بررسی رفتار خوردگی آلیاژ منیزیمی AZ91 با پوشش پلیمری ـ ذرات تقویت کننده بغدادیت جهت کاربرد به عنوان کاشتنی استخوانی

فرزاد سلیمانی[۱]*، رحمت الله عمادی[۲]

۱ دانشجوی دکتری، بخش مهندسی مواد، پردیس دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* نویسنده مسئول:fsoleimani236@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۲۲ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۱۸

چکیده

هدف اصلی از تحقیق حاضر اعمال پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون/کیتوسان-۱٪ بغدادیت به روش غوطه‌وری بر روی آلیاژ AZ91 آندایز شده به منظور بهبود مقاومت به خوردگی، زیست فعالی و زیست سازگاری این آلیاژ است. نتایج حاصل از آزمون خوردگی نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی وکاهش چگالی جریان خوردگی (کاهش $۱۰^۳$ برابری) آلیاژ AZ91 آندایز شده در اثر اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی است. همچنین اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی منجر به افزایش زبری سطح از ۰/۰۲ ± ۰/۳۲۹ (AZ91) به ۰/۳۴ ± ۷/۷۹۲ میکرومتر شده است. به منظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که تشکیل لایه آپاتیت روی سطح نمونه می‌تواند به عنوان معیاری از زیست فعالی در نظر گرفته شود.

کلیدواژه: پوشش پلیمری؛ آلیاژ منیزیم؛ بغدادیت؛ زیست فعالی؛ خوردگی؛ مایع شبیه ساز بدن

Evaluation the Corrosion Behavior of Mg Alloy AZ91 with Polymer Coating-Reinforced Baghdadite Nano-Particles for Using as Bone Implants

F. Soleimani[1*], R. Emadi[2]

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

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

* **Corresponding Author:** fsoleimani236@gmail.com

Submission: 2018, 11, 13 Acceptance: 2019, 03, 04

Abstract

The main objective of the present study was to apply a polymer coating made of Polycaprolactone/chitosan (PCL/Ch) /1%wt. Baghdadite to an anodized AZ91 alloy through the immersion method in an attempt to improve these alloy's resistance to corrosion, bioactivity, and biocompatibility. The results of the corrosion test were indicative of an improvement in the corrosion resistance and a 10^3-fold decrease in the corrosion current density of the anodized AZ91 alloy as a result of applying the polymer-ceramic coating. Moreover, applied the polymer-ceramic coating increased the roughness of AZ91 from 0.329 ± 0.02 to 7.792 ± 0.34 μm. Simulated body fluid (SBF) was used to evaluate the apatite formation ability of the samples. The results showed the formation of an apatite layer on the sample surface which can be considered as a bioactivity criterion.

Keywords: Polymer Coating, Mg alloy; Baghdadite; Bioactivity; Corrosion; Simulated Body fluid

۱ـ مقدمه

فلزات به عنوان یکی از انواع بیومواد مصرفی در پزشکی، در شکل‌ها و انواع مختلفی برای تهیه کاشتنی ها در بدن موجود زنده استفاده می شوند. فلزاتی که در قدیم به صورت سنتی در بدن موجود زنده مورد استفاده قرار می‌گرفتند زیست خنثی بوده و دارای پایداری بالایی در محیط بدن بوده‌اند. این خود منجر به بروز مشکلاتی از جمله پدیده استرس شیلدینگ، عدم تحریک بافت به رشد و آزاد سازی یون‌های فلزی در محیط بدن و ایجاد التهاب و آماس در بدن موجود زنده می شود. ضمن آنکه این ایمپلنت‌ها سنگین وزن هستند. به همین دلیل علم پزشکی به سمت استفاده از موادی که با تخریب خود منجر به رشد بافت می‌شوند پیش رفته است [۲-۱].

اخیرا منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی نزدیک به استخوان، آزادسازی یون منیزیم در داخل استخوان و قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری آن در محیط شبیه سازی شده بدن، به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۳-۴]. اما خوردگی بالای منیزیم و آلیاژهای آن در محیط شبیه سازی شده بدن و آزاد شدن قابل ملاحظه یون‌های فلزی در زمان‌های اولیه کشت، بزرگترین چالش محققان برای استفاده از منیزیم در کاربردهای ارتوپدی می‌باشد [۴]. در دهه‌های اخیر مطالعات بسیاری روی روش اصلاح سطح منیزیم و آلیاژهای آن به منظور استفاده در کاربردهای پزشکی، انجام شده است. همانطور که قبلا بیان شد، فلزات از مواد ایده آل برای کار در بدن فاصله بسیار دارند. اما می‌توان روش‌های اصلاح سطح را با هدف بهبود خواص زیست سازگاری، اتصال به استخوان، کاهش سایش و یا خوردگی و رهایش مواد با قابلیت سمیت زایی به بدن، جلوگیری از تشکیل لخته و ... به کار گرفت. از جمله روش هایی که در دهه‌های اخیر جهت بهبود سطحی آلیاژهای منیزیم مورد استفاده قرار گرفته است می‌توان به خشن کردن سطح، اعمال پوشش‌های پلیمری، سرامیکی، پوشش‌های کامپوزیتی، تکنیک های پیشرفته برای اتصال غیر مستقیم مولکول‌های بیولوژیک مانند هپارین بر سطح فلز برای اجتناب از لخته زایی، روش‌های شیمیایی و یا حرارتی و اصلاح سطح با پرتوهای لیزر،یونی و... تحت پلاسما [۵-۴]. رویکرد جدید، برای افزایش طول عمر کاشتنی‌های فلزی، اعمال پوشش با ساختار نانو بر روی سطوح این کاشتنی‌ها می‌باشد. بر این اساس از مواد عایق همچون سرامیک‌ها، پلیمرها و یا کامپوزیتی از این مواد استفاده می-شود. در سال‌های اخیر گزارشات بسیاری مبتنی بر استفاده از این مواد بر روی آلیاژهای فلزی به ویژه آلیاژهای پایه منیزیم گزارش شده است. برای مثال اعمال پوشش‌های سرامیکی پایه سیلیکا، پایه فسفات و پایه کلسیم فسفاتی بر روی آلیاژهای پایه منیزیم گزارش شده است. اما اعمال این پوشش‌های سرامیکی بر روی سطح همواره همراه با ترک و تخلخل بوده است، لذا خوردگی به صورت حفره‌ای در آلیاژ رخ می‌دهد [۸-۶].

