positive effect of the secondary phase on the adhesion strength of hydroxyapatite coating to NiTi was assessed using a tensile test.

Conclusion: Engineering composite coatings with dense structural characteristics, designed to restrict the ingress of environmental corrosive species and to block nickel ion diffusion, presents a robust strategy for the safe and durable utilization of NiTi alloys in biomedical applications.

Keywords: Electrophoretic deposition; NiTi alloy; Hydroxyapatite-tantalum oxide coating; Adhesion strength; Ni ions release; Electrochemical behavior.

بهبود رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ نایتینول با اعمال پوشش هیدروکسی آپاتیت-اکسید تانتالم به روش الکتروفوریتیک برای کاربردهای زیست پزشکی

نازیلا هوراند قدیم^{۱*} و جعفر خلیل علافی^۲

۱- پژوهشکده مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: nazilahorand@gmail.com

چکیده

مقدمه و اهداف: رهایش یون‌های نیکل از آلیاژ نیکل-تیتانیم که باعث بیماری‌های حساسیت‌زا و سرطان می‌شود، کاربرد آن را به عنوان کاشتنی در بدن محدود می‌سازد. اعمال پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت زیست‌سازگار، یک رویکرد مؤثر در کنترل رهایش یون نیکل و بهبود رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف فاز ثانویه کامپوزیتی روی ترکیب و ریزساختار پوشش و از طرفی رفتار الکتروشیمیایی زیرلایه است.

مواد و روش‌ها: در تحقیق حاضر، پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-اکسید تانتالم با استفاده از روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک روی سطح زیرلایه نیکل-تیتانیم ایجاد شدند. غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی از اکسید تانتالم به سوسپانسیون نانوذرات هیدروکسی آپاتیت اضافه شد. تف‌جوشی نمونه‌ها، در دمای ۸۰°C و به مدت یک ساعت در کوره خلاء انجام گرفت.

یافته‌ها: تأثیر مثبت افزایش فاز ثانویه داخل پوشش کامپوزیتی روی استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه، با آزمون کشش و مقاومت به خوردگی زیرلایه، با آزمون‌های رهایش نیکل، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تأیید گردید.

نتیجه‌گیری: ایجاد پوشش با ساختارهای متراکم با هدف کاهش نفوذ یون‌های خورنده محیط به زیرلایه و مسدود شدن مسیر خروج یون‌های نیکل، یک روش عملی برای کاربرد نیکل-تیتانیم در کاربردهای زیست پزشکی است.

واژه‌های کلیدی: رسوب‌دهی الکتروفوریتیک، آلیاژ نیکل-تیتانیم، پوشش هیدروکسی آپاتیت-اکسید تانتالم، استحکام چسبندگی، رهایش یون نیکل، رفتار الکتروشیمیایی.

۱- مقدمه

ایده تعمیر و تثبیت استخوان با به کارگیری کاشتنی، از اواسط قرن بیستم در جراحی‌های ارتوپدی عملی گردید. مواد انتخابی برای کاشتنی‌های ارتوپدی، به خصوص برای کاربردهای تحمل بار، باید از زیست‌سازگاری عالی، مقاومت به خوردگی فوق‌العاده در محیط بدن، استحکام بالا، مدول الاستیک پایین، مقاومت به خستگی و سایش بالا و شکل‌پذیری بالا برخوردار بوده و همچنین سمیت سلولی ایجاد نکنند (۱). در بین کاشتنی‌های ارتوپدی فلزی، آلیاژ هوشمند نایتینول (NiTi) به سبب داشتن دو ویژگی مکانیکی بی‌نظیر و مشابه استخوان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. آلیاژ NiTi دارای کرنش بازیابی‌شونده به میزان ۱۰ درصد (بالتر از بافت استخوانی با ۲ درصد کرنش) و مدول الاستیسیته نزدیک به مدول الاستیسیته استخوان کورتیکال (۳۰-۱۰ GPa) است (۲ و ۳). علی‌رغم مزایای بیان‌شده، سطح کاشتنی‌های NiTi از نظر زیستی خنثی هستند و به همین دلیل، بعد از کاشت در بدن موجود زنده توسط یک بافت چربی احاطه می‌شوند و در نتیجه آلیاژ از محیط اطراف خود جدا شده و یک فضای کوچکی بین استخوان و کاشتنی NiTi به وجود می‌آید که این نیز در نهایت منجر به شکست کاشتنی می‌شود و بیمار نیاز به جراحی مجدد پیدا می‌کند (۴). از طرف دیگر، یون Ni^{3+} در محیط‌های زیستی می‌تواند از آلیاژ NiTi رها شود که اگر مقدار آن در بدن از حد مجاز تجاوز کند، باعث اثرات مخرب مانند واکنش‌های حساسیت‌زا، تخریب DNA و مرگ سلولی در بافت‌های مجاور می‌شود که زیست‌سازگاری را کاهش می‌دهد (۵)؛ بنابراین اصلاح عملکرد سطح آلیاژ NiTi برای بهبود زیست‌فعالی و جلوگیری از رهائش یون‌های Ni و رساندن آن به زیر حد استاندارد، افزایش مقاومت به خوردگی و پایداری آلیاژ در محیط خورنده بدن ضروری است. طبق مطالعات انجام‌گرفته، اعمال پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت^۱ یکی از مناسب‌ترین راهکارها است. HA با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ که ماده معدنی استخوان موجودات زنده است؛ چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌های استخوان و نیز رشد

آپاتیت استخوان‌مانند را روی کاشتنی‌های استخوانی افزایش داده و پیوند استخوانی بین کاشتنی و محیط میزبان را فراهم می‌سازد (۶). فاز ثانویه زیست‌سازگار و زیست‌فعال مانند TiO_2 (۷)، ZnO (۸)، ZrO_2 (۹) و نانولوله‌های کربنی^۲ (۱۰)، با هدف کاهش تردی و بهبود چقرمگی شکست در زمینه پوشش HA اضافه می‌شود. از سال ۱۹۹۷، مواد بر پایه تانتالم (Ta) با داشتن مجوز سازمان غذا و دارو در زمینه پزشکی به کار می‌روند (۱۱). اکسید این فلز یعنی Ta_2O_5 ، مقاومت به خوردگی بالا، زیست‌سازگاری بسیار خوب، پایداری زیستی بالا، سختی عالی، مقاومت به سایش مناسب و قابلیت استخوان‌سازی دارد. از این رو، Ta_2O_5 را می‌توان به عنوان فاز ثانویه تقویت‌کننده زمینه پوشش HA معرفی کرد (۱۲-۱۵). در این راستا، مکنامارا و همکاران (۱۶)، به منظور افزایش مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری لایه محافظ TiO_2 در سطح آلیاژ NiTi، لایه نازک اکسید Ta را به روش کندوپاش واکنشی ایجاد کردند. براساس ارزیابی رفتار چسبندگی سلولی، پوشش به دست‌آمده هیچ‌گونه سمیت سلولی ایجاد نکرده و این نشان‌دهنده زیست‌سازگاری و مقاومت به خوردگی اکسید Ta است. همچنین، وانگ و همکاران (۱۷)، بهبود خواص ضدخوردگی، جذب پروتئین و متعاقباً جذب سلول‌های مزانشیمی استخوان خرگوش را در کاشتنی Ta بعد از اعمال پوشش نانولوله Ta_2O_5 روی سطح آن مشاهده کرده‌اند. براساس نتایج گزارش‌شده از تحقیقات متعدد، خواص زیستی کاشتنی‌های Ti، از طریق ایجاد پوشش‌های عامل‌دار، شامل کلسیم فسفات‌ها یا Ta_2O_5 بهبود می‌یابد. پوشش‌های حاوی کلسیم فسفات‌ها، جهت افزایش زیست‌سازگاری کاشتنی‌های Ti با بافت استخوانی اعمال می‌شوند. پوشش‌های Ta_2O_5 ، پایداری شیمیایی کاشتنی را تضمین می‌کنند و می‌توانند واکنش بین سلول‌های بافت زنده با سطح کاشتنی را به طور مثبت تحت تأثیر قرار دهند. از این رو، رادنو و همکاران (۱۴)، پوشش‌هایی شامل کلسیم فسفات و Ta_2O_5 را روی Ti ایجاد کردند تا به طور هم‌زمان از خواص مناسب و ذاتی این ترکیبات بهره ببرند. سان و همکاران (۱۸)، پیرو مطالعات اولیه در جهت بهبود ضعف‌های زیستی و خوردگی

TiO₂ (۲۹)، شیشه‌های زیستی (۳۰) و یا ترکیبی از مواد زیست‌سازگار مختلف با هدف بهبود خواص مکانیکی، چسبندگی و رفتار خوردگی، به‌عنوان اجزاء استحکام‌بخش به زمینه پوشش HA با روش EPD ترکیب شده‌اند. با توجه به مطالب فوق، در پژوهش حاضر به تأثیر غلظت‌های مختلف فاز ثانویه Ta₂O₅ در زمینه پوشش خالص HA روی سیستیک فرآیند EPD، ترکیب شیمیایی، ساختار، میزان رهایش یون نیکل به‌همراه رفتار خوردگی NiTi پوشش داده‌شده به روش EPD پرداخته شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- استخراج و مشخصه‌یابی پودر HA طبیعی

به‌منظور استخراج پودر HA طبیعی^۶ به روش کلسینه‌کردن، ابتدا قلم‌گاو جهت چربی‌زدایی و حذف ناخالصی‌های ماکروسکوپی به مدت یک ساعت در آب جوشانده شد. عملیات حرارتی تکه‌های استخوان گاوی در کوره‌ای با دمای ۸۰۰°C به مدت شش ساعت جهت حذف ناخالصی‌های آلی و استخراج HA طبیعی سفیدرنگ صورت گرفت. سپس محصول کلسیناسیون با هاون دستی به پودر ریز تبدیل شدند. درنهایت برای به‌دست آوردن پودر HA با اندازه ذرات نانو، پودرها به مدت ۱۳ h در آسیاب سیاره‌ای با محفظه و گلوله‌هایی از جنس فولاد سخت‌شده، با نسبت گلوله به پودر ۱۲ به ۱ و سرعت ۲۵۰ rpm تحت گاز آرگون ریز شدند؛ زمان روشن و خاموش شدن آسیاب ۳۰ min و میزان اسید استناریک ۳ درصد وزنی بود.

۲-۲- آماده‌سازی زیرلایه

در این پژوهش، آلیاژ NiTi با ۵۰/۹ درصد اتمی نیکل به عنوان زیرلایه انتخاب شد. نمونه‌های دیسکی شکل به قطر ۱/۳ cm و ضخامت ۱ mm و نمونه‌های مستطیلی شکل با طول ۲ cm، عرض ۱ cm و ضخامت ۱ mm از میله آلیاژ NiTi با استفاده از برش سیمی تهیه شدند. آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها قبل از فرآیند پوشش‌دهی با EPD، به این صورت انجام گرفت: نمونه‌ها با

سطح کاشتنی Ti، به این نتیجه رسیدند که اضافه نمودن Ta به Ti باعث کاهش مدول الاستیسیته و افزایش مقاومت به خوردگی Ti می‌شود. همچنین سطح Ti پوشش داده شده با Ta₂O₅، از لحاظ شیمیایی و حرارتی پایدار بوده و سازگاری سلولی مناسب، رشد آپاتیت و مقاومت به خوردگی بیشتر از سطح Ti بدون پوشش دارد؛ بنابراین، آن‌ها پوششی از Ta₂O₅ (لایه داخلی) و فسفات کلسیم (لایه بیرونی) روی Ti، جهت افزایش مقاومت به خوردگی، زیست‌فعالی و سازگاری سلولی آن ایجاد نمودند. تحقیقات نشان داده‌اند که حضور Ta₂O₅ در پوشش‌های تولیدشده با روش‌های مختلفی مانند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسما^۳ منجر به افزایش تراکم، چسبندگی و مقاومت به خوردگی پوشش روی زیرلایه‌های تیتانیومی می‌شود (۱۹). علاوه بر Ta₂O₅، اکسیدهای فلزی دیگری نیز به‌منظور بهبود عملکرد پوشش‌های HA مورد بررسی قرار گرفته‌اند. برای مثال افزودن نانوذرات TiO₂ (۲۰) یا اکسید نیوبوم Nb₂O₅ (۲۱)، به پوشش HA روی آلیاژ NiTi، به‌طور مؤثری مقاومت به خوردگی را افزایش داده و از رهایش یون‌های نیکل جلوگیری کرده است. همچنین، استفاده از کامپوزیت‌های چندجزئی مانند HA-TiO₂-ZnO (۲۲)، یا افزودن ذراتی با خواص زیست‌فعال ذاتی مانند سیلیکای مزوپور (SiO₂) (۲۳)، راهکارهایی برای دستیابی همزمان به خواص ضدباکتریایی و بهبود استخوان‌سازی بوده‌اند. این مطالعات همگی بر این نکته توافق دارند که مهندسی یک پوشش کامپوزیتی، رویکردی کارآمد برای غلبه بر ضعف‌های پوشش خالص HA است.

