

## ارزیابی زیست‌فعالی و رفتار خوردگی آلیاژ AZ91 با پوشش کامپوزیتی پلیمر-سرامیک

فرزاد سلیمانی<sup>۱\*</sup> و رحمت‌الله عمادی<sup>۲</sup>

۱. گروه مهندسی مواد، پردیس دانشگاه صنعتی اصفهان

۲. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۰/۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۶/۶)

**چکیده-** در این پژوهش، به منظور بهبود نرخ خوردگی آلیاژ AZ91 در محلول شبیه‌ساز بدن در مدت زمان‌های غوطه‌وری طولانی، کنترل تخریب‌پذیری و افزایش زیست‌فعالی آن، پوشش کامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت روی AZ91 آندایز شده اعمال شد. پس از اعمال پوشش کامپوزیتی و هفت روز غوطه‌وری در محلول بافر فسفات، سرعت خوردگی از ۰/۲۱ میلی‌گرم بر ساعت بر سانتی‌متر مربع (برای نمونه AZ91) به ۰/۱ میلی‌گرم بر ساعت بر سانتی‌متر مربع (برای نمونه AZ91 آندایز شده) کاهش پیدا کرد. تشکیل لایه آپاتیت روی سطح نمونه‌ها به عنوان معیاری از زیست‌فعالی در نظر گرفته می‌شود. به منظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه‌ساز بدن (SBF) استفاده شد. اعمال پوشش کامپوزیتی بالاترین قابلیت تشکیل آپاتیت، رهایش کنترل شده یونها و کمترین نرخ خوردگی در SBF را به دست داد به گونه‌ای که می‌تواند انتخاب مناسبی برای ایمپلنت‌های استخوانی باشد.

واژه‌های کلیدی: بغدادیت، پلی‌کاپرولاکتون، کیتوسان، زیست‌فعالی، خوردگی.

## Evaluation of Bioactivity and Corrosion Behavior of AZ91 Alloy with Polymer/Ceramic Composite Coating

F. Soleimani<sup>1\*</sup> and R. Emadi<sup>2</sup>

1. College of Pardis, Materials Engineering Section, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

2. Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Isfahan, Iran.

**Abstract:** In this study, polycaprolactone/chitosan/1% baghdadite composite coating was applied on anodized AZ91 alloy to improve the corrosion rate of AZ91 alloy in simulated body fluid (SBF) solution for long immersion times, control its degradability and enhance its bioactivity. By applying the composite coating and after seven days of immersion in a phosphate buffer solution, the corrosion rate decreased from 0.21 mg/h.cm<sup>2</sup> (for AZ91 sample) to 0.1 mg/h.cm<sup>2</sup> (for anodized AZ91 sample). Formation of apatite layer on the surface of specimens is considered a criterion for bioactivity. In order to evaluate the ability of specimens to get covered by an apatite, the SBF test was used. Application of the composite coating yielded the highest ability for apatite formation, controlled release of ions, and the lowest corrosion rate in the SBF so that it could be considered a good choice for bone implants.

**Keywords:** Baghdadite, Poly(caprolactone), Chitosan, Bioactivity, Corrosion.

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: fsoleimani236@gmail.com

بازسازی و جایگزینی سیستم اسکلتی در بدن موجود زنده، نقایص استخوانی که ناشی از تومور و یا حوادث هستند، از جمله بزرگ‌ترین مشکلات پزشکی در سراسر جهان است [۱ و ۲]. در بیش از نیمی از جراحی‌های پیوند استخوان، از اتوگرافت و آلوگرافت استفاده می‌شود [۳]. معمولاً استفاده استخوان پیوندی از خود بیمار با محدودیت‌هایی همراه است. از جمله این مشکلات می‌توان به انتقال بیماری، کمبود عضو پیوندی و پس زده شدن عضو اشاره کرد [۴ و ۵]. امروزه فلزات کاربردهای گسترده‌ای در جراحی‌های ارتوپدی و دندان‌دانی دارند اما تعداد اندکی از آنها زیست‌سازگار بوده و به عنوان کاشتنی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶]. از میان انواع فلزات مورد استفاده در پزشکی، منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی نزدیک به استخوان، آزادسازی یون منیزیم در داخل استخوان و قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری آن در محیط شبیه‌سازی شده بدن، به‌طور گسترده به‌عنوان ایمپلنت‌های موقت در کاربردهای پزشکی و ارتوپدی مورد توجه قرار گرفته است. در واقع یکی از دلایل اصلی استفاده از آلیاژهای منیزیمی آن است که به‌مرور زمان در بدن تخریب شده و بافت جایگزین آن می‌شود و در واقع نیازی به جراحی ثانویه برای خروج آن از بدن نخواهد بود [۷ و ۸]. منیزیم عنصری ضروری برای فعالیت‌های متابولیسم بدن است. به دلیل سرعت بالای خوردگی فلز منیزیم در محیط بیولوژیک بدن در دهه های اخیر مطالعات بسیاری روی اصلاح سطح منیزیم و آلیاژهای آن به‌منظور استفاده در کاربردهای پزشکی، انجام شده است. آندایزینگ یکی از روش‌های است که برای اصلاح‌سازی سطح آلیاژهای منیزیم رواج پیدا کرده است. در واقع ایجاد ذوب موضعی در حین فرایند پلاسما منجر به ایجاد یک لایه اکسید منیزیم روی سطح می‌شود. مزیت این فرایند ایجاد ذرات سرامیکی فورستریت روی سطح پوشش آندایز است که منجر به بهبود زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی بیشتر آلیاژ در محیط بیولوژیک می‌شود. اما این لایه ایجاد

شده پر از تخلخل و ترک بوده که به‌طور انحصاری به دلیل آزاد شدن حباب‌های گازی و تنش‌های حرارتی است. ایجاد چنین لایه‌ای از رسیدن محلول خورنده به زیرلایه تا حد زیادی جلوگیری می‌کند. اما الکترولیت می‌تواند از لایه متخلخل خارجی به زیرلایه برسد و در نهایت منجر به خوردگی زیرلایه شود [۸ و ۹].

به این دلیل اعمال این نوع پوشش به‌تنهایی نمی‌تواند منجر به بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیمی شود.

رویکرد جدید، برای افزایش طول عمر کاشتنی‌های فلزی، اعمال پوشش با ساختار نانو روی سطوح این کاشتنی‌ها است. بر این اساس از مواد عایق همچون سرامیک‌ها، پلیمرها و یا کامپوزیتی از این مواد استفاده می‌شود [۹]. در سال‌های اخیر گزارش‌های بسیاری مبتنی بر استفاده از این مواد روی آلیاژهای فلزی به‌ویژه آلیاژهای پایه منیزیم گزارش شده است. اما اعمال پوشش‌های سرامیکی روی سطح همواره همراه با ترک و تخلخل بوده است، لذا خوردگی به‌صورت حفره‌ای در آلیاژ رخ می‌دهد [۱۰]. به‌تازگی از پوشش‌های کامپوزیتی سرامیک- پلیمر برای رفع این مشکل استفاده شده است. یکی از سرامیک‌هایی که در دهه‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است سرامیک بغدادیت بوده است. این سرامیک به دلیل دارا بودن خواصی همچون زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری و رهایش یون بالا، خواص مکانیکی بالاتری نسبت به ترکیبات فسفات کلسیم قابلیت رشد، چسبندگی و تفکیک سلول‌های استئوبلاست و استئوکلاست بر سطح خود، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین حضور یون زیرکونیم در ساختار این سرامیک نه تنها هیچ‌گونه سمیتی در محیط بدن ایجاد نمی‌کند بلکه نشان داده شده است که استخوان را ترغیب به رشد می‌کند. در بین پلیمرهای مصنوعی که در دهه‌های گذشته بسیار مورد توجه واقع شده است می‌توان به پلیمر پلی کاپرولاکتون اشاره کرد. این پلیمر به دلیل خصوصیات مکانیکی فوق‌العاده، انعطاف‌پذیری مکانیکی، زیست‌سازگاری خوب، آنتی‌ژنیسیته پایین، زیست‌سازگاری و نرخ