به منظور کاهش میزان تخلخل در پوشش‌های اعمالی، اخیرا از کامپوزیت پلیمر- سرامیک استفاده شده است. استفاده ازاین نوع پوشش‌های کامپوزیتی علاوه بر کاهش میزان تخلخل و ترک در سطح پوشش منجر به بهبود خواص زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری آلیاژ می‌شود. در برخی موارد تنها از پوشش‌های پلیمری بر روی آلیاژهای پایه منیزیم استفاده شده است. در یکی از تحقیقات انجام شده در زمینه پوشش‌های پلیمری، آلیاژ منیزیم AZ31 را با استفاده از روش الکتروریسی با پلیمر پلی‌کاپرولاکتون به منظور کنترل تخریب آلیاژ منیزیم در محیط شبیه سازی شده بدن پوشش دهی کردند. نتایج حاصل از خوردگی و مشاهده کاهش وزن نمونه‌ها، نشان داد که زیرلایه AZ31 اچ شده با نیتریک اسید و پوشش داده شده نانوفیبر پلی کاپرولاکتون مقدار تخریب و زیست سازگاری سطح آلیاژ AZ31 را به مقدار قابل توجهی بهبود داده است. همچنین نتایج کشت سلولی، نشان داد که میزان زنده مانی و تکثیر سلولی بر روی سطح نمونه‌های پوشش داده شده، نسبت به نمونه AZ31 بدون پوشش بیشتر است. دلیل این امر کنترل در رهایش یون Mg در محیط اطراف کاشتنی بوده و در نتیجه منجر به بهبود شرایط خوردگی در محیط

فیزیولوژیک بدن شده است [۹]. اما بزرگترین ضعف این نوع از پوشش‌ها کم بودن زیست‌فعالی آن‌ها بوده در نتیجه اتصال کاشتنی به بافت میسر نمی‌شود. بنابراین کامپوزیتی از این مواد شرایط بهتری از لحاظ زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری برای کاشتنی فراهم می‌کند [۱۱-۱۰].

در بیشتر اصلاح سازی‌های سطحی انجام شده روی آلیاژهای منیزیم ، بهبود خواص زیست‌سازگاری، مکانیکی و خوردگی پوشش با هزینه‌های تولید کم و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی کمتر مورد توجه قرار گرفته است[۱۴-۱۲]. در این پژوهش هدف، به کار گیری پوشش کامپوزیتی پلیمرـ سرامیک (پلی کاپرولاکتون/کیتوسان/ بغدادیت) جهت اصلاح سازی سطح آلیاژ منیزیم AZ91، با هزینه تولید پایین و سرعت تولید بالا، استفاده از کمترین تجهیزات، امکان استفاده در مقیاس صنعتی بوده است. در این تحقیق بهبود خواص زیستی، خوردگی و زیست‌تخریب پذیری زیر لایه قبل و پس از پوشش‌دهی با پوشش کامپوزیتی پلیمرـ سرامیک مورد ارزیابی قرار گرفت. در واقع از این روش جهت بهبود سطح این آلیاژ (بهبود خوردگی و زیست فعالی) برای استفاده به عنوان ایمپلنت‌های موقت استخوانی استفاده می‌شود.

۲ـ مواد و روش‌ها

۲ـ۱ـ ساخت نانوپودربغدادیت

به منظور تولید نانو پودر بغدادیت[1] از روش سل-ژل استفاده شد [۱۵]. در این روش زیرکونیم اکسی نیترات(۹۹٪، Aldrich)،کلسیم نیترات(۹۹٪، Merck)، و تئوس(۹۸٪، Samchun) با نسبت استوکیومتری ۱:۳:۲ به عنوان مواد اولیه جهت ساخت نانوپودر بغدادیت استفاده شدند. در این روش ابتدا تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS)، اتانول و اسید نیتریک با نسبت مولی ۰/۱۶: ۸ :۱ با یکدیگر مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی، مخلوط شدند. سپس به ترتیب مواد اولیه به محلول اضافه شدند و برای ۵ ساعت در دمای اتاق همزده شد (۱۰۰۰دور بر دقیقه). بعد از آن سل شفاف به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد تا کاملا خشک شود. ژل خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه شد. سپس پودر حاصل به مدت ۲ ساعت به وسیله آسیاب گلوله‌ای (Retsch, pm 100) با نسبت گلوله به پودر ۵ به ۱ در کاپ زیرکونیایی و سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه آسیاب شد تا پودر همگن‌تری حاصل شود [۱۵].