از میان روش‌های مختلف رسوب‌نشانی HA و کامپوزیت‌های آن، استفاده از روش رسوب‌دهی الکتروفوریتیک^۴ برای کاربردهای پزشکی به دلایل مختلفی همچون هزینه پایین تجهیزات، سادگی فرآیند، کنترل ضخامت پوشش، ایجاد پوشش‌های یکنواخت، امکان رسوب‌گذاری استوکیومتری، درجه خلوص بالا پوشش حاصل و تشکیل پوشش در بدنه‌هایی با شکل‌های پیچیده، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۲۴-۲۶). مواد کربنی (مانند اکسید گرافن)^۵ (۲۷)، فلزات (مانند Ti) (۲۸)، اکسیدهای فلزی (مانند

جدول ۱- نام‌گذاری نمونه‌های پوشش داده‌شده

نمونه	پوشش
nHA	هیدروکسی آپاتیت
nHA-10Ta ₂ O ₅	هیدروکسی آپاتیت-۱۰ درصد وزنی اکسید تانتالم
nHA-15Ta ₂ O ₅	هیدروکسی آپاتیت-۱۵ درصد وزنی اکسید تانتالم
nHA-20Ta ₂ O ₅	هیدروکسی آپاتیت-۲۰ درصد وزنی اکسید تانتالم

۴-۲- فرآیند EPD

در سل الکتروفورتیک، صفحه گرافیتی با ابعاد ۴ cm × ۲ cm، به عنوان الکترود آند با فاصله ۱ cm از نمونه NiTi، به عنوان الکترود کاتد توسط نگهدارنده قرار گرفت. به منظور اعمال میدان الکتریکی در سل الکتروفورتیک، از یک منبع تغذیه DC مدل PSD 2600 ساخت شرکت فناوران سهند آذر استفاده شد. پوشش دهی از سوسپانسیون‌های پایدار حاوی نانوذرات nHA و nHA-Ta₂O₅، در ولتاژ ثابت ۶۰V و زمان ۶۰s انجام گرفت. نام‌گذاری نمونه‌های پوشش داده‌شده طبق جدول (۱) انجام گرفت. از طرفی، جهت بررسی سینتیک فرآیند EPD از سوسپانسیون‌های حاوی nHA و nHA-Ta₂O₅ تغییرات لحظه‌ای وزن رسوب با اعمال ولتاژ ۶۰ V به مدت ۳۶۰ s با استفاده از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۱ mg (Sartorius Lab Instruments GmbH & Co. KG, ENTRIS 2241-1s) ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری و به صورت آنلاین ثبت گردید. برای این منظور، از بسته لوازم اندازه‌گیری چگالی مخصوص ترازو استفاده شد. سل الکتروفورتیک روی سکوی فلزی؛ بدون تماس با کفه ترازو قرار گرفت و نمونه مستطیلی شکل NiTi با سطح مقطع ۱ cm² در معرض پوشش دهی توسط رشته نازک مسی از وسط قاب فلزی با قلاب، به داخل سل حاوی سوسپانسیون آویزان شد که طرف دیگر رشته مسی به کاتد متصل گردید. سپس ترازو در صفر تنظیم و ولتاژ ۶۰ V به مدت ۳۶۰ s اعمال شد.

۴-۵- خشک کردن و تف‌جوشی پوشش‌ها

پس از پوشش دهی، نمونه‌ها در وضعیت افقی در اتمسفر هوا به

استفاده از ورقه‌های سمباده استاندارد با شماره‌های P۱۰۰ تا P۶۰۰ تا حذف کامل لایه اکسیدی اولیه و اثرات برش سیمی، به صورت یکنواخت سمباده زده شدند. سپس نمونه‌ها به ترتیب با استون، اتانول و آب دیونیزه شده، هر کدام به مدت ۱۵ min تحت عملیات تمیزکاری و چربی‌گیری در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفتند. عملیات اسیدشویی، جهت حذف یا کاهش نیکل سطحی آلیاژ، با قرار دادن نمونه‌ها در محلول شامل اسید هیدروفلوریک^۷ ۳۸-۴۰ درصد (Merck)، اسید نیتریک ۶۶-۶۴ درصد (HNO₃, Sigma Aldrich) و آب دیونیزه با نسبت حجمی به ترتیب ۱-۴-۵ به مدت ۳ min در دمای محیط انجام گرفت. جهت پایداری ساختار سطحی آلیاژ NiTi، نمونه‌ها پس از آب‌کشی در محلول اکسیدکننده قوی شامل HNO₃ ۲۰ درصد در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۰ min قرار گرفتند. قبل از اعمال پوشش نیز نمونه‌ها آب‌کشی و توسط جریان هوای گرم خشک شدند (۳۱).

۳-۲- آماده‌سازی سوسپانسیون

برای تهیه سوسپانسیون‌ها، (۲۰ g/L) پودر nHA استخراج شده، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی پودر Ta₂O₅ با متوسط اندازه ذرات ۱۰۰ nm و میزان خلوص بالاتر از ۹۹ درصد خریداری شده از شرکت HWNANO کشور چین، حلال آلی n-بوتانول (C₄H₉OH) و (۱۶ mL/L) تری‌اتانول‌آمین^۸ (N(CH₂CH₂OH)₃)، به ترتیب به عنوان محیط سوسپانسیون و عامل پراکنده‌ساز مورد استفاده قرار گرفتند. اجزاء سوسپانسیون‌های مختلف به این ترتیب با هم مخلوط شدند: (۱) مخلوط کردن n-بوتانول و تری‌اتانول‌آمین به مدت ۳۰ min توسط هم‌زن مغناطیسی؛ (۲) اضافه کردن پودرهای nHA و nHA-Ta₂O₅ به محلول قبلی و مخلوط کردن مجدد آن‌ها توسط هم‌زن مغناطیسی به مدت ۲۴ h؛ (۳) پراکنده‌سازی توسط دستگاه آلتراسونیک مدل UP100H Ultrasonic Processor hielscher ساخت کشور آلمان با قدرت ۳۰ kHz به مدت ۱۵ min؛ (۴) مخلوط کردن به مدت یک ساعت توسط هم‌زن مغناطیسی قبل از EPD.

مدت ۲۴ h خشک شدند. تفجوشی نمونه‌ها در کوره تیوبی مدل VTHK-300 تحت خلاء $10^{-6} \times 1/4$ و در دمای 800°C با نرخ گرمایش و سرمایش $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و زمان توقف یک ساعت انجام گرفت.

۲-۷- آزمون کشش

برای مطالعه استحکام چسبندگی پوشش‌ها به زیرلایه NiTi، آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM F1044-05 انجام گرفت. در این آزمون، سطح زیرلایه مستطیلی شکل NiTi پوشش‌دهی شده به اندازه 1 cm^2 توسط عامل چسبنده UHU Plus Endfest300 پوشانده شده و به نمونه NiTi بدون پوشش اتصال داده شد که با عملیات پخت مناسب استحکام چسبندگی چسب تا 30 MPa افزایش یافت. عملیات پخت نمونه‌های متصل‌شده، در یک آون به مدت ۵ min در دمای 180°C انجام گرفت. نیروی برشی لازم جهت جدا شدن پوشش از زیرلایه، توسط دستگاه آزمون کشش مدل AGS-J, SHIMADZU با بار 10 kN و سرعت حرکت $1\text{ mm}/\text{min}$ اعمال شد. درنهایت، استحکام چسبندگی با تقسیم نیرو بر سطح شکست محاسبه شد.

۲-۸- آزمون رهایش یون نیکل از زیرلایه

برای آزمون رهایش یون نیکل، سه نمونه از هر پوشش روی زیرلایه دیسکی شکل تهیه شدند و داخل بطری‌های پلاستیکی حاوی نمک فسفات بافری^{۱۳} قرار گرفتند. برای تهیه محلول، قرص PBS خریداری‌شده از شرکت Sigma Aldrich داخل 200 mL آب دیونیزه حل شد که محلول $1\times\text{PBS}$ حاصل دارای ترکیب $1/44\text{ g/L Na}_2\text{HPO}_4$ ، $0/2\text{ g/L KCl}$ ، 8 g/L NaCl و $0/24\text{ g/L KH}_2\text{PO}_4$ و pH برابر $7/4$ در دمای 25°C است. مساحت سطح نمونه در معرض محلول برابر با 1 cm^2 انتخاب شد. پیرو استاندارد ASTM STP 1173 (۳۲) که توسط ناکامارا و همکاران ارائه شده است، برای 1 cm^2 از سطح نمونه، حجم 10 mL از محلول PBS استفاده شد. بطری‌های آب‌بندی شده به مدت سی روز در انکوباتور^{۱۴} با دمای $37 \pm 0/1^\circ\text{C}$ نگهداری شدند. غلظت یون‌های نیکل الکترولیت، توسط دستگاه طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی^{۱۵} مدل

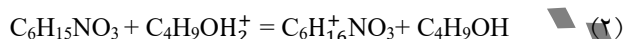
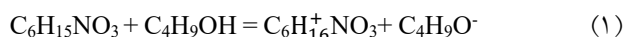
۲-۶- روش‌های مشخصه‌یابی

جهت مشاهده مورفولوژی و محدوده اندازه ذرات پودر nHA، از تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری^۹ به‌دست‌آمده از دستگاه (CM 20 (Philips, The Netherlands)، تحت ولتاژ 200 kV استفاده شد. برای آماده‌سازی نمونه‌های TEM، سوسپانسیون پودر nHA داخل اتانول با غلظت 4 g/L تهیه شد و یک قطره از آن روی لام شیشه‌ای ریخته شده و به مدت دو ساعت داخل آون در دمای 80°C خشک شد. جهت آنالیز فازی پودر nHA استخراج‌شده از قلم استخوان به روش کلسینه‌کردن و بعد از عملیات آسیاب و همچنین مطالعه ترکیب فازی پوشش‌ها بعد از عملیات تفجوشی، از آزمون پراش پرتو ایکس^{۱۰} استفاده شد. برای این منظور از دستگاه PHILIPS PW 1830 generator PW 3710 mpd control با تابش پرتو $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $1/54\text{ \AA}$ ، در ولتاژ 40 kV و جریان 40 mA استفاده شد. در این آنالیز زوایای پراش (2 θ) ۲۰ تا ۷۰ درجه، توسط آشکارگر بررسی شدند که نرخ روبش به ازای هر $0/01$ درجه یک ثانیه انتخاب شد. قابل ذکر است که الگوهای حاصل با استفاده از نرم‌افزار X'Pert High Score تحلیل شدند. جهت بررسی مورفولوژی سطوح پوشش بعد از عملیات تفجوشی، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی^{۱۱} مدل JEOL JSM-7000F در ولتاژ 15 kV استفاده شد. قبل از بررسی، سطوح نمونه‌ها توسط لایه نازکی از پلاتین پوشش داده شدند و پس از ایجاد خلاء در محفظه، مورفولوژی سطوح بررسی شد. تصاویر FESEM با آشکارسازی سیگنال‌های ورودی الکترون‌های ثانویه و برگشتی تهیه شدند. همچنین مقطع عرضی پوشش‌ها پس از تفجوشی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۲} Tescan مدل Cam Scan MV2300 ساخت Czech در ولتاژ 20 kV بررسی شدند. برای

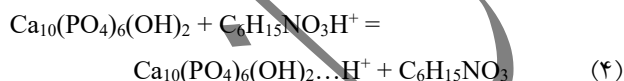
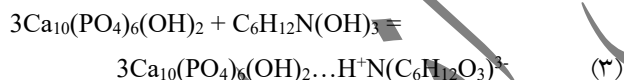
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی سازوکار تشکیل پوشش nHA-Ta₂O₅

فرآیند رسوب‌نشانی در این پژوهش، رسوب‌دهی الکتروفوریتیک کاتدی است. این بدان معنا است که ذرات معلق در سوسپانسیون باید بار مثبت داشته باشند تا به سمت کاتد (زیرلایه NiTi) حرکت کنند. در واقع نانوذرات nHA و Ta₂O₅ داخل محیط الکلی n-بوتانول که حاوی پراکنده‌ساز TEA است، از طریق واکنش‌های سطحی بین حلال-پراکنده‌ساز، حلال-ذرات و پراکنده‌ساز-ذرات باردار می‌شوند. مولکول‌های TEA بازی، حاوی یک جفت الکترون تنها از اتم‌های نیتروژن، طبق روابط (۱) و (۲)، با مولکول‌های الکل واکنش می‌دهند و بار مثبت به دست می‌آورند (۳۳):



داخل سوسپانسیون حاوی نانوذرات، TEA و TEAH⁺ با سه گروه هیدروکسیل (۳۴)، می‌توانند طبق روابط (۳) و (۴) روی سطح ذرات nHA بازی جذب شده و یونیزه شوند:



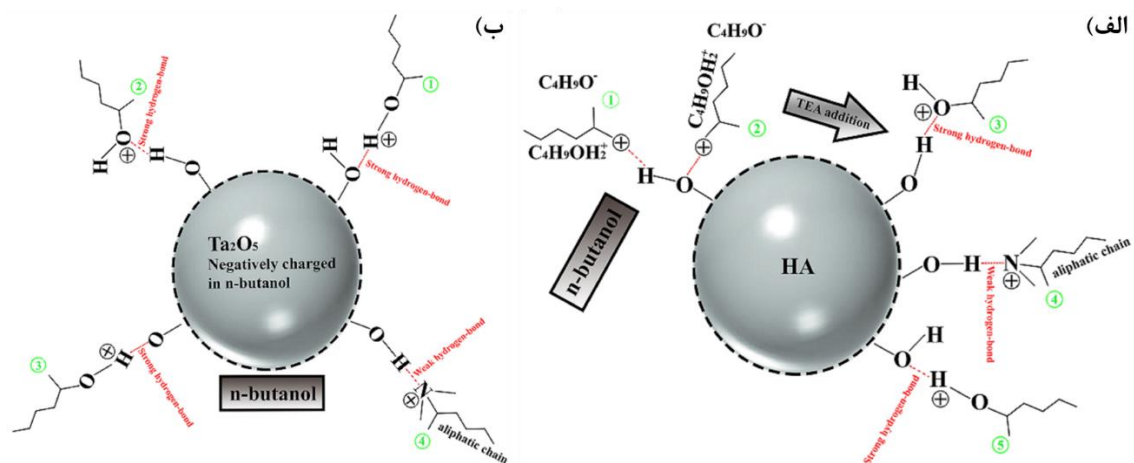
از طرفی، سطوح هیدراته ذرات اکسیدی بسته به pH الکل، بار سطحی منفی یا مثبت به دست می‌آورند (۳۵). از آنجایی که نقطه با بار الکتریکی صفر^۲ برای Ta₂O₅ در حدود ۳-۲/۷ بوده (۳۶) و pH برای n-بوتانول خالص در حدود ۷ است؛ بنابراین در صورتی که TEA وجود نداشته باشد، نانوذرات Ta₂O₅ از لحاظ تئوری بار سطحی منفی به دست می‌آورند (۳۷). درحالی‌که در حضور TEA، با توجه به واکنش‌های (۱) و (۲)، TEAH⁺ به‌طور مؤثر طبق واکنش (۵) روی سطح ذرات Ta₂O₅ جذب شده و نهایتاً بار سطحی را از منفی به مثبت تغییر می‌دهد که منجر به افزایش پایداری کلئیدی ذرات از طریق دفعه الکترواستاتیکی می‌شود.

Thermoscientific X series 2 اندازه‌گیری شد. نمونه‌برداری برای آنالیز ICP-MS، پس از هم‌زدن الکترولیت‌ها به آرامی، در بازه‌های زمانی مشخص (روزهای دوم، چهارم، هفتم، چهاردهم و بیست و یکم) با برداشت ۱ mL از محلول PBS داخل بطری و جایگزینی با ۱ mL از PBS تازه انجام گرفت.

۲-۹- رفتار الکتروشیمیایی

آنالیز رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های مستطیلی NiTi پوشش‌دهی‌شده توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات مدل Biologic SP-150 قابل کنترل با کامپیوتر، داخل محلول PBS در دمای اتاق انجام گرفت. نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی‌شده NiTi با سطح تماس ۱ cm²، الکتروده نقره/کلریدنقره اشباع در کلرید پتاسیم (Ag/AgCl/KCl, saturated) و استوانه مشبک پلاتینی، به‌ترتیب به عنوان الکتروده کاری، رفرنس و کمکی در پیل الکتروشیمیایی به کار گرفته شدند. قبل از انجام آزمون‌ها، نمونه‌ها به مدت زمان ۲۴ h داخل محلول PBS قرار گرفتند. ابتدا نمودار پتانسیل مدار باز^{۱۶} برحسب زمان به مدت ۱۸۰۰ s ثبت شد، سپس طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^{۱۷} در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz - ۱۰ mHz با دامنه ولتاژ ۵ mV در ۱۴۲ نقطه در شرایط OCP اندازه‌گیری شد و در نهایت اندازه‌گیری نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محدوده ولتاژ -۲۵۰ mV OCP تا +۵۰۰ mV OCP با سرعت جاروب ۱ mV/s انجام گرفت.

لازم به ذکر است که همه آزمون‌ها برای هرگروه از نمونه NiTi پوشش‌دار، حداقل سه‌مرتب تکرار شد و در نهایت داده‌ها به‌صورت میانگین ± انحراف استاندارد گزارش شدند. همچنین جهت تحلیل و مقایسه داده‌های گروه‌های مختلف نمونه‌ها از آنالیز واریانس یک طرفه در SPSS (One-way ANOVA) استفاده گردید. مطابق آنالیز واریانس یک طرفه، تغییرات حاصل در داده‌های گروه‌های مختلف، زمانی به لحاظ آماری معنادار^{۱۸} است که مقدار احتمال^{۱۹} (مقدار p) کمتر از ۰/۰۵ باشد.



شکل ۱- طرحواره‌ای از جذب شدن TEA/TEAH⁺ روی سطوح نانوذرات nHA (الف) و Ta₂O₅ (ب).

جزء فعال در فرآیند الکتروفورز است. این ذرات به طور مستقل و همزمان با ذرات nHA، به سمت کاتد حرکت می‌کنند. این رفتار مشابه، شرط لازم برای هم‌رسوبی و تشکیل یک پوشش کامپوزیتی یکنواخت است. اگر Ta₂O₅ باردار نمی‌شد، تنها به صورت فیزیکی در لایه به دام می‌افتاد و پوشش حاصل، غیرهمگن و ضعیف می‌شد.

۳-۲- سینتیک فرآیند EPD

یکی از دلایل اصلی تعیین سینتیک EPD، محاسبه سرعت فرآیند رسوب‌نشانی است (۳۹). تغییرات سینتیک EPD از سوسپانسیون‌های nHA و nHA-Ta₂O₅ در ولتاژ اعمالی ۶۰ V، به صورت تغییرات لحظه‌ای وزن رسوب در مدت زمان ۳۶۰ s در شکل (۲) آورده شده‌اند.

با توجه به شکل (۲)، واضح است که وزن پوشش رسوب داده شده از همه سوسپانسیون‌ها با گذشت زمان افزایش می‌یابد؛ درحالی‌که سرعت رسوب‌نشانی با گذشت زمان EPD کاهش می‌یابد. وزن رسوب EPD طبق رابطه (۶) محاسبه می‌شود:

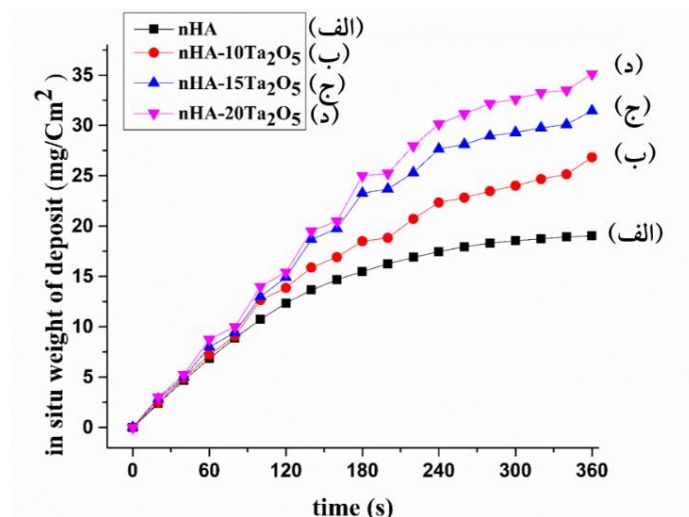
$$W = \frac{C \mu U t}{d_l} \quad (6)$$

که C و μ به ترتیب غلظت و تحرک ذرات داخل سوسپانسیون، t زمان رسوب‌نشانی و $U = U_{\text{appl}} - U_{\text{dep}}$ است (۴۰). به طوری که U_{appl} پتانسیل اعمالی، U تغییر پتانسیل در طول سوسپانسیون و

$$\text{Ta-O}^- + \text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{H}^+ = \text{Ta-O}^- \dots \text{H}^+ \text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3 \quad (5)$$

شکل‌های (۱-الف) و (۱-ب)، طرحواره‌ای از سازوکارهای پیشنهاد شده را برای جذب شدن TEA/TEAH⁺ به ترتیب روی سطوح نانوذرات nHA و Ta₂O₅ نشان می‌دهد. در مرحله بعدی، ذرات HA و Ta₂O₅ که دارای بار مثبت هستند، در سل الکتروفورتیک، تحت تأثیر میدان الکتریکی به سمت الکترود با قطب مخالف، یعنی سطح NiTi، مهاجرت می‌کنند. این حرکت جهت‌دار همان پدیده الکتروفورز است. نانوذرات در مجاورت الکترود تجمع می‌کنند و به دلیل فشار ناشی از لایه‌های بیرونی ذرات که به طرف الکترود حرکت می‌کنند، همانند فرآیند ته‌نشینی، روی الکترود رسوب می‌کنند (۳۸). این تجمع تدریجی، یک لایه پوشش مرطوب آغشته به حلال n-بوتانول را روی سطح NiTi تشکیل می‌دهد. نمونه به مدت ۲۴ ساعت در هوا خشک می‌شود تا حلال از منافذ لایه خارج شود. در این پژوهش، تف‌جوشی در دمای ۸۰ °C به مدت یک ساعت تحت خلأ، یک مرحله کلیدی برای دستیابی به پوشش نهایی است.

با توجه به توضیحات بیان شده، باید در نظر داشت که نقش Ta₂O₅ فراتر از بهبود خواص نهایی پوشش است و به طور مستقیم بر خود سازوکار و فرآیند رسوب‌دهی نیز تأثیر می‌گذارد. نقش اصلی Ta₂O₅ در سازوکار موردنظر این است که مانند nHA، در حضور TEA بار سطحی مثبت کسب می‌کند. این بدان معنا است که Ta₂O₅، یک جزء منفعل در سوسپانسیون نیست، بلکه یک



شکل ۲- تغییرات لحظه‌ای وزن رسوب برحسب زمان در ولتاژ ثابت ۶۰ V از سوسپانسیون‌های:

(الف) nHA، (ب) nHA-10Ta₂O₅، (ج) nHA-15Ta₂O₅ و (د) nHA-20Ta₂O₅.

۲-الف)، با وارد کردن پودرهای Ta₂O₅، به منحنی‌های پله‌ای تبدیل می‌شوند (شکل‌های ۲-ب، ۲-ج و ۲-د). می‌توان فرض کرد که قرارگیری ذرات Ta₂O₅ با چگالی ۸/۲۸ g/cm³ در بین ذرات nHA با چگالی ۳/۱۶ g/cm³ باعث می‌شود تا پوشش‌های کامپوزیتی nHA-Ta₂O₅ وزن رسوب بیشتری در مقایسه با پوشش nHA تجربه کنند. ازطرفی، اختلاف موجود در چگالی ذرات رسوب‌کرده در پوشش‌های کامپوزیتی، باعث ایجاد منحنی‌های پله‌ای می‌شود؛ بنابراین کمترین و بیشترین وزن رسوب از سوسپانسیون‌های nHA و nHA-20Ta₂O₅ در مدت‌زمان رسوب‌نشانی ۳۶۰ s، به‌ترتیب برابر با ۱۹/۰۵ و ۳۵/۱۲۵ mg/cm² به‌دست آمد.

۳-۳- مشخصه‌یابی nHA استخراجی

شکل (۳)، تصویر حاصل از TEM از پودر nHA را نشان می‌دهد که نشان‌دهنده توزیع اندازه ذرات پودر nHA با اندازه کمتر از ۳۰۰ nm و مورفولوژی کروی است.