زیست تخریب پذیری پایین در پزشکی کاربرد پیدا کرده است. بنابراین پوشش های نانوکامپوزیتی سرامیک- پلیمر علاوه بر داشتن خواص مکانیکی بالا، به علت حضور مواد با خواص مناسب در کنار یکدیگر، منجر به ایجاد ساختار، ترکیب و مورفولوژی مشابه ساختار استخوان، سبب افزایش زیست فعالی و بهبود رفتار بیولوژیکی کاشتنی می شود [۱۱-۱۳]. در تحقیقات گذشته از پوشش های کامپوزیتی از قبیل پلی کاپرولاکتون- فورستریت روی زیرلایه 316L، پوشش کیتوسان-نین روی آلیاژ AZ31، پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون روی آلیاژ AZ31 با روش الکترورسی انجام شده است.

بر این اساس هدف از انجام این تحقیق بهبود رفتار خوردگی و بیولوژیک آلیاژ AZ91 با اعمال پوشش کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون- کیتوسان- نانوذرات بغدادیت بوده است. استفاده از پلیمر پلی کاپرولاکتون با تخریب پذیری پایین منجر به کنترل تخریب پذیری زیرلایه آلیاژی AZ91 شده است. اما با توجه به اینکه این کامپوزیت قرار است در محیط بیولوژیک مورد استفاده قرار گیرد و نیاز به تخریب پذیری مناسب و نشان دادن زیست فعالی برای ایجاد ذرات آپاتیت بر سطح آن است، لذا از کیتوسان که نرخ تخریب پذیری بالاتر و بغدادیت که قابلیت زیست فعالی بالایی دارد استفاده شده است. در این تحقیق با انجام آزمون غوطه وری در محلول بافر فسفات و محلول شبیه ساز بدن به ترتیب سرعت خوردگی و زیست فعالی نمونه ها قبل و بعد از پوشش دهی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین میزان تخریب پذیری نمونه ها قبل و بعد از پوشش دهی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- ساخت پودر سرامیکی

به منظور تولید نانوپودر بغدادیت از روش سل- ژل استفاده شد [۱۴]. به صورت خلاصه پس از مخلوط تترا اتیل ارتوسیلیکات<sup>۱</sup> (TEOS)، اتانول و اسید نیتریک با نسبت مولی ۱۶/۰: ۱: ۸ با یکدیگر، مواد اولیه (زیرکونیم اکسی نیترات، کلسیم نیترات و

تئوس با نسبت استوکیومتری ۲:۱.۳) به محلول اضافه شدند و برای پنج ساعت در دمای اتاق هم زده شد. بعد از خشک شدن نمونه در دمای ۱۰۰ ژل خشک شده به مدت سه ساعت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. سپس پودر حاصل به مدت ۲ ساعت به وسیله آسیای گلوله ای آسیا شد تا پودر همگن تر و ریز دانه تری حاصل شود.

### ۲-۲- اعمال پوشش اکسیداسیون میکروجرقه (MAO) بر

#### روی آلیاژ AZ91

به منظور انجام فرایند اکسیداسیون میکروجرقه از الکترولیت با ترکیب سیلیکاتی با پیش ساز فلئوئور استفاده شد [۱۵]. به این منظور محلول حاوی ۱۰۰ گرم در لیتر هیدروکسید سدیم (NaOH)، ۱۰۰ گرم در لیتر سیلیکات سدیم ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) و پنج گرم بر لیتر سدیم فلوراید (NaF) (به دلیل کاهش میزان ولتاژ اعمالی در حین فرایند اکسیداسیون میکروجرقه) در آب دوبار تقطیر، تهیه شد. پس از تهیه محلول یک نواخت، فرایند اکسیداسیون میکروجرقه با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم انجام گرفت. نمونه های منیزیم تهیه شده، در نقش آند قرار گرفته و یک نمونه فولاد زنگ نزن 316L به ابعاد  $2 \times 10 \times 10$  میلی متر در نقش کاتد انتخاب شد. فاصله کاتد و آند از هم ۲۰ میلی متر انتخاب شد. فرایند اکسیداسیون میکروجرقه تحت ۶۰ ولت و در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. انتخاب زمان و ولتاژ بر مبنای انجام آزمون های سعی و خطای اولیه از بین چندین ولتاژ و زمان مختلف انتخاب شد. تمامی فرایندهای پوشش دهی در دستگاه پتانسیواستاتی با مدل IPC-SL20200J (ساخت ایران) انجام شد. پس از انجام آزمون و تشکیل پوشش روی نمونه های آلیاژ منیزیم، به منظور حذف آلودگی های سطحی، نمونه ها با آب مقطر شستشو داده و در محیط خشک شدند.

### ۲-۳- اعمال پوشش پلیمر- سرامیک روی آلیاژ AZ91

در این پژوهش از مخلوط پلیمر پلی کاپرولاکتون با وزن

ملکولی ۶۰۰۰۰ گرم بر مول و کیتوسان با وزن ملکولی ۵۰۰۰۰ گرم بر مول به منظور اعمال پوشش پلیمری برای اصلاح خوردگی آلیاژ AZ91 استفاده شد. به این منظور نسبت وزنی ۹۰ درصد از پلی‌کاپرولاکتون و ۱۰ درصد کیتوسان انتخاب شد. برای انحلال کیتوسان از اسید استیک خالص و برای انحلال پلی‌کاپرولاکتون از اسید فرمیک استفاده شد. ابتدا اسید استیک و اسید فرمیک به نسبت سه به یک با یکدیگر مخلوط شدند سپس پلیمر پلی‌کاپرولاکتون و کیتوسان با نسبت مشخص شده در دمای محیط به محلول اضافه شد و به مدت پنج ساعت در دمای محیط روی همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از انحلال کامل، نانوذرات تقویت کننده بغدادیت (یک درصد وزنی) به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. به منظور توزیع بهتر ذرات بغدادیت، محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان امواج آلتراسونیک قرار داده شد. سپس نمونه‌ها با روش غوطه وری پوشش داده شدند (۳۰ دقیقه) و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند تا خشک شود.

### ۳-۲- بررسی خواص نمونه‌ها قبل و بعد از اصلاح سازی

#### ۳-۱-۳-۲- آزمون غوطه‌وری در محلول SBF

آزمون غوطه‌وری در مایع شبیه‌سازی شده در بدن<sup>۲</sup> (SBF) به منظور بررسی زیست‌فعالی نمونه‌های ساخته شده، انجام شد [۱۴]. به منظور بررسی خواص زیست‌فعالی و تخریب‌پذیری داربست‌های ساخته شده و تشخیص حضور لایه آپاتیت از روش‌های تحلیل عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس<sup>۳</sup> (EDS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> (SEM, Philips XL30) با اعمال ۲۰ کیلو ولت، استفاده شد. تغییرات pH در مایع شبیه‌سازی شده بدن به وسیله دستگاه سنجش pH هر دو روز یکبار انجام گرفت. آزمون پلاسمای جفت شده القایی<sup>۵</sup> (ICP) به منظور اندازه‌گیری میزان غلظت یون‌های کلسیم، فسفر، سیلیسیم و منیزیم ارزیابی شد. این آزمون توسط دستگاه (ICP-OES) مدل ES-۷۳۰ ساخت کشور Varian در

شرکت زرآما انجام شد.