۲ـ۲ـ آماده‌سازی آلیاژ منیزیم

در این پژوهش ، از آلیاژ منیزیم تجاری AZ91 با ترکیب شیمیایی ذکر شده در جدول ۱، به عنوان زیرلایه استفاده شد. همانطور که مشخص است آماده سازی سطح ، نقش موثری در بهبود خواص پوشش ایجاد شده از جمله چسبندگی پوشش به زیر لایه خواهد داشت. به همین منظور نمونه هایی به ابعاد ۲×۱۰×۱۰ میلی‌متر از ورق AZ91 با استفاده از وایرکات تهیه شد. سطح نمونه‌ها توسط سنباده های ۳۲۰-۱۲۰۰-۶۰۰و۲۴۰۰ سنباده زنی شد. سپس به منظور رفع آلودگی و چربی زدایی از سطح زیر لایه ها ، نمونه‌ها در محیط استون به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار داده شدند. در نهایت زیرلایه‌ها در دمای محیط خشک و آماده پوشش‌دهی شدند.

۲ـ۳ـ عملیات پوشش دهی

در این تحقیق از دو مرحله جهت پوشش‌دهی آلیاژ AZ91 استفاده شده است. در ادامه به توضیح اعمال پوشش میکروجرقه به عنوان پوشش اول و اعمال پوشش کامپوزیتی پلیمری سرامیکی به عنوان پوشش ثانویه پرداخته می‌شود.

۲ـ۳ـ۱ـ اعمال لایه اکسیدی با استفاده از روش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO)

به منظور انجام فرایند اکسیداسیون میکروجرقه از الکترولیت با ترکیب سیلیکاتی با پیش ساز فلوئور استفاده شده است.

[1] Baghdadite

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91.

عنصر	آلومینیوم	روی	منگنز	مس	آهن	منیزیم
درصد وزنی	۸/۶۳	۰/۵۹	۰/۱۷	<۰/۰۵	<۰/۰۵	بقیه

به این منظور محلول حاوی ۱۰۰ گرم در لیتر هیدروکسید سدیم (NaOH) ، ۱۰۰ گرم در لیتر سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) و ۵ گرم بر لیتر سدیم فلوراید (NaF) (به دلیل کاهش میزان ولتاژ اعمالی در حین فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه) در آب دوبار تقطیر، تهیه شد. پس از تهیه محلول یک نواخت ، فرایند اکسیداسیون میکروجرقه با استفاده از منبع تغذیه جریان مستقیم انجام گرفت.

نمونه‌های منیزیم تهیه شده ، در نقش آند قرار گرفته و یک نمونه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به ابعاد ۲×۱۰×۱۰ میلی‌متر در نقش کاتد انتخاب گردید . فاصله کاتد و آند از هم ۲۰ میلی‌متر انتخاب شد. فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه 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 پوشش‌دهی در دستگاه پتانسیواستاتی با مدل IPC-SL20200J (ساخت ایران) انجام شد. پس از انجام آزمون و تشکیل پوشش بر روی نمونه‌های آلیاژ منیزیم، به منظور حذف آلودگی‌های سطحی ، نمونه‌ها را با آب مقطر شست و شو داده و در محیط خشک شدند.

۲ـ۳ـ۲ـ اعمال پوشش پلیمری ـ سرامیکی

در این تحقیق از مخلوط پلیمر پلی کاپرو لاکتون[2] با وزن ملکولی ۶۰۰۰۰ گرم بر مول و کیتوسان[3] با وزن ملکولی ۵۰۰۰۰ گرم بر مول به منظور اعمال پوشش پلیمری جهت اصلاح‌سازی خوردگی آلیاژ AZ91 استفاده شد. به این منظور نسبت وزنی ۹۰٪ از پلی کاپرولاکتون و ۱۰٪ کیتوسان انتخاب شد. به منظور انحلال کیتوسان از اسید استیک خالص و جهت انحلال پلی کاپرولاکتون از اسید فرمیک استفاده شد. ابتدا اسید استیک و اسید فرمیک به نسبت ۳ به ۱ با یکدیگر مخلوط شدند سپس پلیمر پلی کاپرولاکتون و کیتوسان با نسبت مشخص شده در دمای محیط به محلول اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در دمای محیط بر روی هم زن مغناطیسی با دور ۱۱۰۰ دور بر دقیقه هم زده شد. پس از انحلال کامل ، نانو ذرات تقویت کننده بغدادیت (۱٪ وزنی) به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی هم زن مغناطیسی هم زده شد سپس به منظور توزیع بهتر ذرات بغدادیت ، محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت جریان امواج آلتراسونیک (JP-010S) قرار داده شد. سپس نمونه ها با روش غوطه وری پوشش داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند تا خشک شوند.