۳-۴- ارزیابی فازهای موجود در پودر nHA و پوشش‌ها

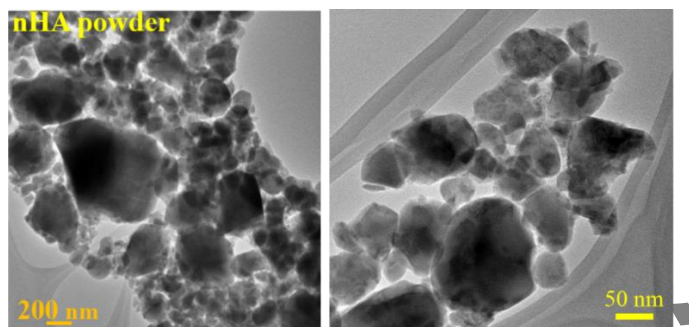
شکل (۴-الف)، الگوی XRD مربوط به پودر nHA را نشان می‌دهد. در الگوی XRD پیک‌های مشخصه موجود در ۳۳/۰۲°،

U_{dep} تغییر پتانسیل در ضخامت پوشش می‌باشد. با نشست ذرات روی الکترود، غلظت آن‌ها داخل سوسپانسیون (C) کاهش می‌یابد. از سوی دیگر طبق رابطه (۷)، با ضخیم‌شدن لایه سرامیکی (d₁)، مقاومت ویژه رسوب (R_{dep}) افزایش می‌یابد که باعث افزایش پتانسیل در ضخامت پوشش (U_{dep}) می‌شود.

$$\frac{dR_{dep}}{dt} = \frac{\rho_{l,dep}}{(1-P)A} \cdot \frac{dd_1}{dt} \quad (7)$$

که d₁ ضخامت رسوب، A مساحت سطح، p کسر فشردگی و ρ_{l,dep} مقاومت ویژه مایع بین ذرات است. در شرایط ولتاژ ثابت در EPD، تغییرات در کسر فشردگی رسوب با گذشت زمان، کوچک و ناچیز است (۴۱) و ازطرفی A و ρ_{l,dep} نیز مقادیر ثابتی هستند؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که R_{dep} با توجه به رابطه (۷)، با گذشت زمان EPD با d₁ متناسب است. روند کاهشی سرعت رسوب‌نشانی با گذشت زمان EPD، می‌تواند ناشی از تغییرات ذکرشده در پارامترهای رابطه (۶) باشد.

قابل ذکر است که در زمان یکسان EPD، پوشش‌های کامپوزیتی nHA-Ta₂O₅ وزن رسوب بیشتری از پوشش nHA دارند و ازطرفی با افزایش غلظت Ta₂O₅ داخل سوسپانسیون کامپوزیتی، این اختلاف بیشتر می‌شود. به‌علاوه، منحنی خطی به‌دست‌آمده برای تغییرات وزن رسوب nHA برحسب زمان (شکل



شکل ۳- تصویر TEM از پودر nHA.

نفوذ انجام گرفته در مقیاس اتمی در حالت جامد در فصل مشترک نانوذرات nHA و Ta_2O_5 ، پیک‌های مربوط به فاز $Ca_2Ta_2O_7$ (۴۲)، در کنار پیک‌های متعلق به فازهای HA و Ta_2O_5 ظاهر می‌شوند. به طوری که افزایش در مقدار فاز ثانویه Ta_2O_5 در زمینه پوشش nHA، منجر به افزایش در شدت پیک‌های مربوط به فاز $Ca_2Ta_2O_7$ شده است.

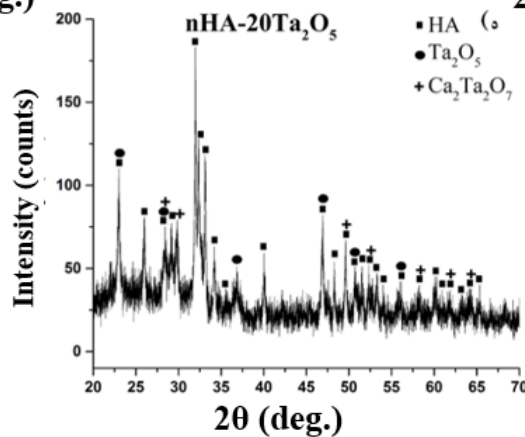
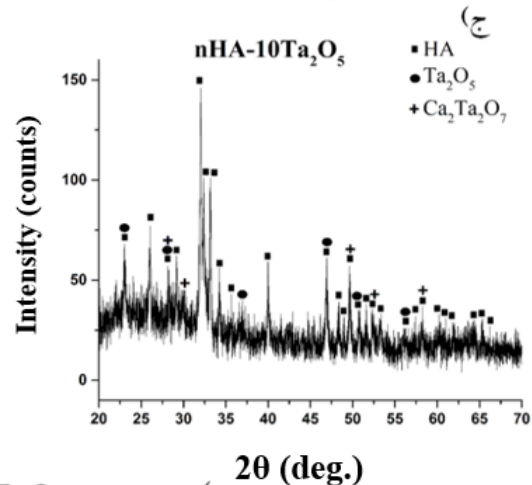
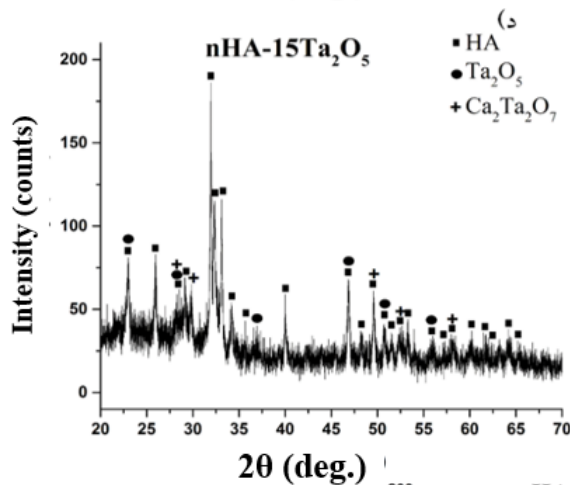
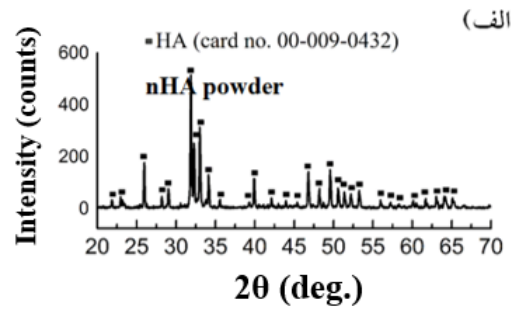
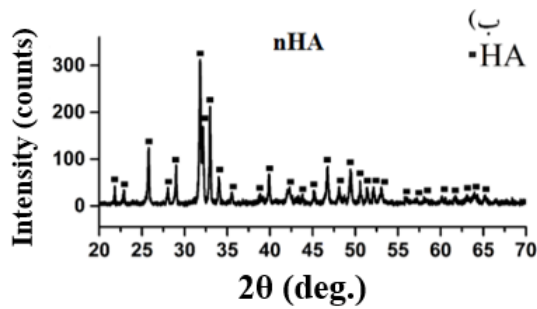
۳-۵- ارزیابی مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌ها پس از

عملیات تفجوشی

شکل‌های (۵-الف)، (۵-ب)، (۵-ج) و (۵-د)، به ترتیب تصاویر FESEM مورفولوژی سطوح پوشش‌های nHA-10، nHA-15، nHA-20 و nHA-20 در شرایط $60^\circ V$ و $60^\circ s$ و تفجوشی شده در دمای $800^\circ C$ به مدت یک ساعت را به همراه تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی، جهت نشان دادن حضور ترکیبات مختلف در پوشش‌های کامپوزیتی و تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده، نشان می‌دهند. با توجه به شکل (۵)، ریزساختارهای پیوسته و بدون ترک در سطح و مقطع همه پوشش‌ها، در نتیجه فرآیند الکتروفوریتیک و تفجوشی بعدی به دست آمده‌اند. با اضافه شدن Ta_2O_5 به پوشش nHA و افزایش غلظت آن، سطوحی متراکم‌تر حاصل می‌شوند. می‌توان تصور کرد که حضور فاز ثانویه باعث افزایش تراکم پوشش و از سوی دیگر، کاهش تخلخل می‌شود. از طرفی، قابل مشاهده است که در فصل مشترک پوشش/زیرلایه، هیچ‌گونه جدایشی وجود ندارد و ضخامت

$32/28^\circ$ و $2\theta = 31/88^\circ$ براساس کد مرجع PDF -009-0432، به ترتیب مربوط به صفحات (۲۱۱)، (۱۱۲) و (۳۰۰) ساختار کریستالی هگزاگونال فاز هیدروکسی آپاتیت هستند. همچنین ترکیب فازی پوشش‌ها بعد از فرآیند EPD در $60^\circ V$ و $60^\circ s$ و سپس تفجوشی شده در $800^\circ C$ به مدت یک ساعت، با استفاده از طیف XRD حاصل از آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۴) آورده شده‌اند. شکل (۴-ب)، الگوی XRD را برای پوشش nHA بعد از فرآیند تفجوشی نشان می‌دهد که تأییدکننده تک فازی بودن پوشش است. با در نظر گرفتن طیف XRD مربوط به پودر nHA (شکل ۴-الف)، برخلاف سایر روش‌های پوشش‌دهی، هیچ تغییر فازی در پوشش، نسبت به مواد اولیه بعد از تفجوشی مشاهده نمی‌شود. پیک‌های اصلی طبق کد مرجع PDF -009-0432، متعلق به فاز HA با ساختار هگزاگونال هستند. به طوری که پیک‌های با شدت زیاد در $32/97^\circ$ و $32/13^\circ$ ، $31/82^\circ = 2\theta$ در شکل (۴-ب)، به ترتیب مربوط به صفحات (۲۱۱)، (۱۱۲) و (۳۰۰) هستند. نکته بسیار مهم این است که بعد از عملیات تفجوشی در $800^\circ C$ به مدت یک ساعت، هیچ فاز کلسیم فسفات دیگری به غیر از HA در ترکیب پوشش nHA به وجود نمی‌آید که این دستاورد از لحاظ زیست‌پایداری بسیار مطلوب می‌باشد.

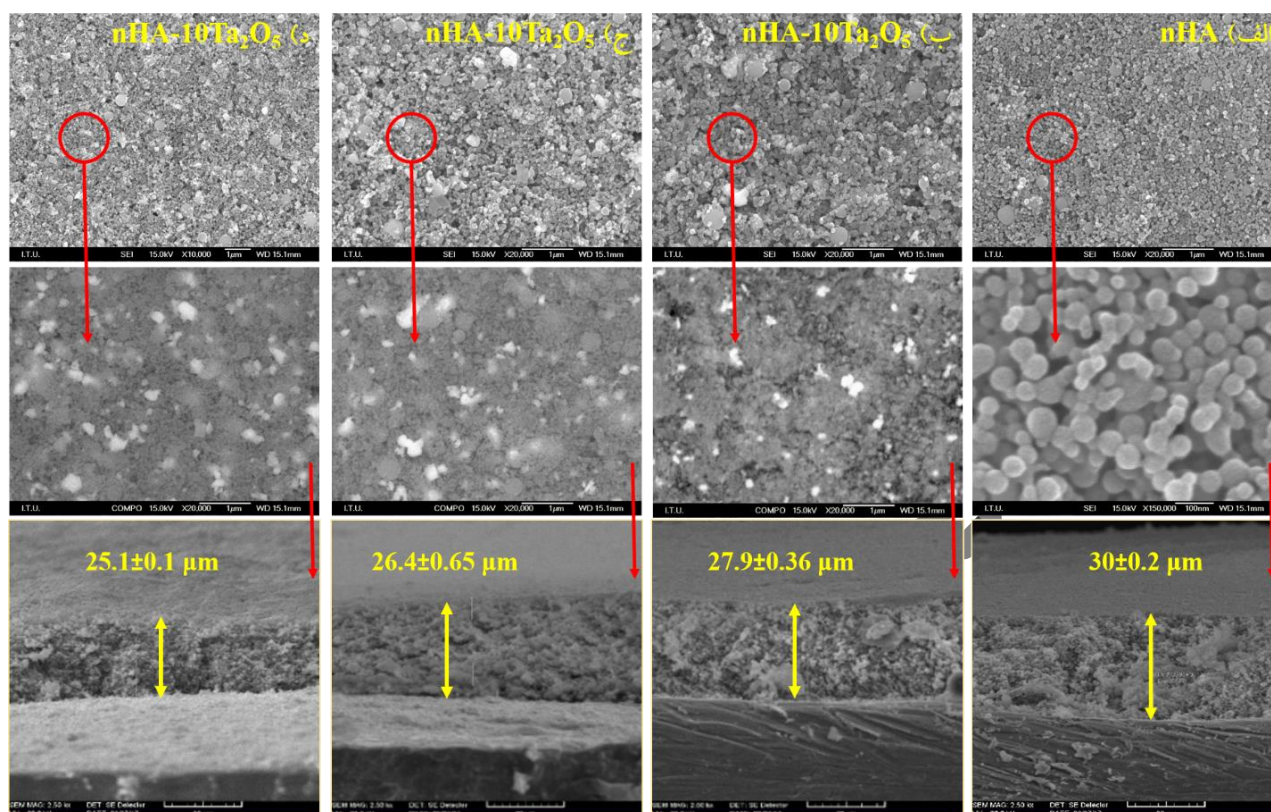
شکل‌های (۴-ج)، (۴-د) و (۴-ه)، به ترتیب الگوهای XRD از سطح پوشش‌های کامپوزیتی Ta_2O_5 (10, 15, 20) nHA را بعد از تفجوشی در $800^\circ C$ به مدت یک ساعت نشان می‌دهند. قابل مشاهده است که بعد از تفجوشی در دمای بالا، به علت



شکل ۴- الگوهای XRD از الف) پودر nHA و سطح پوشش‌های ب) nHA، ج) nHA-10Ta₂O₅، د) nHA-15Ta₂O₅ و ه) nHA-20Ta₂O₅ پس از تفجوشی در ۸۰۰ °C به مدت یک ساعت.