### ۲-۳-۲- آزمون زیست‌تخریب‌پذیری

آزمون زیست‌تخریب‌پذیری از محلول بافر فسفاتی مطابق با استاندارد ASTM-F1635 انجام شد [۱۴]. نمونه‌ها قبل از قرارگیری در محلول (pH=7.42) وزن شده، محلول در بطری‌های شیشه‌ای ریخته شده و نمونه درون بطری‌ها، درون حمام بن‌ماری قرار گرفت و پس از مدت زمان ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ روز از محلول خارج شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت خشک و دوباره وزن شدند:

$$(1) \quad \text{درصد تخریب‌پذیری} = \frac{(W_2 - W_1)}{W_1} \times 100$$

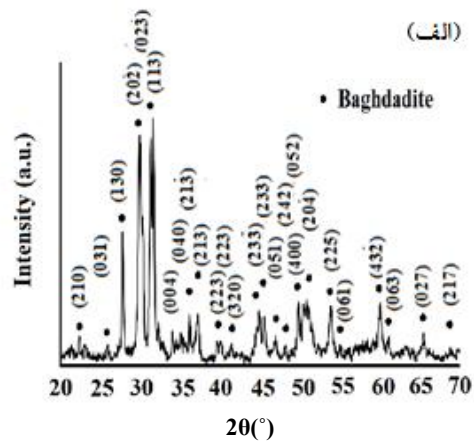
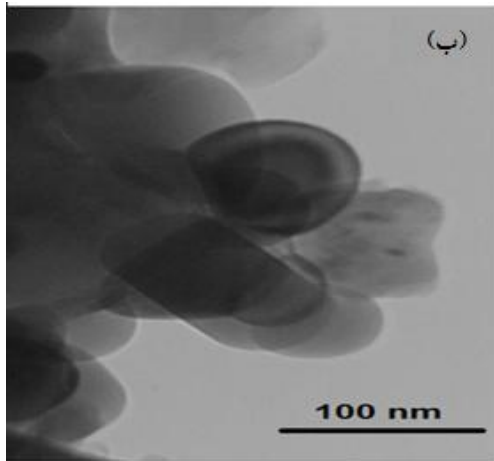
به منظور تبدیل تغییرات وزنی به سرعت خوردگی از معادله (۲) استفاده شد که در آن CR سرعت خوردگی با واحد میلی‌گرم بر واحد سطح ساعت، W کاهش وزن نمونه با واحد میلی‌گرم، A سطح اولیه نمونه در معرض محیط خوردنده با واحد سانتی متر مربع و t زمان غوطه‌وری با واحد ساعت است [۱۵]:

$$(2) \quad CR = W/At$$

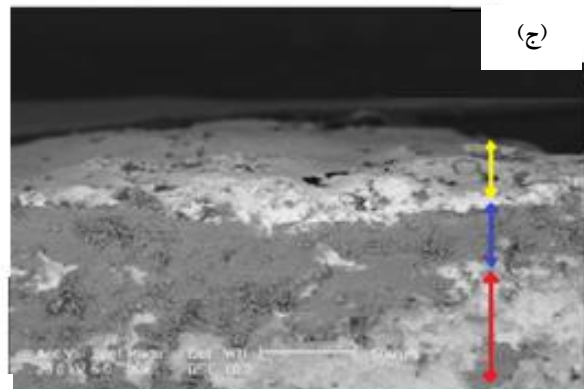
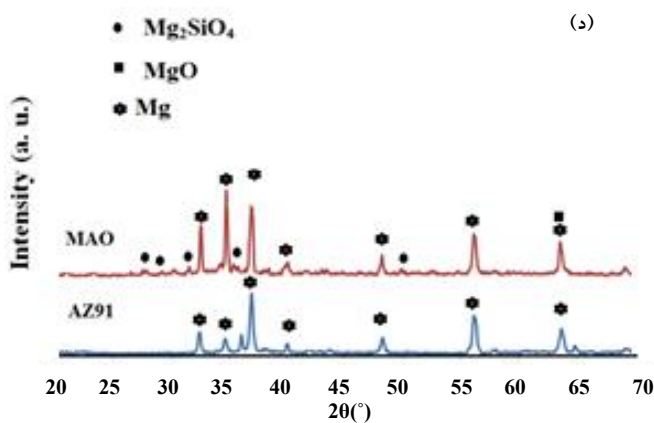
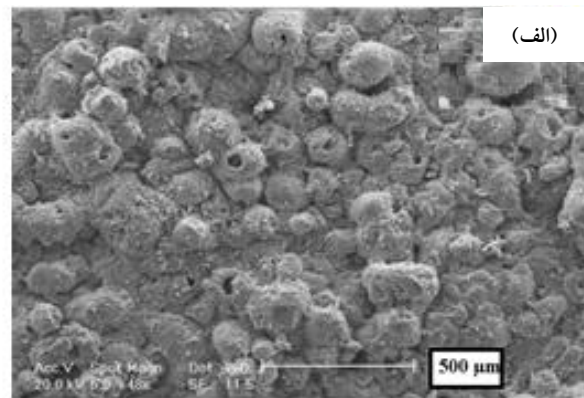
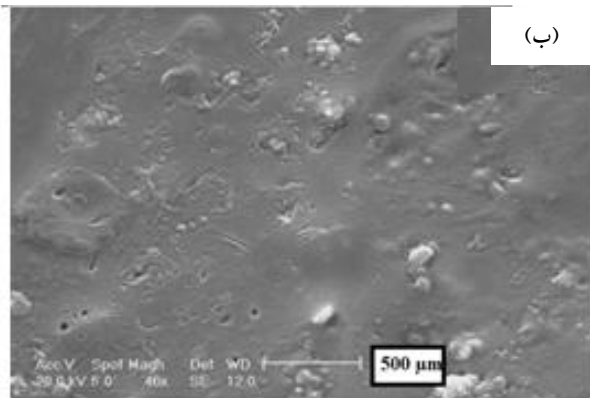
### ۳- نتایج و بحث

در شکل (۱) تصویر به میکروسکوپی الکترونی عبوری و پراش پرتو ایکس نانو ذره بغدادیت ساخته شده به روش سل-ژل و کلسینه شده در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت سه ساعت و دو ساعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود پودر بغدادیت خالص بدون حضور ناخالصی به دست آمده است. همچنین بلورک‌های بغدادیت درجه بالایی از آگلومراسیون را نشان می‌دهد و ذرات با شکل نامنظم بوده و اندازه دانه‌ها در محدوده ۷۰-۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. دلیل مشاهده آگلومراسیون و شکل نامنظم فقط به انجام دو ساعت آسیاکاری برمی‌گردد.

شکل (۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های AZ91 انداز شده قبل از پوشش‌دهی و با پوشش



شکل ۱- الف) الگوی پراش پرتو ایکس، ب) تصویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوذره بغدادیت ساخته شده به روش سل- ژل و کلسینه شده در دمای ۱۱۵° درجه سانتی گراد به مدت سه ساعت و دو ساعت آسیاکاری



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی: الف) AZ91 آندایز شده، ب) نمونه با پوشش پلی کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت، ج) سطح مقطع نمونه با پوشش پلی کاپرولاکتون- کیتوسان- بغدادیت، د) الگوی پراش پرتو ایکس از سطح نمونه AZ91 قبل و بعد از آندایزینگ

پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد وزنی بغدادیت قبل از آزمون خوردگی را نشان می دهد. با توجه به تصاویر (شکل

۲- الف)، نمونه قبل از پوشش دهی دارای مورفولوژی متخلخل بوده است. همان طور که از تصاویر شکل (۳-۴) مربوط به نمونه MAO مشخص است در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه یک لایه اکسیدی با مورفولوژی متخلخل روی سطح ایجاد شده است.