۲ـ٤ـ ارزیابی پوشش‌های اعمالی

۲ـ٤ـ۱ـ بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها

به منظور بررسی رفتار خوردگی نمونه‌ها آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی پلاریزاسیون و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات با مدل PARATAT 2273 انجام شد. به این منظور از یک سلول الکتروشیمیایی حاوی سه الکترود که نمونه‌ها در موقعیت الکترود کاری، الکترود پلاتین در موقعیت الکترود شمارنده و الکترود کالومل اشباع شده در موقعیت الکترود مرجع قرار گرفتند. تمامی آزمون‌های خوردگی پس از رسیدن به حالت پایا پس از ۶۰ دقیقه انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی در سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه انجام شد و محدوده فرکانس برای آزمون EIS بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز انتخاب شد.

---
[2] Polycaprolactone
[3] Chitosan

محاسبه بهره حفاظت خوردگی با توجه به معادله ۱ انجام گرفت.

$$IE\% = \frac{i_{corr(AZ91)} - i_{corrp}}{i_{corr(AZ91)}} \quad (۱)$$

۲ـ٤ـ۲ـ بررسی رفتار زبری سنجی نمونه‌ها

به منظور بررسی زبری سطح قبل و بعد از پوشش‌دهی از دستگاه زبری سنجی Mitutoyo مدل (SJ-210) استفاده شد و متوسط زبری سطح (R_a) گزارش شد. به منظور اطمینان از نتایج، تمامی آزمایشات سه بار تکرار شدند.

۲ـ٤ـ۳ـ بررسی فازی

به منظور ارزیابی فازی نمونه‌ها از آزمون پراش پرتو ایکس (X' pert Philips) استفاده شد. در این فرایند از لامپ Cu Kα با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر با طول گام ۰/۰۵ و زمان توقف در هرگام ۱ ثانیه بود. الگوی پراش پرتو ایکس در بازه ۲θ بین ۲۰ تا ۷۰ درجه ثبت شد و به طور کامل با کارت‌های استاندارد مقایسه شد.

۲ـ٤ـ٤ـ بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها قبل و بعد از خوردگی و همچنین تصویر از سطح مقطع نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با ولتاژ کاری ۳۰ Kv استفاده شد. همچنین تحلیل عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام گردید.

۲ـ٤ـ٥ـ بررسی رفتار زیست فعالی

آزمون غوطه وری در مایع شبیه سازی شده در بدن (SBF) به منظور بررسی زیست‌فعالی داربست ساخته شده، انجام شد. به منظور بررسی خواص زیست فعالی داربست‌های ساخته شده و تشخیص حضور لایه آپاتیت از روش‌های طیف سنجی فرو سرخ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. تغییرات pH در مایع شبیه سازی شده بدن به وسیله دستگاه سنجش pH (مدل PL-700PC) هر سه روز یکبار انجام گرفت. برای اندازه گیری pH سه نمونه در فالکون های جداگانه برای هر زمان غوطه‌وری قرار داده شد.

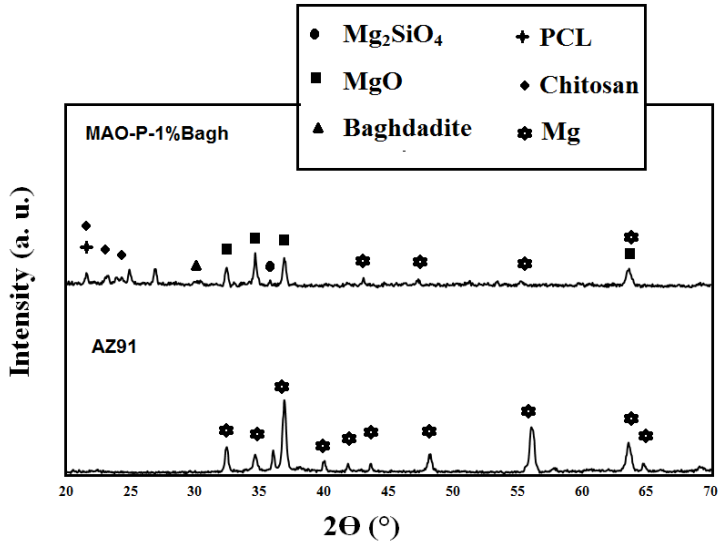
۳ـ نتایج و بحث

شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های AZ91 و نمونه آندایز شده پس از پوشش‌دهی با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان در حضور ۱٪ بغدادیت را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه AZ91 پیک‌های متناظر با فاز منیزیم (JCPDS: 00-004-0770) را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس در حضور پوشش پلیمری همراه با یک درصد بغدادیت نمونه AZ91 در تطابق خوبی با کارت‌های استاندارد منیزیم، منیزیم اکسید (JCPDS: 01-077-2364) و فورستریت (JCPDS: 01-085-1364) است. همچنین پیک‌های مربوط با کارت استاندارد بغدادیت (JCPDS 00-047-1854) در زوایای ۳۰-۳۳ درجه مشاهده می‌شود که نشان دهنده حضور ذرات بغدادیت در پوشش است. پیک‌های حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه با پوشش پلیمری با ترکیب پلی کاپرولاکتون (۹۰٪ وزنی)-کیتوسان (۱۰٪ وزنی) حضور پیک های پلی کاپرولاکتون و کیتوسان را در زوایای ۲۱/۶ و ۲۳ درجه نشان می‌دهد. همانطور که از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل (۲)) مربوط به سطح نمونه آندایز شده مشاهده می‌شود حضور MgO و ذرات فورستریت که با پیکان در شکل نشان داده شده است، می‌تواند به عنوان یک لایه محافظ و لایه میانی جهت چسبندگی بهتر پوشش به زیر لایه عمل کند. نتایج حاصل در تطابق کامل با تحقیقات دیگر پژوهشگران بر روی آندایز آلیاژ AZ91 بوده است [۱۷-۱۶].