تغییرات به‌وجودآمده در پارامتر بررسی شده است. با توجه به تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی، حضور دو ترکیب مجزا در ریزساختار پوشش‌های کامپوزیتی دوجزئی nHA-Ta₂O₅ قابل شناسایی است؛ به‌طوری که نانوذرات Ta₂O₅ به‌طور یکنواخت در ریزساختار پوشش‌های nHA توزیع شده و باعث افزایش تراکم آن‌ها می‌شوند.

پوشش nHA با اضافه‌نمودن Ta₂O₅ به میزان ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصدوزنی به سوسپانسیون آن، به‌ترتیب از مقدار 30 ± 2 به $27 \pm 9/36$ ، $26 \pm 4/65$ و $25 \pm 1/1$ میکرومتر کاهش یافته است. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز One-way ANOVA، مقدار p برای تمامی تغییرات به‌دست‌آمده در ضخامت پوشش nHA، با واردکردن و افزایش مقدار Ta₂O₅ در زمینه nHA کمتر از ۰/۰۵ است که از لحاظ آماری، نشان‌دهنده معناداربودن



شکل ۵- تصاویر در سه ردیف از بالا به پایین، به ترتیب شامل FESEM مورفولوژی سطوح پوشش‌های به دست آمده در شرایط

۶۰ V و ۶۰ s و بعد از تفجوشی در دمای ۸۰۰ °C به مدت یک ساعت، تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی و تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های nHA (الف)، nHA-10Ta₂O₅ (ب)، nHA-15Ta₂O₅ (ج) و nHA-20Ta₂O₅ (د). در ردیف دوم (تصاویر حاصل از الکترون‌های برگشتی)، نانوذرات Ta₂O₅ به رنگ سفید در زمینه nHA قابل مشاهده هستند.

۳-۶- ارزیابی رفتار چسبندگی پوشش‌ها به زیرلایه

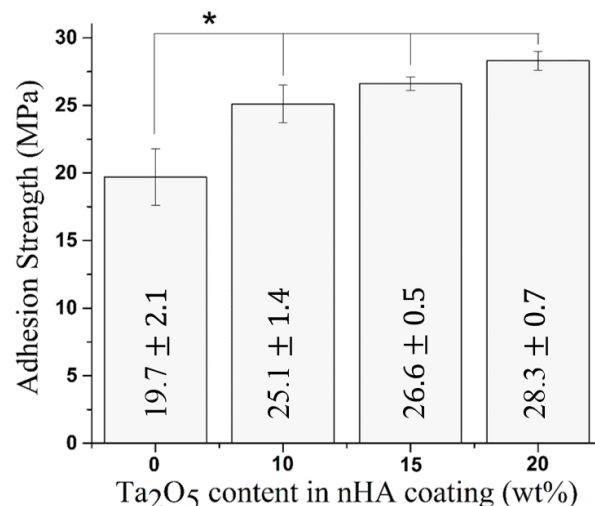
پوشش‌ها باید چسبندگی کافی به زیرلایه را داشته باشند تا در شرایط عملی نیز دوام آورند. به طوری که استحکام چسبندگی زیست‌پوشش‌ها، طبق استاندارد ISO 13779-2، باید بزرگتر از ۱۵ MPa باشد. چسبندگی ضعیف پوشش‌ها به کاشت‌نی‌های پزشکی، ممکن است بعد از کاشت در بدن باعث تخریب آن‌ها شود و این نیز کارآیی آن‌ها را محدود می‌کند. آزمون کشش، یک روش سریع و ساده برای اندازه‌گیری استحکام چسبندگی پوشش است که به طور گسترده‌ای به کار گرفته می‌شود. با استفاده از این روش، مقدار مطلق استحکام چسبندگی قابل اندازه‌گیری است و امکان مقایسه مستقیم استحکام چسبندگی پوشش‌ها فراهم می‌شود. آزمون‌های کششی که در استاندارد ASTM توصیف

شده‌اند، عموماً برای پوشش‌های حاصل از روش پلاسما اسپری و با ضخامت بیشتر از ۳۸ mm / ۰/۳۸ مناسب هستند (۲۳). اما به نظر می‌رسد آزمون ASTM-F1044 که دربرگیرنده آزمون برشی چسبندگی پوشش‌های کلسیم فسفاتی و فلزی به زیرلایه فلزی متراکم در دمای محیط است، برای پوشش‌های سرامیکی EPD و تفجوشی شده مناسب باشد. در شکل (۶)، نتایج آزمون کشش پوشش‌های مختلف EPD و تفجوشی شده نشان داده شده است. با توجه به نتایج کمی ارائه شده در نمودارهای ستونی در شکل (۶) و همچنین نتایج حاصل از آنالیز One-way ANOVA، میزان افزایش استحکام چسبندگی پوشش خالص nHA به زیرلایه، با افزودن و افزایش فاز ثانویه Ta₂O₅ در پوشش از لحاظ آماری معنادار است (p < ۰/۰۵). ولی افزایش استحکام چسبندگی

۷-۳- ارزیابی رهایش یون نیکل از زیرلایه NiTi

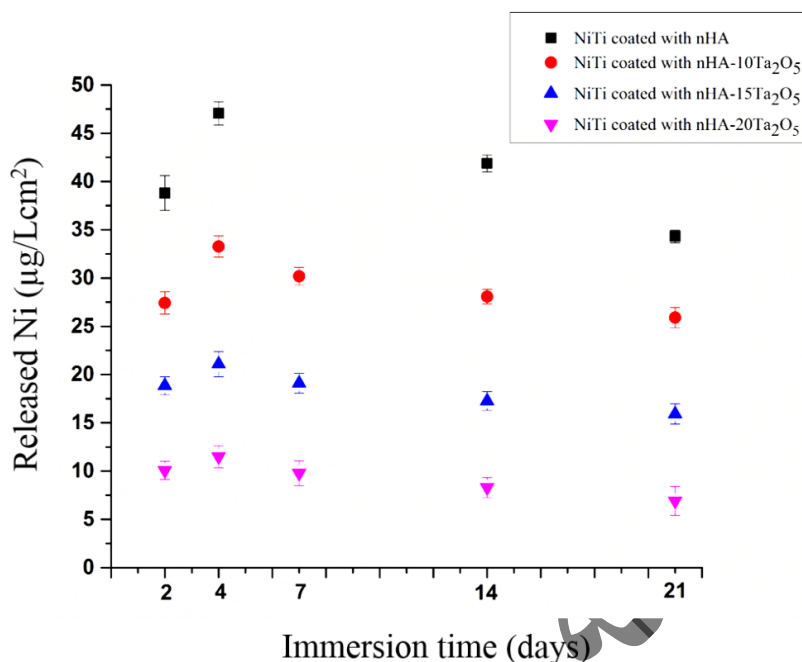
یکی از رویکردهای عملی جهت ارزیابی مقاومت به خوردگی کاشتنی NiTi در شرایط درون تنی و برون تنی، تعیین غلظت یونهای نیکل حل شده داخل محیط غوطه ور شده با استفاده از ابزارهای طیف سنجی است. به علاوه، آزمون ارزیابی غلظت یونهای نیکل در محیط کشت، عملکرد زیستی NiTi را از نقطه نظر سمیت مشخص می کند (۴۴). میانگین غلظت یونهای نیکل حل شده داخل محلول PBS از زیرلایه NiTi با پوشش های مختلف برحسب زمان های غوطه وری مختلف، در شکل (۷) آورده شده است.

دو نکته مهم از شکل (۷) قابل استخراج است؛ اول اینکه با اضافه نمودن و افزایش میزان Ta₂O₅ در ساختار پوشش nHA، میزان نیکل اندازه گیری شده داخل محلول PBS آنالیز شده توسط ICP-MS، در نتیجه حصول ساختارهای متراکم تر که متعاقباً مسیرهای نفوذ PBS خورنده در عرض پوشش ها به سمت سطح زیرلایه NiTi را کاهش می دهند، کاهش یافته است. به طوری که در تمامی زمان های غوطه وری، یون نیکل آزاد شده در PBS از NiTi با پوشش nHA دارای بیشترین و با پوشش nHA-20Ta₂O₅ دارای کمترین غلظت است. نکته دیگر این است که میزان رهایش نیکل از همه نمونه های NiTi با پوشش های مختلف، با گذشت زمان غوطه وری در PBS، کاهش می یابد. قابل مشاهده است که پوشش nHA با ۲۰ درصد وزنی Ta₂O₅، کمترین رهایش یون نیکل از سطح زیرلایه NiTi پس از بیست و یک روز غوطه وری در PBS نتیجه می دهد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز One-way ANOVA، مقدار p برای تمامی تغییرات به دست آمده در غلظت نیکل آزاد شده داخل PBS، با وارد کردن و افزایش مقدار Ta₂O₅ در زمینه nHA و همچنین با گذشت زمان غوطه وری، کمتر از ۰/۰۵ است که از لحاظ آماری نشان دهنده معنادار بودن تغییرات به وجود آمده در پارامتر بررسی شده است. می توان تصور نمود که در زمان های اولیه غوطه وری، الکترولیت می تواند از طریق حفرات موجود در پوشش به سطح زیرلایه برسد و در حضور آنیون های خورنده Cl⁻ فرآیند خوردگی موضعی رخ دهد



شکل ۶- استحکام چسبندگی پوشش های مختلف حاصل از EPD پس از تفجوشی به زیرلایه.

پوشش های کامپوزیتی به زیرلایه، با افزایش غلظت Ta₂O₅ از ۱۰ به ۱۵ و سپس ۲۰ درصد وزنی، از لحاظ آماری معنادار نیست (p > ۰/۰۵). با این وجود، در رابطه با پوشش های ایجاد شده به روش EPD با ماهیت چسبندگی ضعیف، افزایش استحکام چسبندگی پوشش nHA-10Ta₂O₅ از مقدار ۱/۴ ± ۲۵/۱ MPa به مقدار ۰/۵ ± ۲۶/۶ MPa در پوشش nHA-15Ta₂O₅ و به مقدار ۰/۷ ± ۲۸/۳ MPa در پوشش nHA-20Ta₂O₅ یک دستاورد مطلوب به حساب می آید. استحکام چسبندگی پوشش ها ناشی از قفل مکانیکی و پیوند شیمیایی پوشش و زیرلایه در فصل مشترک است که میزان قفل مکانیکی را می توان برای تمامی پوشش ها به دلیل رسوب روی زیرلایه هایی با سابقه پیش عملیات مشابه (اسیدشویی و غیرفعال کردن)، یکسان فرض کرد. از طرف دیگر، پیوند شیمیایی ایجاد شده در فصل مشترک پوشش و زیرلایه در اثر فرآیند نفوذ در حالت جامد در حین تفجوشی در ۸۰۰ °C باعث افزایش استحکام چسبندگی می شود. به نظر می رسد که افزایش در استحکام چسبندگی پوشش nHA به زیرلایه NiTi با اضافه کردن و افزایش میزان فاز ثانویه Ta₂O₅ در آن، به دلیل افزایش در تراکم پوشش و همچنین افزایش در فرآیند نفوذ و متعاقباً افزایش پیوند شیمیایی در فصل مشترک اتفاق افتاده است.



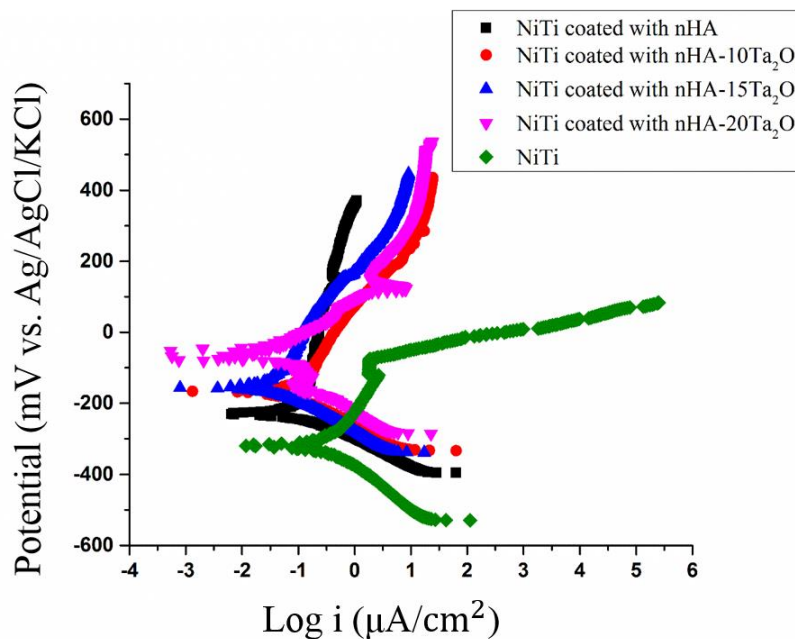
شکل ۷- میانگین غلظت یون‌های نیکل آزادشده در واحد سطح برای زیرلایه NiTi با پوشش nHA، nHA-10Ta₂O₅، nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅ داخل محلول PBS برحسب زمان‌های مختلف غوطه‌وری.