در واقع دلیل ایجاد این نوع مورفولوژی روی سطح، ایجاد حباب های گازی در حین فرایند پلازما است [۱۵]. ایجاد ذوب موضعی در حین فرایند پلازما منجر به ایجاد یک لایه اکسید منیزیم روی سطح می شود. این لایه ایجاد شده روی سطح آلیاژ AZ91 از دو قسمت متراکم داخلی و متخلخل خارجی ایجاد شده است. قسمت متراکم داخلی منجر به اتصال پوشش اکسیدی ایجاد شده به زیرلایه منیزیمی شده و کاملاً متراکم و بدون هیچ تخلخلی است. اما لایه بیرونی متخلخل همان طور که در تصاویر دیده می شود پر از تخلخل و ترک بوده که منحصراً به دلیل آزاد شدن حباب های گازی و تنش های حرارتی است. ایجاد چنین لایه ای از رسیدن محلول خورنده به زیرلایه تا حد زیادی جلوگیری می کند. اما الکترولیت از لایه متخلخل خارجی می تواند به زیرلایه برسد و در نهایت منجر به خوردگی زیرلایه شود [۱۵]. به این دلیل اعمال این نوع پوشش به تنهایی نمی تواند منجر به بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیمی شود. بدین ترتیب با اعمال پوشش های کامپوزیتی پلیمری-سرامیکی می توان این تخلخل ها را کاهش داد و در نتیجه زمان لازم برای نفوذ الکترولیت خورنده به زیرلایه افزایش پیدا می کند.

اعمال پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-بغدادیت منجر به ایجاد یک لایه صاف و یکنواخت روی سطح شده است. همان طور که مشاهده می شود اعمال این لایه تا حد زیادی تخلخل ها و ترک های سطح نمونه را پر کرده است. افزودن یک درصد نانو ذره بغدادیت به پوشش پلیمری، از صافی سطح کاسته شده و در نتیجه افزایش زبری سطح را شاهد هستیم (شکل ۲-ب). نتایج مشابهی در کار تحقیقاتی گل شیرازی و همکاران بر روی اندایز نمونه AZ91 با پوشش پلیمری پلی اتیلن ایمین/کاپا

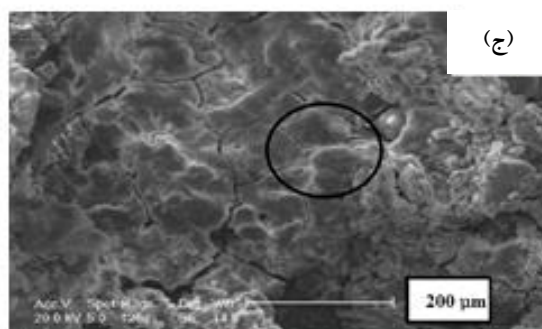
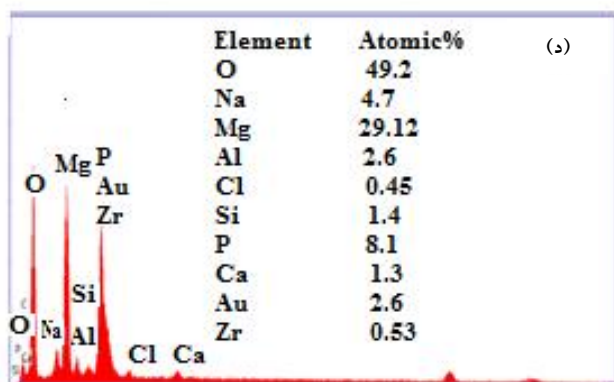
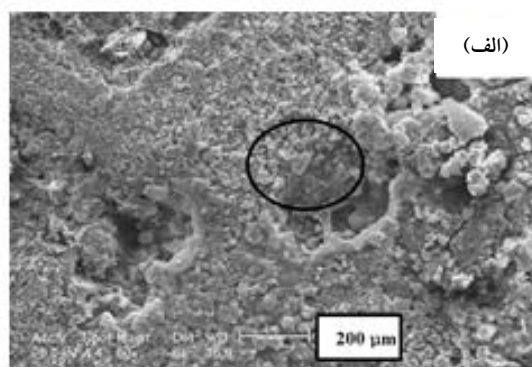
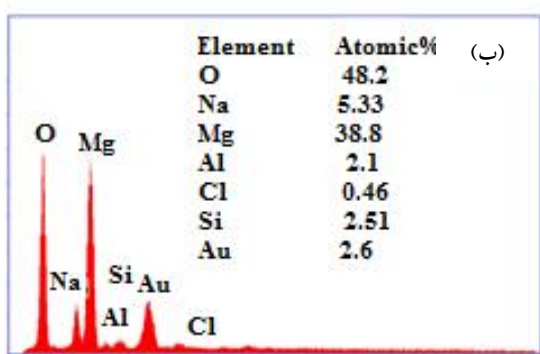
کاراگان<sup>۶</sup> مشاهده شده است.

در شکل (۲-ج) به کمک نرم افزار ImageJ میزان ضخامت پوشش اندایز شده کمتر از ۱۰۰ میکرومتر بوده است. همچنین پوشش پلیمری اعمالی با ذرات تقویت کننده بغدادیت به صورت یک لایه نازک تمامی سطح را فرا گرفته و ضخامتی در حدود ۵۰ میکرومتر دارد (پس از پنج بار پوشش دهی).

شکل (۲-د) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های AZ91 و MAO را نشان می دهد. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه AZ91 پیک های متناظر با فاز منیزیم (JCPDS: 00-004-0770) را نشان می دهد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه AZ91 با پوشش اکسیداسیون میکروجرقه در تطابق خوبی با کارت های استاندارد منیزیم، منیزیم اکسید (JCPDS: 01-077-2364) و فورستريت (JCPDS: 01-085-1364) است. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس هیچ گونه ترکیبی از منیزیم و فلئوئور را نشان نمی دهد. دلیل آن میزان کم سدیم فلئوئور مصرفی است.

با توجه به تصاویر مربوط به سطح پوشش داده شده با پلیمر همراه با ذرات تقویت کننده و بدون آن حضور کمی تخلخل در سطح پوشش داده شده مشاهده می شود. همچنین باید به این نکته اشاره شود که ضخامت پوشش بسیار پر اهمیت است و باید یک حد بهینه داشته باشد تا علاوه بر کنترل تخریب پذیری زیرلایه و زیست سازگاری آن با بدن، بتواند منجر به اتصال مناسب ایمپلنت با بافت بدن شود [۱۵].