در تحقیقی که توسط گل‌شیرازی و همکاران [۱۸] بر روی آندایز نمونه AZ91 انجام شد مشاهده شد که اعمال شرایط مختلف ولتاژ و زمان مختلف اعمال ولتاژ، همچنین

انتخاب ترکیب فلوئور در کنار ترکیبات سیلیکاتی در ساخت الکترولیت پوشش‌دهی منجر به ایجاد لایه‌ای با ضخامت مناسب و حضور ذرات فورستریت-فلورید بر روی سطح اکسید منیزیم شده است. در این تحقیق مشاهده شد که با افزایش ولتاژ و زمان اعمال، ضخامت پوشش اکسیدی بر روی سطح نمونه منیزیمی افزایش یافته است و در نتیجه سرعت خوردگی بهبود یافته و مقاومت به خوردگی افزایش یافته است. در اثر حل شدن منیزیم از لایه خارجی زیرلایه AZ91 در تماس با محلول الکترولیت و واکنش با یون O^{2-} لایه MgO بر روی سطح تشکیل می‌شود [۱۶].

بر طبق مطالعات محققان حضور فاز SiO_3^{2-} در محلول الکترولیت حاصل از حل شدن Na_2SiO_3 در آب بوده است و در اثر هیدرولیز شدن توسط آب به $Si(OH)_4$ تبدیل می‌شود. در نهایت در اثر اعمال میدان الکتریکی قوی و آنداز در دمای بالا به SiO_2 تبدیل می‌شود. در حین فرایند آنداز پلاسمایی گفته شده است که MgO و SiO_2 به صورت موضعی به صورت مذاب درآمده و در نهایت در محیط آبی الکترولیت سرد می‌شود و فورستریت ایجاد می‌شود [۱۸-۱۶]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطوح نمونه‌ها در اثر اعمال فرایند اکسیدان میکروجرقه وپوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون (۹۰٪ وزنی)-کیتوسان (۱۰٪ وزنی) در حضور ۱٪ وزنی بغدادیت به ترتیب در شکل ۲ (الف-ب) نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر شکل ۲ (الف) مربوط به نمونه MAO مشخص است در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه یک لایه اکسیدی با مورفولوژی متخلخل بر روی سطح ایجاد شده است. در واقع دلیل ایجاد این نوع مورفولوژی بر روی سطح، ایجاد حباب‌های گازی در حین فرایند پلاسما است. در واقع ایجاد ذوب موضعی در حین فرایند پلاسما منجر به ایجاد یک لایه اکسید منیزیم بر روی سطح می‌شود. این لایه ایجاد شده بر روی سطح آلیاژ AZ91 از دو قسمت متراکم داخلی و متخلخل خارجی ایجاد شده است [۱۹]. قسمت متراکم داخلی منجر به اتصال پوشش اکسیدی ایجاد شده به زیرلایه منیزیمی شده و کاملا متراکم و بدون هیچ تخلخلی است. همانطورکه در تصاویر دیده می‌شود، لایه سطحی پر از تخلخل و ترک بوده که منحصرا 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 از لایه متخلخل خارجی می‌تواند به زیرلایه برسد و در نتیجه در نهایت منجر به خوردگی زیرلایه شود [۱۹-۱۸]. بدین جهت اعمال این نوع پوشش به تنهایی نمی‌تواند منجر به بهبود رفتار خوردگی آلیاژهای منیزیمی شود.