مقایسه مقاومت سدی پوشش‌ها به کار گرفت. چراکه آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و تحلیل تافل^{۲۱}، براساس این فرض بنا شده که فرآیند خوردگی توسط یک واکنش الکتروشیمیایی ساده (فعال‌سازی) کنترل می‌شود. این سیستم‌ها معمولاً یک "ثابت زمانی" دارند. اما یک زیرلایه فلزی (NiTi) با یک پوشش سرامیکی متخلخل (مانند nHA و nHA-Ta₂O₅)، یک سیستم پیچیده با حداقل دو ثابت زمانی است. ثابت زمانی اول، مربوط به خواص خود پوشش (مقاومت و ظرفیت خازنی لایه سرامیکی) و ثابت زمانی دوم، مربوط به واکنش خوردگی زیرلایه فلزی در انتهای منافذ و حفرات پوشش می‌باشد. در واقع، پاسخ جریان، از مناطقی از سطح نمونه ناشی شده است که حفاظت کامل پوشش از زیرلایه فلزی در آن نواحی صورت نگرفته است. در این حالت، جریان اندازه‌گیری‌شده، معیاری از "میزان نفوذپذیری و نقص ساختاری پوشش" است، نه یک معیار مستقیم از "نرخ خوردگی" ذاتی زیرلایه؛ بنابراین، تقسیم کردن جریان به سطح و ارائه دانسیته جریان، زمانی که جریان به صورت موضعی در مناطق نقص پوشش روی زیرلایه رخ داده باشد، مفهومی ندارد. این آزمون

و منجر به انتقال یون‌های نیکل به داخل PBS شود. با گذشت زمان غوطه‌وری، غلظت نیکل سطحی روی NiTi می‌تواند کاهش یابد که سرعت رهایش را کم می‌کند. از طرفی ادعا می‌شود که حفرات پوشش که در معرض الکترولیت هستند، با ترکیبات جدید حاوی Ca-P-Na-Cl-O یا Ca-P-Na-Cl-Ta-O که در نتیجه فرآیندهای دائمی رسوب و انحلال ایجاد می‌شوند، پر می‌شوند. ساختارهای متراکم‌تر ایجادشده پس از بیست و یک روز غوطه‌وری، مسیر نفوذ PBS را مسدود می‌کنند.

۳-۸- رفتار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، به منظور به دست آوردن درک بیشتری از ویژگی‌های خوردگی زیرلایه NiTi با پوشش‌های مختلف انجام گرفت. منحنی‌های پلاریزاسیون برای زیرلایه NiTi بدون پوشش و با پوشش nHA، nHA-10Ta₂O₅ و nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅ داخل محلول PBS، در شکل (۸) نشان داده شده‌اند. شایان ذکر است که در این پژوهش، نمودارهای پلاریزاسیون را فقط می‌توان به صورت کیفی جهت



شکل ۸- نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک زیرلایه NiTi با پوشش nHA، nHA-10Ta₂O₅، nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅ داخل محلول PBS.

این نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی کمتر برای خوردگی است. با توجه به شکل (۸)، نمونه NiTi بدون پوشش (زیرلایه) یک رفتار مشخصه فعال-غیرفعال را نشان می‌دهد. پتانسیل خوردگی آن در حدود -330 mV است. منحنی آن در سمت راست همه منحنی‌ها قرار دارد که بالاترین جریان خوردگی را در بین تمام نمونه‌ها دارد. در شاخه آندی، با افزایش پتانسیل، چگالی جریان به سرعت افزایش می‌یابد (انحلال فعال)، سپس با تشکیل لایه محافظ اکسیدی (عمدتاً TiO_2)، جریان کاهش یافته و وارد یک ناحیه غیرفعال وسیع با جریان تقریباً ثابت می‌شود. در نهایت، در پتانسیل شکست حدود -75 mV ، یک جهش ناگهانی در جریان، نشان‌دهنده شکست لایه پسیو و شروع خوردگی موضعی (حفره-ای) است. با اعمال پوشش‌ها، تغییرات چشمگیری در رفتار الکتروشیمیایی مشاهده می‌شود. به طور کلی، با اعمال پوشش nHA و پس از آن وارد کردن و افزایش مقدار Ta_2O_5 در زمینه پوشش nHA، منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه NiTi، به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر (بالا تر) و جریان‌های کمتر (چپ) جابجا شده‌اند. این روند، به وضوح نشان‌دهنده افزایش مقاومت به

درواقع یک تست برای ارزیابی کیفیت و یکپارچگی پوشش است. نمونه‌ای که جریان کمتری نشان می‌دهد، پوشش متراکم‌تر و با نقص کمتری دارد و برعکس. از طرفی در این شرایط چون شاخه‌های آندی و کاتدی از معادله باتلر-ولمر^{۲۲} تبعیت نمی‌کنند، به دست آوردن پارامترهای جنبشی مانند ضرایب تافل (β) و دانسیته جریان خوردگی از آن‌ها نادرست است. رویکرد بسیار مناسب‌تر برای چنین سیستم‌هایی، EIS است که می‌تواند این ثابت‌های زمانی مختلف را از هم تفکیک کند.

با دانستن قوانین طلایی در تحلیل نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، می‌توانیم عملکرد پوشش‌ها را به صورت کیفی باهم مقایسه کنیم. این قوانین عبارتند از: ۱- در محور افقی نمودار پلاریزاسیون، هرچه منحنی یک نمونه به سمت چپ متمایل‌تر باشد، به معنای جریان‌های کمتر در پتانسیل‌های معین است. این نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی بالاتر و عملکرد سدی بهتر (پوشش متراکم‌تر و با نقص کمتر) است؛ ۲- در محور عمودی منحنی پلاریزاسیون، هرچه منحنی یک نمونه به سمت بالا متمایل‌تر باشد، پتانسیل خوردگی آن “نجیب‌تر” یا مثبت‌تر است.

خوردگی و پایدارتر شدن سطح از نظر ترمودینامیکی است. همه پوشش‌ها، رفتار یک پوشش سدی^{۲۳} را از خود نشان می‌دهند. افزودن Ta_2O_5 به nHA باعث افزایش تراکم، کاهش حفرات و ایجاد یک ساختار یکپارچه‌تر در پوشش شده و در نتیجه از نفوذ یون‌های خورنده Cl^- به زیرلایه ممانعت می‌کند. نکته قابل توجه این است که رفتار فعال-غیرفعال مشخصه زیرلایه، پس از اعمال پوشش‌های سدی قابل مشاهده نیست که اثباتی بر این مطلب می‌باشد که پوشش، به خوبی زیرلایه را ایزوله کرده است. شیب کم افزایش جریان پس از پتانسیل خوردگی در نمونه‌های پوشش‌دار، مؤید این مطلب است که پوشش به عنوان یک مانع فیزیکی عمل می‌کند. افزایش تدریجی جریان در پتانسیل‌های بالاتر را می‌توان به نفوذ الکترولیت از طریق عیوب و حفرات باقی مانده در پوشش و رسیدن آن به زیرلایه نسبت داد. قابل ملاحظه است که با اعمال پوشش nHA، پتانسیل خوردگی به حدود 230 mV - بهبود یافته و پتانسیل شکست سیستم به حدود 150 mV + افزایش یافته است. با اضافه نمودن ۱۰ درصد وزنی Ta_2O_5 ، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر شده (حدود 170 mV -) و پتانسیل شکست نیز حدوداً به 200 mV + افزایش می‌یابد. بهبود بیشتر با اضافه نمودن ۱۵ درصد وزنی مشاهده می‌شود. پتانسیل خوردگی و شکست، به ترتیب در حدود 155 - و 300 mV + است. نمونه nHA- $20Ta_2O_5$ ، بهترین عملکرد را نشان می‌دهد که منحنی آن در بالاترین و چپ‌ترین موقعیت قرار دارد. پتانسیل خوردگی، به مقدار قابل توجه 60 mV - رسیده و پتانسیل شکست آن به بالاتر از 400 mV + منتقل شده است. این نشان‌دهنده یک پوشش بسیار متراکم، با حداقل نقص و با خاصیت سدی فوق‌العاده است. لازم به ذکر است که در پژوهش دیگری، سلطانعلی‌پور و خلیل‌علافی (۴۵) نیز تأثیر تراکم پوشش TiN را روی خوردگی و تغییرات منحنی پلاریزاسیون NiTi بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که کم‌ترین چگالی جریان خوردگی برای NiTi با پوشش TiN است که بیشترین تراکم ساختاری را دارد. این ارتباط مستقیم بین تراکم پوشش و مقاومت به خوردگی، در مطالعات متعدد دیگری نیز تأیید شده است. برای مثال، صفوی و همکاران (۲۱)، با افزودن

Nb_2O_5 به پوشش HA روی NiTi و خردمند و همکاران (۲۰)، با افزودن TiO_2 ، هر دو بهبود قابل توجهی در مقاومت به خوردگی را گزارش کردند و آن را به ایجاد یک سد فیزیکی متراکم‌تر در برابر نفوذ الکترولیت نسبت دادند. نتایج ما نیز کاملاً با این یافته‌ها هم‌خوانی دارد و تأکید می‌کند که نانوذرات Ta_2O_5 با پرکردن حفرات و منافذ بین ذرات HA، مسیر نفوذ یون‌های خورنده Cl^- را مسدود می‌کند. جالب توجه است که حتی با استفاده از روش‌های پوشش‌دهی متفاوت، مانند PEO، نقش مثبت Ta_2O_5 در افزایش تراکم و بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های HA به وضوح مشاهده شده است (۱۹) که این امر بر ماهیت ذاتی این ماده به عنوان یک تقویت‌کننده مؤثر دلالت دارد. به طور مشابه، افزایش در مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ (۴۶)، $Ti-6Al-4V$ (۳۰) و NiTi (۳۵)، با ایجاد پوشش کامپوزیتی HA-TiO₂ در مقایسه با پوشش HA مشاهده شده است.

۳-۸- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

EIS، یک روش آنالیز قوی است که اطلاعات ارزشمندی را درباره واکنش‌های خوردگی، انتقال ماده و انتقال بار الکتریکی کاستنی‌های فلزی دارای پوشش سرامیکی، در حین خوردگی در محلول‌های آبی فراهم می‌آورد؛ بنابراین می‌توان از EIS برای مطالعه خوردگی موضعی سیستم پوشش/فلز استفاده کرد. نتایج EIS توسط منحنی‌های نایکوئیست (منحنی بخش موهومی امپدانس $Im(Z)$ بر حسب بخش حقیقی امپدانس $Re(Z)$ ، بُد (منحنی مدول امپدانس $|Z|$ بر حسب فرکانس f) در پایه لگاریتم)، به همراه منحنی زاویه فاز^{۲۵}، به عنوان تابعی از $\log f$ ارائه شدند. مدل‌سازی و تفسیر طیف EIS، در استخراج اطلاعات مفید مرتبط با جزئیات خوردگی الکتروشیمیایی، بسیار کلیدی است. مدل‌سازی EIS، معمولاً از طریق یک مدار الکتریکی^{۲۴} معادل انجام می‌گیرد. EC مجموعه‌ای از عناصر مداری است که ویژگی‌های الکتریکی و فیزیکی فصل مشترک الکتروشیمیایی را ارائه می‌کند (۴۸).

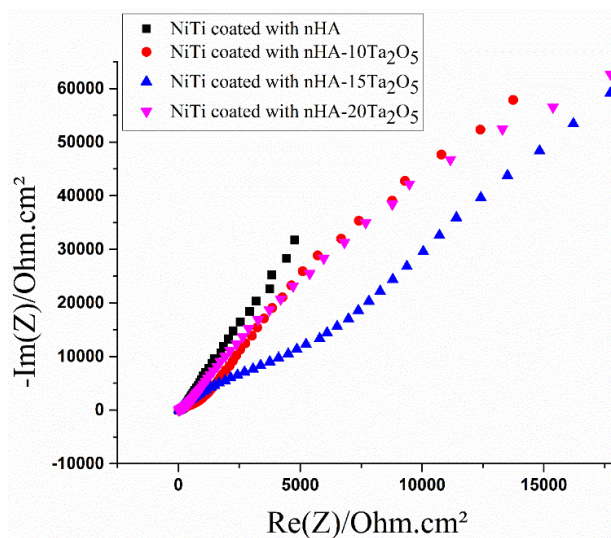
طیف‌های EIS زیرلایه NiTi با پوشش nHA-10Ta₂O₅

NiTi و مقاومت آن می‌باشند. مقادیر عددی حاصل از انطباق EC با طیف EIS، در جدول (۲) گزارش شده است. لازم به ذکر است که که $R_{\text{pore}} + R_{\text{ox}}$ یا همان مقاومت کل، نشان‌دهنده عملکرد سدی پوشش‌ها است و در جدول (۴) ارائه شده است؛ هر چه این مقدار بیشتر باشد، عملکرد سدی پوشش (مقاومت سدی پوشش) بیشتر خواهد بود.