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز عنصری مربوط به نمونه های AZ91 اندایز شده قبل از پوشش دهی و با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت بعد از آزمون خوردگی را نشان می دهد. همان طور که از تصاویر مشخص است نمونه AZ91 اندایز شده بدون پوشش (شکل ۳-الف) در تمامی سطح خود دچار خوردگی حفره ای شده است در حالی که اعمال پوشش کامپوزیتی پلیمر-سرامیک روی AZ91 میزان ترک ها و حفرات روی سطح را کاهش داده است. در واقع آلیاژهای



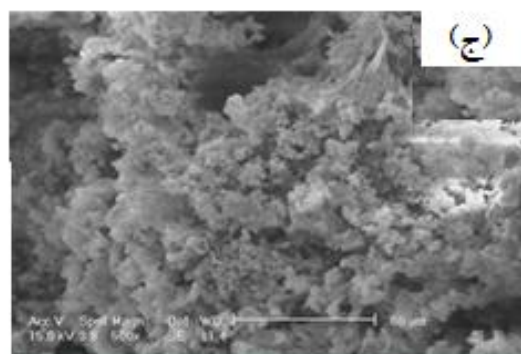
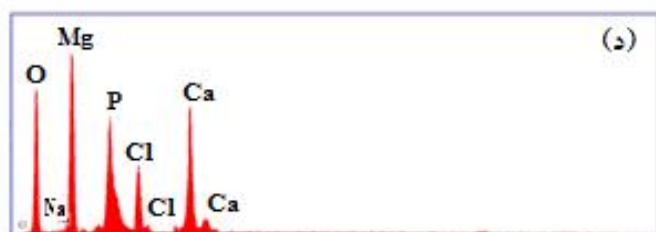
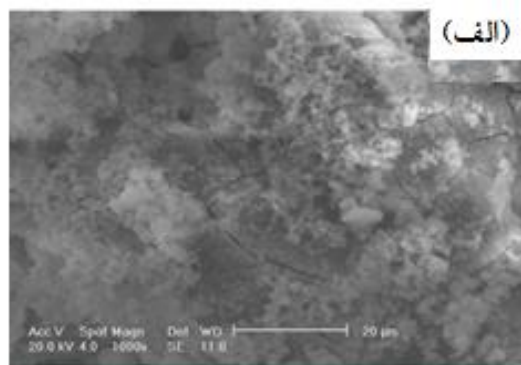
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های الف) AZ91 آندایز شده قبل از پوشش دهی و ج) با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت، آنالیز عنصری AZ91 ب) آندایز شده قبل از پوشش دهی و د) با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت بعد از آزمون خوردگی

بیشتر نمونه‌ها می‌شود [۱۵]. همچنین تشکیل این ترکیبات روی سطح منجر بهبود عملکرد زیست‌فعال آن در تماس با بافت بدن می‌شود. لذا مقاومت به خوردگی بالاتری را از خود نشان می‌دهد زیرا بر خلاف  $Mg(OH)_2$ ، این ترکیبات در محیط‌های خورنده حاوی کلر پایدار هستند. با اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی از میزان خوردگی کاسته شده و همان‌طور که از نتایج آنالیز عنصری (شکل ۳-د) مشخص است میزان منیزیم روی سطح کاهش یافته است و پیک مربوط به فسفر نمایان شده است که نشان‌دهنده رسوب گروه‌های فسفاتی روی سطح است [۱۵].

شکل (۴) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز عنصری مربوط به نمونه‌های AZ91 آندایز شده قبل از پوشش دهی و با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان- ۱

منیزیمی با قرار گرفتن در محیط‌های خورنده حاوی  $Cl^-$  خورده شده و محصول خوردگی  $Mg(OH)_2$  روی سطح رسوب می‌کند (حضور رسوبات روی ناحیه خورده شده) [۱۵]. نتایج آنالیز عنصری از نمونه AZ91 آندایز شده، نشان‌دهنده حضور عنصر Si است که این نیز بیانگر تشکیل فورستریت در اثر اعمال پوشش میکروجرقه در زمینه اکسید منیزیم است (شکل ۳-ب). در نمونه پوشش‌دار حاوی یک درصد بغدادیت خوردگی حفره‌ای مشاهده نمی‌شود (شکل ۳-ج) و در برخی قسمت‌های پوشش پس از یک ساعت آزمون خوردگی تنها ترک مشاهده می‌شود. در این نمونه‌ها یون‌های کلسیم، سیلیسیم و زیرکونیوم موجود در سطح پوشش با فسفات موجود در الکترولیت ترکیبات کلسیم-فسفاتی ایجاد می‌کنند و روی سطح رسوب می‌کند که این منجر به بهبود مقاومت به خوردگی هر چه





شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های: الف) AZ91 آندایز شده قبل از پوشش‌دهی و ج) با پوشش پلیمر پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت، آنالیز عنصری، ب) AZ91 آندایز شده قبل از پوشش‌دهی و د) با پوشش پلیمر پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن

مقاومت به تخریب‌پذیری آلیاژ پایه منیزیمی در محلول شبیه‌سازی شده بدن کاهش یافته و در نتیجه مقاومت کل ایمپلنت را کاهش می‌دهد. بنابراین اگر این کاشتنی با این شرایط در محیط فیزیولوژیک بدن استفاده شود منجر به مرگ بافت در اطراف ایمپلنت می‌شود که فقط می‌تواند به دلیل میزان رهایش بالای یون منیزیم و ترکیبات هیدروکسید منیزیم در بدن باشد. همان‌طور که پیش از این نیز اشاره شد ترکیبات هیدروکسید منیزیم ایجاد شده ناشی از خوردگی زیرلایه نیز پایدار نبوده و در حضور کلر تجزیه شده و در نتیجه نمی‌تواند به‌عنوان لایه محافظ عمل کند.

در کارهای مشابه که توسط پژوهشگران انجام شده است به این مهم اشاره شده است که تشکیل ترکیبات کلسیم-فسفاتی روی سطح کاشتنی منیزیمی تا حد زیادی قادر به کاهش میزان تخریب‌پذیری آن بوده است [۱۰ و ۱۱]. زیرا که این ترکیبات

درصد بغدادیت بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF رانشان می‌دهد. در تصاویر یک لایه رسوبی روی نمونه‌ها دیده می‌شود که انتظار می‌رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد. نتایج آنالیز عنصری روی نمونه AZ91 آندایز شده پس از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF گواهِ آن است که مقدار کمی ترکیبات کلسیم-فسفاتی روی سطح نمونه تشکیل شده است. حضور مقادیر بالای منیزیم و اکسیژن روی سطح نشان‌دهنده حضور محصولات خوردگی، اکسید منیزیم در کنار ترکیبات کلسیم-فسفاتی است.

همان‌طور که در منابع مختلف نیز اشاره شده است حضور یون کلر در محلول شبیه‌سازی بدن می‌تواند لایه اکسیدی و هیدروکسیدی روی سطح AZ91 آندایز شده را تخریب کرده و منجر به ایجاد حفرات در سطح شود و در نتیجه منجر به خوردگی زیرلایه شود [۸]. در اثر این عملکرد یون کلر میزان



در محیط حاوی یون کلر بسیار مقاوم و پایدار بوده و مانند لایه هیدرواکسید منیزیم به راحتی تخریب نمی‌شود. بنابراین می‌تواند میزان تخریب پذیری را کنترل کند، نرخ خوردگی را تا حد زیادی کاهش دهد و همچنین منجر به بهبود اتصال کاشتنی به بافت بدن و تثبیت آن در بدن شود.

همان‌طور که از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (شکل ۴-ج) مربوط به نمونه با پوشش پلیمر پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن مشاهده می‌شود، اعمال این پوشش از میزان حملات به سطح آلیاژ کاسته است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است از میزان حفرات و ترک‌های سطحی کم شده و همچنین میزان تشکیل ترکیبات کلسیم- فسفاتی با مورفولوژی گل کلمی افزایش یافته است. نتایج آنالیز عنصری (شکل ۴-د) نیز منطبق این ادعا است. همچنین از مقایسه شکل (الف) با (ج) می‌توان مشاهده کرد که قابلیت زیست‌فعالی سطح افزایش یافته و میزان آپاتیت بیشتری نسبت به نمونه آندایز شده روی آن تشکیل شده است. دلیل این امر به‌طور انحصاری به حضور ذرات سرامیکی بغدادیت در پوشش برمی‌گردد. طی تحقیقات، مشخص شده است که این سرامیک قابلیت زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی و رهایش یون بالایی دارد؛ همچنین خواص مکانیکی بالاتری نسبت به ترکیبات فسفات کلسیم دارد.