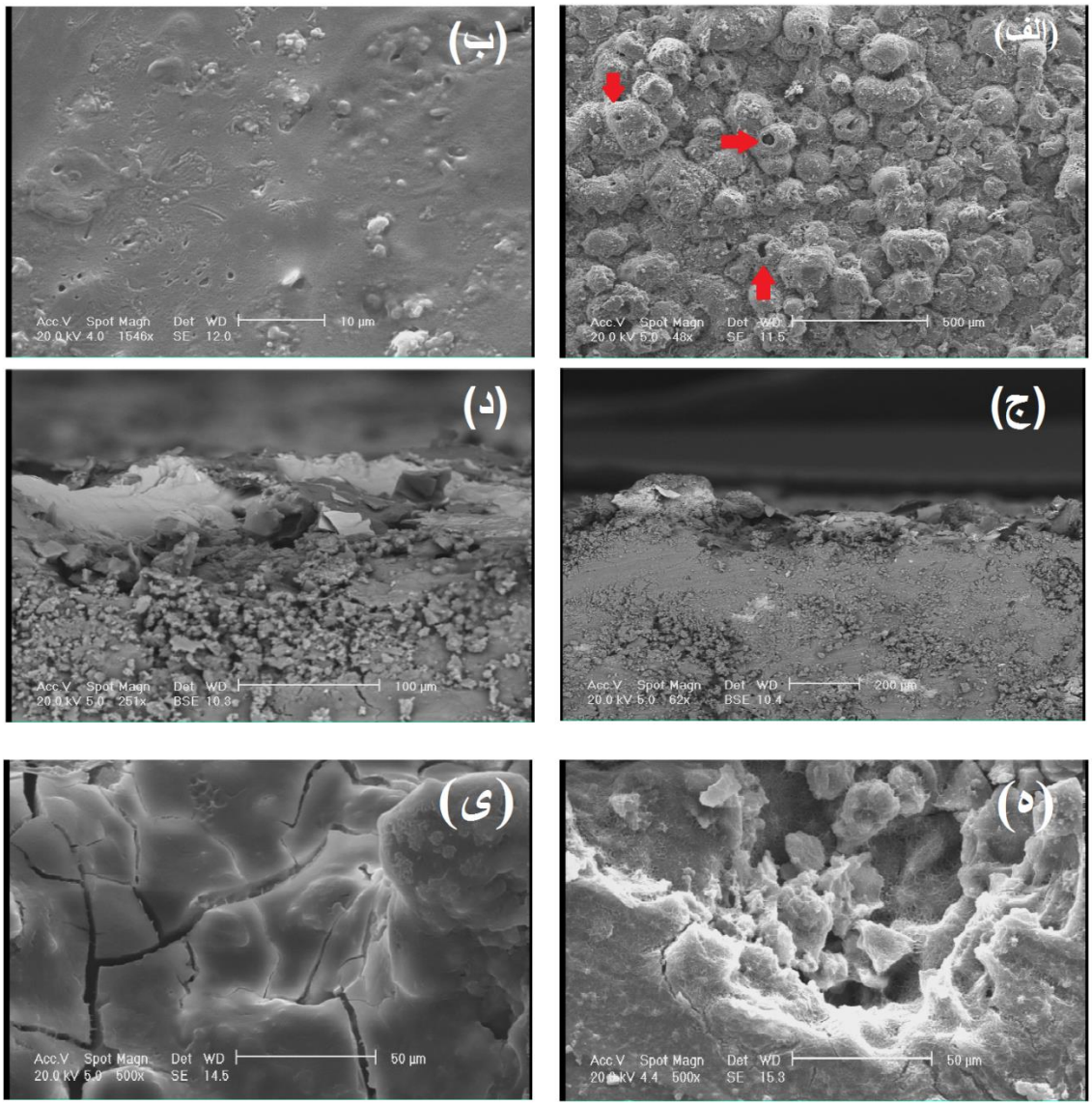


شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه AZ91 و نمونه با پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت.

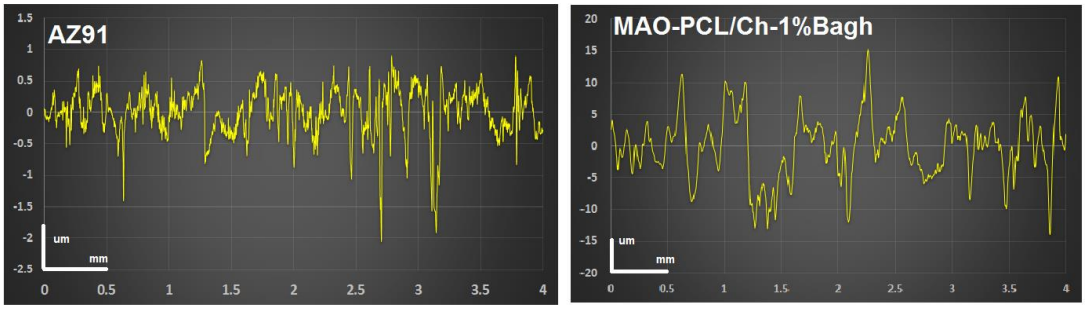
بدین ترتیب با اعمال پوشش‌های کامپوزیتی پلیمری ـ سرامیکی می‌توان این تخلخل‌ها را کاهش داد و در نتیجه زمان لازم جهت نفوذ الکترولیت خورنده به زیرلایه افزایش پیدا می‌کند.

روش‌های متفاوتی برای بهبود انحلال فلزات و رفتار زیست‌سازگاری آن‌ها پیشنهاد شده است که ایجاد پوشش‌های پلیمری ـ سرامیکی (کامپوزیت زمینه پلیمری) از جمله این روش‌های بهبود است. تا کنون انواع گوناگونی از پوشش‌های زمینه پلیمری برای بهبود خواص منیزیم و آلیاژهای آن مورد تحقیق قرار گرفته است که شامل پلیمرهایی مانند پلی کاپرولاکتون، ژلاتین، کیتوسان، هیالورونیک اسید و... است. عموما به منظور بهبود خواص بیولوژیکی و چسبندگی پوشش پلیمری، از ذرات تقویت کننده سرامیکی در پوشش نیز استفاده می‌شود. از جمله بیوسرامیک‌های مورد استفاده در پوشش می توان به آلومینا، زیرکونیا، سیلیس، هیدروکسی آپاتیت، فورستریت، انستاتیت ، بغدادیت و شیشه‌های زیستی اشاره کرد [۱۹].