میزان R_s در همه نمونه‌های مورد آزمایش در این پژوهش، تقریباً در محدوده ثابت $81/11 - 33/47 \Omega$ قرار دارد. با توجه به محاسبه مقاومت سدی پوشش‌ها و گزارش آن‌ها در جدول (۲)، قابل‌مشاهده است که در پوشش‌های کامپوزیتی nHA-Ta₂O₅ با افزایش میزان فاز ثانویه عملکرد سدی پوشش‌ها به دلیل داشتن ساختار متراکم‌تر بهبود می‌یابد. به طوری که در میان نمونه‌ها نیز کمترین و بیشترین مقاومت سدی که $10^3 \times 222/204 \Omega \cdot \text{cm}^2$ و $10^3 \times 493/706 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است، به ترتیب متعلق به پوشش nHA- و nHA-20Ta₂O₅ می‌باشد.

در فرکانس‌های بالا، جریان الکتریکی به طور یکنواخت در سرتاسر سطح پوشش پخش می‌شود اما در فرکانس‌های پایین، جریان در تخلخل‌های پوشش متمرکز می‌گردد (۴۴)؛ بنابراین پاسخ امپدانسی که در محدوده فرکانس‌های بالا (۱۰۰- Hz) مشاهده می‌شود، مربوط به پوشش و در محدوده فرکانس‌های پایین (۱۰۰/۰۱- Hz) مربوط به لایه غیرفعال زیرلایه است. مقایسه منحنی‌های امپدانس (شکل ۱۰)، نشان می‌دهد که نمونه حاوی پوشش متراکم nHA-20Ta₂O₅ در همه فرکانس‌ها، بیشترین مقدار امپدانس را دارد؛ یعنی از مقاومت بهتری در برابر نفوذ عوامل خوردنده برخوردار است. ترکیب و ساختار پوشش در پاسخ امپدانسی سیستم، بسیار تأثیرگذار هستند و هرچه متراکم‌تر باشد مقادیر امپدانس بیشتری را از خود نشان خواهد داد (۴۸).

در نمودارهای بُد فازی پوشش‌ها (شکل ۱۰)، دو ثابت زمانی مشخصی وجود دارد که یکی از آن‌ها در فرکانس‌های بالا مشاهده می‌شود و مربوط به ویژگی دی‌الکتریک پوشش‌ها و پیک دیگری که در فرکانس‌های پایین وجود دارد مربوط به رفتار دی‌الکتریک

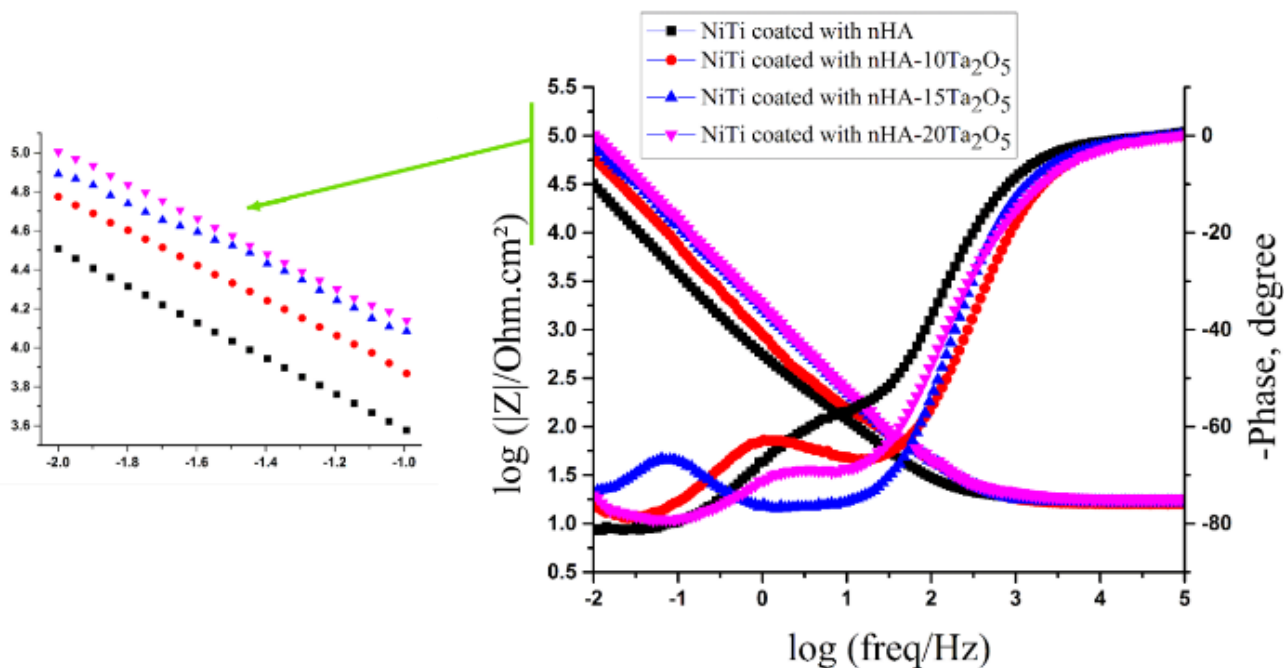


شکل ۹- نمودارهای نایکوئست زیرلایه NiTi با پوشش nHA-، nHA-10Ta₂O₅، nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅ در محلول PBS.

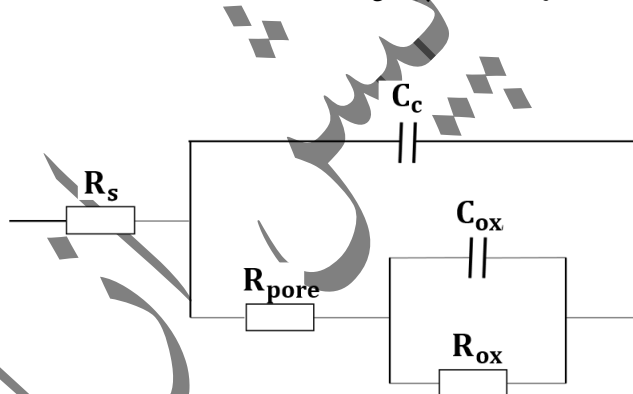
nHA-20Ta₂O₅ و nHA-15Ta₂O₅ به صورت نمودارهای نایکوئست و بُد (امپدانس و فازی) و EC طراحی شده برای آن‌ها، به ترتیب در شکل‌های (۹)، (۱۰) و (۱۱) آورده شده‌اند.

پس از بررسی مدل‌های مختلف مدار الکتریکی، مشاهده گردید که نتایج طیف‌های امپدانس با مدار الکتریکی معادل دو ثابت زمانی هم‌خوانی دارند. در واقع مدار الکتریکی انتخاب‌شده، رفتار الکتروشیمیایی فلز با پوشش دارای تخلخل را نشان می‌دهد (۴۹). می‌توان فرض نمود که با وارد کردن فاز ثانویه Ta₂O₅ در زمینه پوشش nHA، ماهیت پوشش‌ها با وجود تغییرات ایجادشده در ترکیب پوشش و ریزساختار آن‌ها (تعداد و اندازه حفرات)، تغییر نمی‌کند و به صورت پوشش‌هایی حاوی تخلخل روی زیرلایه فلزی NiTi عمل می‌کنند؛ بنابراین تأثیر حضور و افزایش فازهای ثانویه در زمینه پوشش HA، می‌تواند با بررسی مقادیر عددی پارامترهای حاصل از انطباق مدار الکتریکی انتخاب‌شده، توضیح داده شود. مدار الکتریکی انتخاب‌شده شامل اجزای زیر است:

R_s مقاومت محلول که به غلظت یون‌های محلول PBS بستگی دارد، C_c ظرفیت خازنی پوشش، R_{pore} مقاومت تخلخل، C_{ox} و R_{ox} به ترتیب ظرفیت خازن لایه اکسیدی تشکیل‌شده روی زیرلایه



شکل ۱۰- نمودارهای بُد (امپدانس و فازی) زیرلایه NiTi با پوشش nHA، nHA-10Ta₂O₅، nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅ در محلول PBS.



شکل ۱۱- معادل EC برای طیف‌های EIS زیرلایه NiTi با پوشش nHA، nHA-10Ta₂O₅، nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅ در محلول PBS.

جدول ۲- مقادیر عددی حاصل از انطباق EC برای پوشش nHA، nHA-10Ta₂O₅، nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅

نمونه	$R_s(\Omega)$	$C_c(F.cm^{-2}) \times 10^{-6}$	$R_{pore}(\Omega.cm^2)$	$C_{ox}(F.cm^{-2}) \times 10^{-6}$	$R_{ox}(\Omega.cm^2)$	$R_{pore} + R_{ox}(\Omega.cm^2)$
nHA	۴۷/۱۱	۴۲/۸۹	۷۴۱/۶	۸۰/۶۸	$241/462 \times 10^3$	$242/304 \times 10^3$
nHA-10Ta ₂ O ₅	۳۳/۸۱	۳۴/۶۶	۱۸۵۸	۶۲	$363/462 \times 10^3$	$365/320 \times 10^3$
nHA-15Ta ₂ O ₅	۴۱/۲	۲۴/۹۳	۲۴۱۹	۴۶/۹۳	$423/132 \times 10^3$	$426/151 \times 10^3$
nHA-20Ta ₂ O ₅	۳۴/۶۶	۲۱/۲۵	۳۰۲۱	۳۹/۵۳	$490/685 \times 10^3$	$493/706 \times 10^3$

توافق کامل با نتایج حاصل از روش پلاریزاسیون (جریان مستقیم) است.

لایه غیرفعال زیرلایه است؛ بنابراین با توجه به نتایج حاصل از روش EIS (جریان متناوب)، پوشش nHA-20Ta₂O₅ بیشترین حفاظت از خوردگی را برای زیرلایه NiTi ارائه می‌کند که در

۴- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش به طور خلاصه عبارتند از:

۱- بررسی سرعت فرآیند EPD با ثبت لحظه‌ای وزن رسوبات ایجادشده از سوسپانسیون‌های خالص و کامپوزیتی، نشان داد که وزن رسوبات حاصل از سوسپانسیون کامپوزیتی به علت دانسیته بالاتر نانوذرات Ta_2O_5 نسبت به nHA، بیشتر از رسوبات حاصل از سوسپانسیون خالص است. به طوری که کمترین و بیشترین وزن رسوب از سوسپانسیون‌های nHA و nHA-20Ta₂O₅ در مدت زمان رسوب‌نشانی ۳۶۰ s، به ترتیب برابر با ۱۹/۰۵ و ۳۵/۱۲۵ mg/cm² به دست آمد. همچنین، با افزایش غلظت Ta_2O_5 داخل سوسپانسیون، وزن رسوب به دست آمده نیز افزایش یافت.

۲- پس از تفجوشی نمونه‌ها در ۸۰۰ °C به مدت یک ساعت، طیف XRD پوشش خالص nHA مربوط به تک فاز HA است. در پوشش‌های کامپوزیتی nHA-10Ta₂O₅، nHA-15Ta₂O₅ و nHA-20Ta₂O₅ پس از تفجوشی، در کنار فازهای HA و Ta_2O_5 ، فاز $Ca_2Ta_2O_7$ نیز در نتیجه فرآیند نفوذ در دمای بالا تشکیل شده و شناسایی گردید.

۳- نتایج آزمون کشش نشان داد که پوشش nHA با $2/1 \text{ MPa} \pm$ و ۱۹/۷ و پوشش nHA-20Ta₂O₅ با مقدار $28/3 \pm 0/7 \text{ MPa}$ به ترتیب کمترین و بیشترین استحکام چسبندگی را به زیرلایه NiTi دارند.