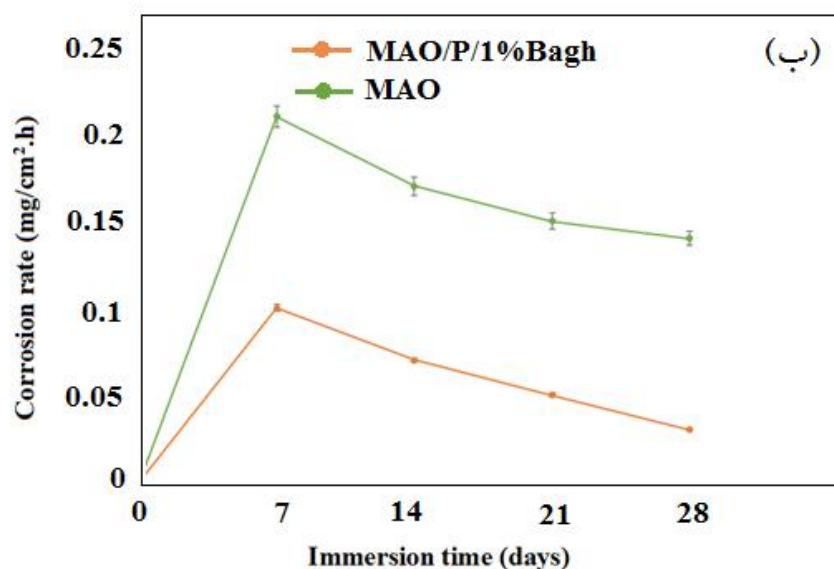
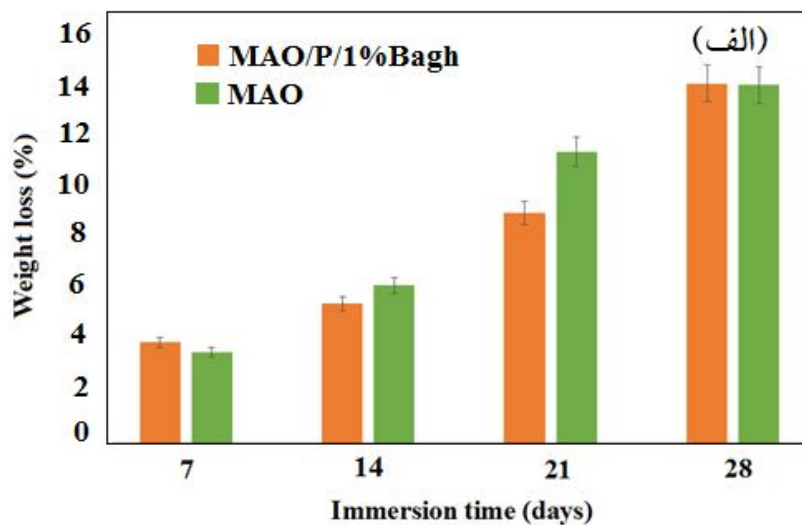
به‌منظور بررسی رفتار خوردگی آلیاژهای فلزی در مدت زمان‌های طولانی از آزمون غوطه‌وری در محلول بافر فسفات استفاده شد. به‌منظور درست بودن محاسبات سرعت خوردگی و میزان کاهش وزن، تمامی نمونه‌ها را با اسید کرومیک شسته، خشک شده و سپس وزن شد (به‌منظور شستن محصولات خوردگی از سطح نمونه‌ها).

نتایج حاصل از آزمون زیست‌تخریب‌پذیری بافر فسفاتی و سرعت خوردگی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول برای نمونه‌ها قبل و بعد از اصلاح‌سازی سطحی در شکل (۵-الف) و (۵-ب) نشان داده شده است.

بر اساس نتایج نمونه AZ91 آندایز شده میزان کاهش وزن بیشتری نسبت به نمونه‌ها با پوشش کامپوزیتی از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر نیز مشخص است نمونه اصلاح شده با پوشش پلیمری پس از ۲۸ روز غوطه‌وری تغییر وزنی مشابه نمونه بدون پوشش داشته است. دلیل این امر می‌تواند به از بین رفتن پوشش از روی سطح نمونه بعد از این مدت زمان غوطه‌وری مربوط باشد (شکل ۵-الف).

سرعت خوردگی نمونه‌های مختلف با استفاده از میزان کاهش وزن نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری در شکل (۵-ب) بیانگر آن است که نمونه AZ91 آندایز شده بالاترین میزان خوردگی را از خود نشان داده است. نتایج سرعت خوردگی برای نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی پس از هفت روز غوطه‌وری به ترتیب ۰/۲۱ و ۰/۱ میلی‌گرم بر ساعت بر سانتی‌متر مربع است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پس از ۱۴ روز غوطه‌وری سرعت خوردگی تمامی نمونه‌ها به شدت کاهش پیدا کرده است و این روند کاهش تا ۲۸ روز غوطه‌وری ادامه یافته است. مهم‌ترین دلیلی که می‌توان به این روند نسبت داد حضور محصولات خوردگی روی نمونه است که تا حدودی سرعت خوردگی را در زمان‌های طولانی‌تر غوطه‌وری کاهش می‌دهد. نتایج سرعت خوردگی برای نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی پس از ۲۸ روز غوطه‌وری به ترتیب ۰/۱۴ و ۰/۰۳ میلی‌گرم بر ساعت بر سانتی‌متر مربع است.

شکل (۶) غلظت یون کلسیم، منیزیم، سیلیسیم و محلول شبیه‌سازی شده بدن بعد از غوطه‌وری در نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۶-الف) دیده می‌شود بالاترین رهایش یون منیزیم مربوط به نمونه AZ91 آندایز شده، بوده است و اعمال پوشش کامپوزیتی میزان رهایش یون منیزیم را در حدود ۶۰-۷۰ درصد در محلول شبیه‌سازی شده بدن کاهش داده است. از مقایسه نتایج رهایش یون منیزیم در نمونه AZ91 آندایز شده و نمونه با پوشش پلیمری حاوی یک درصد بغدادیت می‌توان مشاهده کرد که میزان رهایش یون منیزیم در نمونه حاوی یک درصد بغدادیت در زمان‌های مختلف