همانطور که در شکل (۲(ب)) مشاهده می‌شود اعمال پوشش پلیمری همراه با ۱٪ بغدادیت منجر به پر شدن تخلخل‌ها و ترک‌های سطحی ناشی از آندایز شده است. حضور ذرات بغدادیت بدون هیچ‌گونه آگلومره شدن در سطح نمونه‌ها قابل مشاهده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه منیزیمی با پوشش پلیمری-۱٪ بغدادیت در شکل (۲(ج-د)) در دو بزرگنمایی نشان داده شده است. همانطور که از تصاویر مشاهده می‌شود میزان ضخامت پوشش MAO 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 کمتر از ۵۰ میکرومتر را دارا می‌باشد. نتایج مربوط به زبری سنجی سطح (آنالیز پروفیلومتری) مربوط به نمونه AZ91، نمونه با پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمون زبری سنجی (تصاویر آنالیز پروفیلومتری) نشان می‌دهد که اعمال پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت بر روی زیر لایه منجر به افزایش زبری سطح از ۴/۷۴۳ میکرومتر به ۷/۷۹۲ میکرومتر شده است. یکی از مهمترین نکات کلیدی در مورد پوشش‌های اعمالی روی ایمپلنت‌های فلزی آن است که بافت بتواند به داخل پوشش نفوذ کند و در نتیجه پیوند مناسبی بین کاشتنی و بافت حاصل شود و این در صورتی امکان پذیر است که زبری سطح پوشش‌ها مناسب باشد و در نتیجه بافت بتواند به پوشش بچسبد. همانطور که مشاهده می‌شود سطح بدون هیچ گونه عملیات سطحی زبری بالایی نداشته است. در حالی‌که افزودن نانو ذرات بغدادیت منجر به افزایش زبری سطح شده و سطح ناهموار و متخلخلی را ایجاد می‌کند که مناسب جهت تثبیت زیستی، چسبندگی اولیه و رشد بافت خواهد بود [۱۶]. به منظور بررسی سرعت خوردگی و مقاومت به خوردگی نمونه‌های AZ91 و پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی و ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول شبیه ساز بدن (SBF) با pH= ۷/۴ در دمای ۲۵درجه استفاده شد. منحنی پلاریزاسیون پتانسودینامیکی در شکل ۴ می‌تواند معیاری از سرعت خوردگی نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش‌دهی باشد. به طور کلی گفته می‌شود که هرچه چگالی جریان خوردگی پایین‌تر و پتانسیل خوردگی بالاتر باشد مقاومت به خوردگی نمونه بیشتر خواهد بود. با توجه به شکل ۴ چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی (I_{corr} ، E_{corr}) مربوط به نمونه AZ91 بدون هیچ پوششی ۲×۱۰^{-۴} آمپر بر سانتی متر مربع بوده و با اعمال پوشش چگالی جریان خوردگی به $۴/۲ \times ۱۰^{-۷}$ آمپر بر سانتی متر مربع کاهش پیدا کرده است.



شکل۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه الف) نمونه AZ91 آندایز شده و ب) با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت، ج-د) از سطح مقطع نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت در بزرگنمایی های مختلف، ه) نمونه AZ91 و ی) نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت پس از آزمون خوردگی.

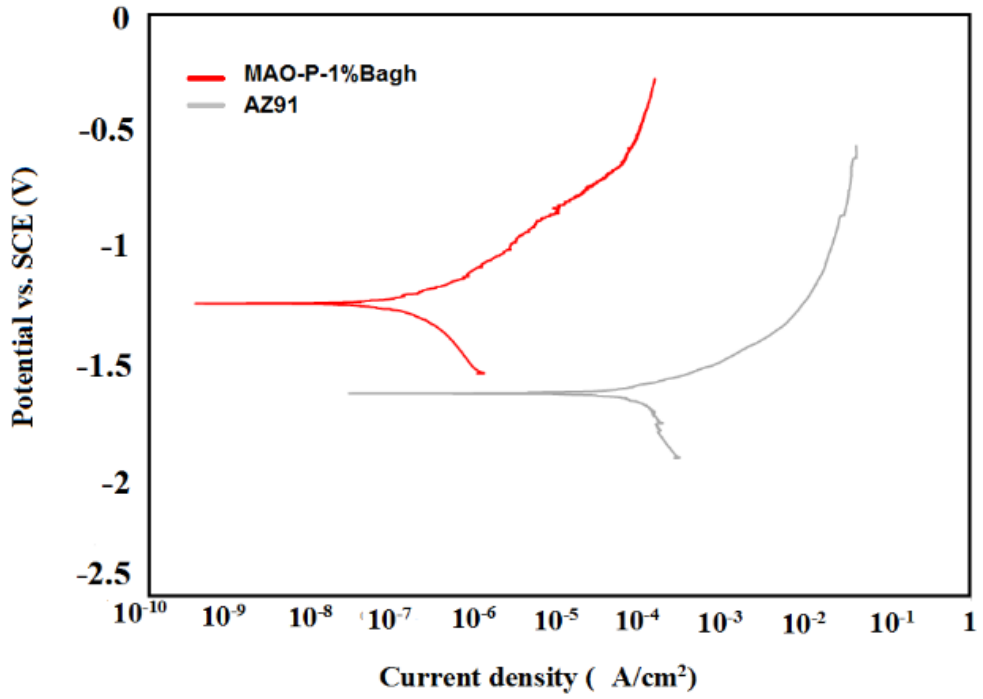


شکل ۳. نمودار زبری سنجی سطح (آنالیز پروفیلومتری) مربوط به نمونه AZ91، نمونه با پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت.