۴- با اضافه نمودن و افزایش مقدار Ta_2O_5 در ساختار پوشش nHA، غلظت نیکل اندازه‌گیری شده داخل محلول PBS، در نتیجه حصول ساختارهای متراکم‌تر که مسیرهای نفوذ یون‌های خورنده به سمت سطح زیرلایه NiTi را کاهش می‌دهند، کمتر است. به طوری که پس از دو روز غوطه‌وری درون PBS، غلظت نیکل اندازه‌گیری شده برای نمونه با پوشش nHA از $38/8 \pm 1/8$ به مقدار $10/08 \pm 0/95 \text{ } \mu\text{g/Lcm}^2$ برای نمونه با پوشش

واژه‌نامه

nHA-20Ta₂O₅ کاهش یافت. همچنین میزان رهایش نیکل از همه نمونه‌های NiTi با پوشش‌های مختلف، با گذشت زمان غوطه‌وری در PBS کاهش یافت. دلیل این پدیده فرآیند دائمی انحلال و غیرفعال شدن سطح است که در نتیجه آن حفرات پوشش با رسوبات پر می‌شوند. ساختارهای متراکم‌تر ایجادشده پس از بیست و یک روز غوطه‌وری داخل PBS، مسیر نفوذ یون‌های خورنده را مسدود می‌کنند. از طرفی با گذشت زمان غوطه‌وری، غلظت نیکل سطحی روی NiTi می‌تواند کاهش یابد که سرعت رهایش را کم می‌کند.

۵- رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌ها با استفاده از EIS در محلول PBS مطالعه شد. با در نظر گرفتن طیف‌های EIS و داده‌های استخراج شده از آن‌ها، پوشش nHA-20Ta₂O₅ بالاترین عملکرد سدی را با مقاومتی در حدود $10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2 \times 493/706$ برای زیرلایه NiTi فراهم نمود.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه صنعتی سهند بابت حمایت مالی از این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافع با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

نازیلا هوراندقدیم: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله. جعفر خلیل‌علافی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

1. hydroxyapatite (HA)
2. carbon nanotubes (CNTs)
3. plasma electrolytic oxidation (PEO)

4. electrophoretic deposition (EPD)
5. graphene oxide (GO)
6. natural hydroxyapatite (nHA)

7. hydrofluoric acid (HF)
8. Triethanolamine (TEA)
9. transmission electron microscope (TEM)
10. X-ray diffraction (XRD)
11. field emission scanning electron microscope (FESEM)
12. scanning electron microscope (SEM)
13. phosphate buffered saline (PBS)
14. incubator
15. inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)

16. open circuit potential (OCP)
17. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
18. statistical significance
19. probability value (p-value)
20. point of zero charge (PZC)
21. Tafel
22. Butler-Volmer equation
23. barrier coating
24. electric circuit (EC)
25. phase

مراجع

1. Chen Q, Thouas GA. Metallic implant biomaterials. *J Mater Sci Eng R*. 2015;87:1-57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
2. Greiner C, Oppenheimer SM, Dunand DC. High strength, low stiffness, porous NiTi with superelastic properties. *Acta Biomater*. 2005;1(6):705-716. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.07.005>
3. Robertson SW, Pelton AR, Ritchie RO. Mechanical fatigue and fracture of Nitinol. *Int Mater Rev*. 2012; 57(1):1-36. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000009>
4. Cui ZD, Chen MF, Zhang LY, Hu RX, Zhu SL, Yang XJ. Improving the biocompatibility of NiTi alloy by chemical treatments: An in vitro evaluation in 3T3 human fibroblast cell. *Mater Sci Eng C* 2008;28(7): 1117-1122. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.05.006>
5. Denkhau E, Salnikow K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Crit Rev Oncol Hematol*. 2002;42(1):35-56. [https://doi.org/10.1016/S1040-8428\(01\)00214-1](https://doi.org/10.1016/S1040-8428(01)00214-1)
6. Lee K, Jeong YH, Brantley WA, Choe HC. Surface characteristics of hydroxyapatite films deposited on anodized titanium by an electrochemical method. *Thin Solid Films* 2013;546:185-188. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.077>
7. Li H, Khor KA, Cheang P. Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings. *Surf Coat Technol*. 2002;155(1):21-32. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00026-9)
8. Mehrvarz A, Khalil-Allafi J, Motallebzadeh A, Khalili V. The effect of ZnO nanoparticles on nanomechanical behavior of Hydroxyapatite electrodeposited on NiTi biomedical alloy. *Ceram Int*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.093>
9. Evis Z, Doremus RH. Hot-pressed hydroxyapatite/monoclinic zirconia composites with improved mechanical properties. *Mater Sci*. 2007; 42(7):2426-2431. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1299-6>
10. Kaya C. Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications. *Ceram Int*. 2008;34(7):1843-1847. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.007>
11. Balla VK, Banerjee S, Bose S, Bandyopadhyay A. Direct laser processing of a tantalum coating on titanium for bone replacement structures. *Acta Biomater*. 2010;6(6):2329-2334. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.11.021>
12. Spriano S, Verne E, Faga MG, Bugliosi S, Maina G. Surface treatment on an implant cobalt alloy for high biocompatibility and wear resistance. *Wear*. 2005; 259(7):919-925. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.02.011>
13. Huang HL, Chang YY, Chen HJ, Chou YK, Lai CH, Chen MYC. Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings with different silver content. *J Vac Sci Technol A* 2014; 32(2):02B117. <https://doi.org/10.1116/1.4862543>
14. Rudnev VS, Medkov MA, Nedozorov PM, Lukiyanchuk IV, Belobetskaya MV, Adigamova MV. Tantalum oxide-modified calcium phosphate coatings on titanium for biomedical applications. *Russ J Appl Chem*. 2013;86(1):119-123. <https://doi.org/10.1134/S1070427213010229>
15. Levine BR, Sporer S, Poggie RA, Della Valle CJ, Jacobs JJ. Experimental and clinical performance of porous tantalum in orthopaedic surgery. *Biomaterials* 2006;27(27):4671-4681. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.04.041>
16. McNamara K, Kolaj-Robin O, Belochapkin S, Laffir F, Gandhi AA, Tofail SAM. Surface chemistry and cytotoxicity of reactively sputtered tantalum oxide films on NiTi plates. *Thin Solid Films* 2015;589:1-7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.070>
17. Wang N, Li H, Wang J, Chen S, Ma Y, Zhang Z. Study on the Anticorrosion, biocompatibility, and Osteoinductivity of tantalum decorated with tantalum oxide nanotube array films. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4(8):4516-4523. <https://doi.org/10.1021/am300727v>
18. Sun YS, Huang HH. Biphasic calcium phosphates/tantalum pentoxide hybrid layer and its effects on corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface for orthopedic implant applications.

- Alloys Compd. 2018;743:99-107.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.340>
19. Hosseini M, Khalil-Allafi J, Safavi MS. Plasma electrolytic oxidation deposited HAp-Ta₂O₅ composite coatings on Ti6Al4V for biomedical applications: The importance of Ta₂O₅ reinforcing phase. *J Mater Res Technol.* 2024;33:4055-66.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.10.081>
 20. Kheradmand Tekmehdash Z, Safavi MS, Khalil-Allafi J. A detailed treatment of the surface characteristics, electrochemical performance, bioactivity, and antibacterial activity of the HAp-TiO₂ composite electrodeposits. *Ceram Int.* 2025;51:1754-68.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.214>
 21. Fathayunes L, Hosseini M, Khalil-Allafi J. In-vitro biocompatibility, antibacterial activity, and corrosion resistance of HA-TiO₂/ZnO coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V. *Mater Today Commun.* 2024;40:109443.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.095>
 22. Sheykholeslami SOR, Khalil-Allafi J, Etminanfar M. Improving the corrosion resistance and the osteointegration of hydroxyapatite coatings through the incorporation of synthesized mesoporous SiO₂/HA particles. *Ceram Int.* 2023;49:33991-4004.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.095>
 23. Safavi MS, Khalil-Allafi J, Ahadzadeh I, Walsh FC, Visai L. Improved corrosion protection of a NiTi implant by an electrodeposited HAp-Nb₂O₅ composite layer. *Surf Coat Technol.* 2023;470:129822.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129822>
 24. Corni I, Ryan MP, Boccaccini AR. Electrophoretic deposition: From traditional ceramics to nanotechnology. *J Eur Ceram Soc.* 2008;28(7):1353-1367. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.011>
 25. Eliaz N, Sridhar TM, Kamachi Mudali U, Raj B. Electrochemical and electrophoretic deposition of hydroxyapatite for orthopaedic applications. *Surf Eng.* 2005;21(3):238-242.
<https://doi.org/10.1179/174329405X50091>
 26. Fukada Y, Nagarajan N, Mekky W, Bao Y, Kim HS, Nicholson PS. Electrophoretic deposition-mechanism, myths and materials. *J Mater Sci.* 2004;39(3):787-801.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000012906.70457.df>
 27. Li M, Liu Q, Jia Z, Xu X, Cheng Y, Zheng Y, Xi T, Wei Sh. Graphene oxide/hydroxyapatite composite coatings fabricated by electrophoretic nanotechnology for biological applications. *Carbon* 2014;67:185-197.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.080>
 28. Maleki-Ghaleh H, Khalil-Allafi J. Characterization, mechanical and in vitro biological behavior of hydroxyapatite-titanium-carbon nanotube composite coatings on NiTi alloy by electrophoretic deposition. *Surf Coat Technol.* 2019;363:179-190.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.029>
 29. Farnoush H, Mohandesi JA, Cimenoglu H. Micro-scratch and corrosion behavior of functionally graded HA-TiO₂ nanostructured composite coatings fabricated by electrophoretic deposition. *Mech Behav Biomed Mater.* 2015;46:31-40.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.02.021>
 30. Balamurugan A, Balossier G, Michel J, Ferreira JMF. Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V alloy. *Electrochim Acta.* 2009;54(4):1192-1198.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.055>
 31. Hassel AW. Surface treatment of NiTi for medical applications. *Minim Invasive Ther Allied Technol.* 2004;13(4):240-247.
<https://doi.org/10.1080/13645700410020278>
 32. American Society for Testing and Material. Cell-to-materials interaction- An approach to elucidate biocompatibility of biomaterials in vitro. *ASTM STP1173*; 1994.
 33. Izutsu K. *Electrochemistry in nonaqueous solutions.* 2nd ed. Germany: John Wiley & Sons; 2009.
<https://doi.org/10.1002/9783527629152>
 34. Wang ZC, Ni YJ, Huang JC. Fabrication and characterization of HAp/Al₂O₃ composite coating on titanium substrate. *Biomedical Science and Engineering.* 2008;1:190-194.
<https://doi.org/10.4236/jbise.2008.13032>
 35. Wang G, Sarkar P, Nicholson P. Influence of acidity on the electrostatic stability of alumina suspensions in ethanol. *J Am Ceram Soc.* 1997;80(40):965-972.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02928.x>
 36. Hubbard AT. *Chemical properties of material surfaces.* New York: CRC Press; 2001.
 37. Yu JC, Jiang ZT, Liu HY, Yu J. Influence of solvation interactions on the zeta potential of titania powders. *J Colloid Interface Sci.* 2003;262(1):97-100.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00195-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00195-4)
 38. Hamaker HC. Formation of a deposit by electrophoresis. *Trans Faraday Soc.* 1940;35:279-287.
<https://doi.org/10.1039/tf9403500279>
 39. Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog Mater Sci.* 2007;52(1):1-61.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>
 40. Zhitomirsky I, Gal-Or L. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite. *Mater Sci Mater Med.* 1997;8(4):213-219. <https://doi.org/10.1023/A:1018587623231>
 41. Ma J, Cheng W. Deposition and packing study of sub-micron PZT ceramics using electrophoretic deposition. *Mater Lett.* 2002;56(5):721-727.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00602-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00602-X)
 42. Jacob KT, Rajput A. Phase relations in the system Ca-Ta-O and thermodynamics of calcium tantalates in relation to calciothermic reduction of Ta₂O₅. *Alloys Compd.* 2015;620:256-262.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.123>
 43. Barnes D, Johnson S, Snell R, Best S. Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium

- phosphate coatings applied to poly(carbonate urethane) substrates. *Mech Behav Biomed Mater.* 2012;6:128-138.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2011.10.010>
44. Es-Souni Mo, Es-Souni Ma, Fischer-Brandies H. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical application. *Anal Bioanal Chem.* 2005;381(3):557-567.
<https://doi.org/10.1007/s00216-004-2888-3>
45. Soltanalipour M, Khalil-Allafi J. Atmospheric influence on the structural and mechanical properties of TiN coating deposited on NiTi shape memory alloy via mather-type dense plasma focus. *J Adv Mater Eng.* 2025;44(3)1-19.
<https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1098>
46. Amirnejad M, Afshar A, Salehi S. The effect of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles on hydroxyapatite (HA)/TiO₂ composite coating fabricated by electrophoretic deposition (EPD). *Mater Eng Perform.* 2018;2(3):2338-2344.
<https://doi.org/10.1007/s11665-018-3342-6>
47. Qiu D, Yang L, Yin Y, Wang A. Preparation and characterization of hydroxyapatite/titania composite coating on NiTi alloy by electrochemical deposition. *Surf Coat Technol.* 2011;205(11):3280-3284.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.11.049>
48. Liu C, Bi Q, Leyland A, Matthews A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behavior. *Corros Sci.* 2003;45(6):1257-1273. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00214-7)
49. Thompson I, Campbell D. Interpreting Nyquist from defective coatings on steel substrates. *Corros Sci.* 1994;36(1):187-198. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90119-8)