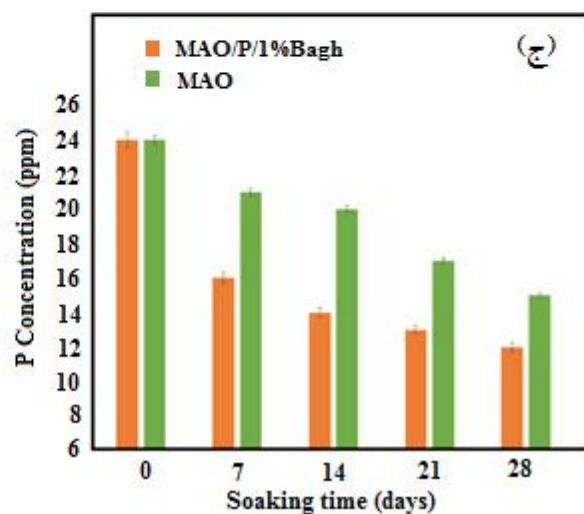
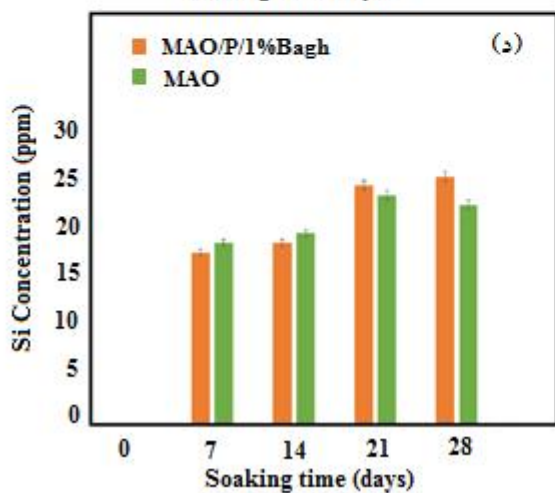
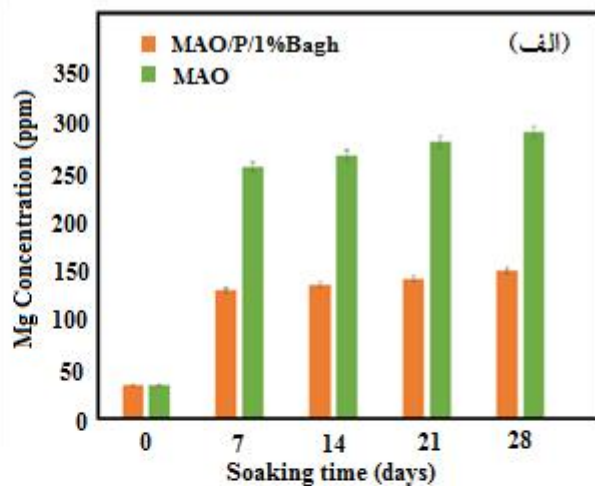
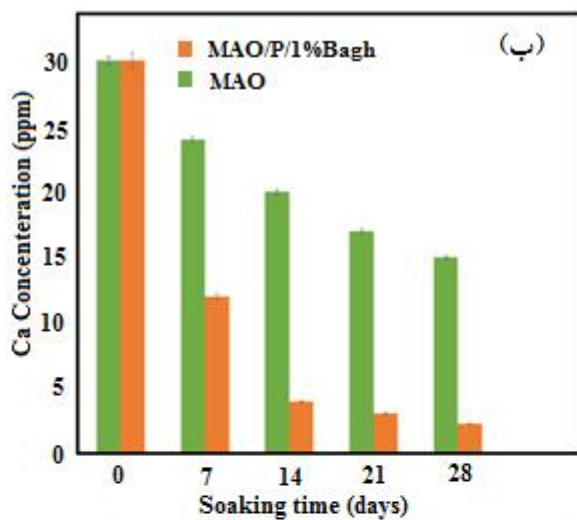


شکل ۵- الف) تغییرات وزنی و ب) سرعت خوردگی نمونه‌ها، قبل و بعد از پوشش دهی در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول بافر فسفات (رنگی در نسخه الکترونیکی)

بر سطح است. درحالی که با اعمال پوشش کامپوزیتی روی سطح این تعادل ایجاد شده است لذا میزان رهایش یون منیزیم در محلول به شدت کاهش داشته است.

گفتنی است که بیشترین میزان رهایش یون منیزیم در هفت روز اول غوطه‌وری رخ داده و پس از آن میزان رهایش یون در محلول به دلیل رسوب محصولات خوردگی بر سطح کاهش یافته در نتیجه رهایش یون منیزیم با سرعت کمتری رخ داده

غوطه‌وری تغییرات زیادی نداشته که دلیل اصلی آن به مصرف یون منیزیم در محلول و ایجاد محصولات خوردگی برمی‌گردد. در واقع در نمونه AZ91 آندایز شده، میزان رهایش یون منیزیم آنقدر زیاد و با سرعت است که تعادلی بین رهایش یون منیزیم در محلول و رسوب محصولات خوردگی و یا ترکیبات فسفاتی کلسیمی روی سطح وجود ندارد. در واقع میزان رهایش یون منیزیم در محلول بسیار بیشتر از رسوب محصولات خوردگی



شکل ۶- غلظت یون‌های: الف) منیزیم، ب) کلسیم، ج) فسفر و د) سیلیسیم در محلول شبیه‌سازی شده بدن برای نمونه‌های AZ91 آنداز شده و همراه با پوشش پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان- یک درصد بغدادیت در زمان‌های مختلف غوطه‌وری (رنگی در نسخه الکترونیکی)

به‌علاوه پژوهشگران نشان داده‌اند که اصلاح‌سازی سطحی بیوسرامیک‌ها با یون منیزیم روی سلول‌های ژن استخوان در محیط برون‌تنی و درون‌تنی تأثیر خواهد گذاشت. منیزیم در برهمکنش‌های سطحی بیومواد و سلول‌های استئوبلاست که به‌طور غیرمستقیم به‌وسیله گیرنده‌های چسبندگی غشای سلول صورت می‌گیرد و نقش بسزایی دارد. منیزیم قابلیت برقراری پیوند با ایتگرین- $\alpha$  را دارا است، همچنین ایجاد تغییرات در میزان منیزیم ماتریکس خارج سلولی، منجر به افزایش تمایل جذب سلول‌ها به سطح بیومواد می‌شود [۱۵]. بنابراین حضور

است. این روند در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود. منیزیم یکی از مهم‌ترین عناصر معدنی در ساختار بدن انسان است. تخمین زده شده است که نیمی از منیزیم بیولوژیک در بافت استخوان ذخیره شده است. بر اساس مطالعات صورت گرفته، یون دو ظرفیتی منیزیم دارای نقشی اساسی در بهبود اسکلت و همچنین تعمیر و بازسازی بافت استخوانی بدن موجود زنده دارد. مشخص شده است که منیزیم به‌عنوان یک فاکتور کمک کننده برای بسیاری از آنزیم‌ها است [۱۵]. همچنین این یون پایدارکننده ساختارهای RNA و DNA است.

منیزیم بسیار برای بدن مفید است اما اگر از اندازه مورد نظر بیشتر شود منجر به ایجاد سمیت در بدن می‌شود لذا کنترل میزان رهایش آن در بدن بسیار پر اهمیت است.

همان‌طور که در شکل (۶-ب) مشاهده می‌شود میزان یون کلسیم در تمامی نمونه‌ها در زمان‌های مختلف غوطه‌وری کاهش یافته است اما با مقایسه میزان یون کلسیم در محلول شبیه‌ساز بدن برای نمونه AZ91 آندایز شده در مقایسه با نمونه‌های حاوی پوشش کامپوزیتی به این نتیجه می‌رسیم که میزان کلسیم رسوب کرده بر سطح در نمونه‌های بدون پوشش کامپوزیتی خیلی کمتر از نمونه‌های اصلاح‌سازی سطحی شده با کامپوزیت پلیمر-بغدادیت بوده است. این نشان‌دهنده آن است که میزان ترکیبات کلسیم-فسفاتی بیشتری روی نمونه های اصلاح‌سازی سطحی شده نسبت به نمونه AZ91 ایجاد شده است. بدین ترتیب قابلیت تشکیل آپاتیت بر سطوح اصلاح‌سازی سطحی شده بسیار بیشتر از نمونه قبل از اصلاح سازی با پوشش پلیمری-سرامیکی است. نتایج حاصل از ICP نیز در تطابق کامل با نتایج آنالیز عنصری از سطح این نمونه‌ها بوده است.

همچنین روند مشابهی را در تغییرات میزان فسفر (شکل ۶-ج) در محلول شبیه‌ساز بدن می‌توان مشاهده کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان فسفر در داخل محلول شبیه‌ساز برای نمونه قبل از اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی تغییرات چندانی نداشته است در حالی که اگر با نمونه‌های اصلاح‌سازی سطحی شده آن را مقایسه کنیم می‌توان مشاهده کرد که میزان تغییرات فسفر بسیار زیاد بوده و نشان‌دهنده افزایش زیست‌فعالی سطح در اثر اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی به سطح بوده است.

همچنین تغییرات یون سیلیسیم در محیط شبیه‌ساز بدن در شکل (۶-د) نشان داده شده است. اعمال پوشش اکسیداسیون میکروجرقه روی سطح AZ91 و حضور فورستریت (شکل ۳-ب)) حضور این فاز در ساختار را مشخص می‌کند) بر سطح نمونه منجر به رهایش این یون از سطح به داخل محلول شده است و در نتیجه رهایش یون سیلیسیم را در محلول داریم.

اعمال پوشش پلیمری منجر به کاهش رهایش این یون شده است. اما افزودن ذرات بغدادیت در پوشش پلیمری دوباره میزان رهایش یون سیلیسیم در محلول در اثر حل شدن ذرات بغدادیت در محیط SBF افزایش می‌دهد.

یون Si یکی از عناصر مهم در بدن موجود زنده است. بر اساس مطالعات قبلی مشخص شده است که زیست‌فعالی بیوسرامیک وابستگی نزدیکی به آزاد شدن یون سیلیسیم در محیط بیولوژیک دارد. سیلیسیم به میزان ۱۰۰ ppm در استخوان و ۲۵۰-۲۰۰ ppm در ترکیب ماتریکس خارج سلولی وجود دارد. تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده است، نشان می‌دهد که سیلیسیم به‌عنوان عنصر اصلی در توسعه ساختار اسکلتی است، همچنین مقدار کنترل شده این یون به تکثیر سلول‌های استئوبلاست کمک می‌کند [۱۴]. این یون با قرار گرفتن در مکان‌های کلسینه در استخوان به‌طور مستقیم در فرایند متابولیسم رشد استخوان شرکت می‌کند. بنابراین رهایش یون سیلیسیم کمک فراوانی به استخوان‌سازی و ترغیب بافت استخوان به رشد می‌کند [۱۴].

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش نانو-کامپوزیتی پلی‌کاپرولاکتون-کیتوسان-بغدادیت روی آلیاژ AZ91 آندایز شده به‌روش غوطه‌وری با موفقیت اعمال شد. سرعت خوردگی محاسبه شده از نتایج آزمون غوطه‌وری در زمان‌های مختلف در محلول بافر فسفات نشان‌دهنده آن است که افزودن یک درصد بغدادیت در پوشش منجر به کاهش سرعت خوردگی از ۰/۱۴ میلی‌گرم بر ساعت بر سانتی‌متر مربع به ۰/۰۳ میلی‌گرم بر ساعت بر سانتی‌متر مربع پس از ۲۸ روز غوطه‌وری می‌شود. رهایش کنترل شده یون منیزیم در SBF در زمان‌های مختلف غوطه‌وری، تغییرات کاهش وزن و تغییرات کنترل شده یون‌های P، Ca و Si و زیست‌فعالی بهبودیافته نمونه با پوشش کامپوزیتی حاوی یک درصد بغدادیت نشان‌دهنده آن است که اعمال این پوشش با ترکیب انتخابی ذکر شده می‌تواند منجر به بهبود رفتار

## واژه نامه

- 1- Tetraethyl orthosilicate
- 2- Simulated body fluid
- 3- energy-dispersive X-ray spectroscopy
- 4- Scanning electron microscopy
- 5- Inductively coupled plasma
- 6- Polyethylenimine/Kappa Carrageenan

## مراجع

1. Christenson, E. M., Anseth, K. S., Bueckner, J. J. V. D., Chan, C. K., Ercan, B., Jansen, J. A., Laurencin, C. T., Li, W. J., Murugan, R., Nair, L. S., Ramakrishna, S., Tuan, R. S., Webster, T. J., and Mikos, A. G., "Nanobiomaterials Application in Orthopedics", *Journal of Orthopedic Research*, Vol. 25, pp. 11-22, 2006.
2. Ghorbanian, L., Emadi, R., Razavi, S. M., Shin, H., and Teimouri, A., "Fabrication and Characterization of Novel Diopside/silk Fibroin Nanocomposite Scaffolds for Potential Application in Maxillofacial Bone Regeneration", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 58, pp. 275-280, 2013.
3. Laurencin, C. T., and Nair, L. S., *Nanotechnology and Regenerative Engineering: The Scaffold*, CRC Press, New York, 2014.
4. Seiler III, J. G., and Johnson, J., "Liac Crest Autogenous Bone Grafting: Donor Site Complications", *Journal South Orthopedic Association*, Vol. 9, pp. 91-97, 2000.
5. Tabata, Y., "Recent Progress in Tissue Engineering", *Drug Discovery Today*, Vol. 6, pp. 483-487, 2001.
6. Saini, M., Singh, Y., Arora, P., Arora, V., and Jain, K., "Implant Biomaterials: Comprehensive Review", *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, Vol. 3, p. 52, 2015.
7. Katti, K. S., "Biomaterials in Total Joint Replacement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 39, pp. 133-142, 2004.
8. Sween Hin, T., *Engineering Materials for Biomedical Applications*, World Scientific Publishing, Singapore, 2004.
9. Vacanti, J. P., and Langer, R., "Tissue Engineering: the Design and Fabrication of Living Replacement Devises for Surgical Reconstruction Transplantation", *The Lancet*, pp. S32-S34, 1999.
10. Zhao, D., Witte, F., Lu, F., Wang, J., Li, J., and Qin, L., "Current Status on Clinical Applications of Magnesium-Based Orthopaedic Implants: A Review from Clinical Translational Perspective", *Biomaterials*, Vol. 112, pp. 287-302, 2017.
11. Bian, D., Zhou, W., Deng, J., Liu, Y., Li, W., Chu, X., Xiu, P., Cai, H., Kou, Y., Jiang, B., and Zheng, Y., "Development of Magnesium-Based Biodegradable Metals with Dietary Trace Element Germanium as Orthopaedic Implant Applications", *Acta Biomaterialia*, Vol. 64, pp. 421-436, 2017.
12. Li, N., and Zheng, Y., "Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: a Review", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 29, pp. 489-502, 2013.
13. Sadeghzade, S., Shamoradi, F., Emadi, R., and Tavangarian, F., "Fabrication and Characterization of Baghdadite Nanostructured Scaffolds by Space Holder Method", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 68, pp. 1-7, 2017.
14. Sadeghzade, S., Emadi, R., and Labbaf, S., "Hardystonite-Diopside Nanocomposite Scaffolds for Bone Tissue Engineering Applications", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 202, pp. 95-103, 2017.
15. Razavia, M., Fathia, M., Savabi, O., Razavid, M., Hashemi Benie, B., Vashaeeg, D., and Tayebi, L., "Controlling the Degradation Rate of Bioactive Magnesium Implants by Electrophoretic Deposition of Akermanite Coating", *Ceramics International*, Vol. 40, pp. 3865-3872, 2014.