همچنین پتانسیل خوردگی برای نمونه AZ91 ۱/۷۱- ولت گزارش شده است در صورتی که با اعمال پوشش MAO و کامپوزیت پلیمر/بغدادیت روند افزایشی در پتانسیل خوردگی دیده می‌شود. با توجه به نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی می‌توان به این نتیجه رسید که افزودن یک درصد وزنی نانوذرات بغدادیت در پوشش منجر به ایجاد تخلخل و ترک در پوشش نشده و در نتیجه بهبود در مقاومت به خوردگی در این نمونه‌ها در مقایسه با نمونه AZ91 بدون پوشش مشاهده می‌شود. پارامترهای حاصل از آزمون پلاریزاسیون (نمودار تافل) در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تغییر در شیب کاتدی و آندی در اثر اعمال پوشش پلیمری-سرامیکی نشان‌دهنده تغییر در مکانیزم‌های واکنش‌های کاتدی و آندی بوده است. در واقع اعمال این نوع از پوشش، نوع خوردگی که حفره دار شدن برای آلیاژ AZ91 بوده است (شکل ۱(ه)) را تغییر داده و حفره دار شدن برای نمونه حاوی پوشش اتفاق نیفتاده است (شکل ۱(ی)). همچنین بهره حفاظت خوردگی نشان‌دهنده تاثیر شگرف پوشش اعمالی در کاهش خوردگی بوده است. همچنین محاسبه مقاومت پلاریزاسیون گواهی بر این مدعا بوده است.

جدول ۲. پارامترهای حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون نمونه‌های AZ91 و MAO-P-1%Bagh.

نمونه	I_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)	شیب (V/dec)	کاتدی	شیب‌آندی (V/dec)	مقاومت پلاریزاسیون (Ωcm^2)	بهره حفاظت خوردگی (٪)
AZ91	۲ × ۱۰$^{-۴}$	-۱/۷۱	-۰/۰۸		۰/۰۶۲	۲/۸ × ۱۰^{۳}	-
MAO-P-1%Bagh	۴/۲ × ۱۰$^{-۷}$	-۱/۳	-۱/۲۵		۰/۴۳	۳/۵ × ۱۰^{۶}	۹۹



شکل ٤. نتایج حاصل از آزمون خوردگی پلاریزاسیون مربوط به نمونه‌های AZ91 و نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت.

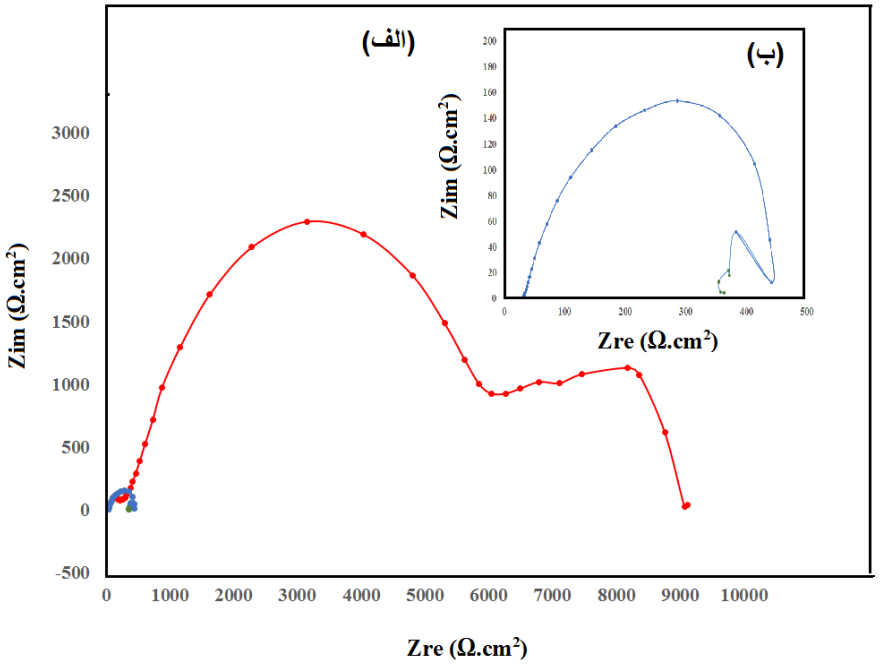
بر طبق نمودارهای ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی که در شکل ۵ (الف-ب) نشان داده شده است، اعمال پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت بر روی زیرلایه AZ91 ،تغییرات چشمگیری در مقاومت به خوردگی این آلیاژ ایجاد کرده است. نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه AZ91 بدون پوشش دارای یک شبه-حلقه ظرفیت (از فرکانس بالا تا متوسط) و یک شبه-حلقه القایی (در فرکانس پایین) بوده که به ترتیب به انتقال بار و فرایند جذب و واجذب آنیون در سطح نمونه منیزیمی بدون پوشش نسبت داده می‌شود. مشاهده حلقه ظرفیت از فرکانس‌های بالا تا متوسط در AZ91 به دلیل حضور لایه اکسیدی است که می‌تواند تا حدودی از خوردگی فلز محافظت کند اما این کافی نبوده است. حضور حلقه القایی (L_1،R_L) در مدار معادل الکتریکی مربوط به نمونه AZ91 نشان از رفتار ضعیف لایه اکسیدی ایجاد شده بر سطح دارد که منجر به ایجاد خوردگی موضعی در سطح آلیاژ می‌شود. با توجه به منابع گفته می‌شود که هرچه میزان امپدانس در محدوده فرکانس پایین بالاتر باشد در نتیجه میزان مقاومت به خوردگی ماده بالاتر خواهد بود.

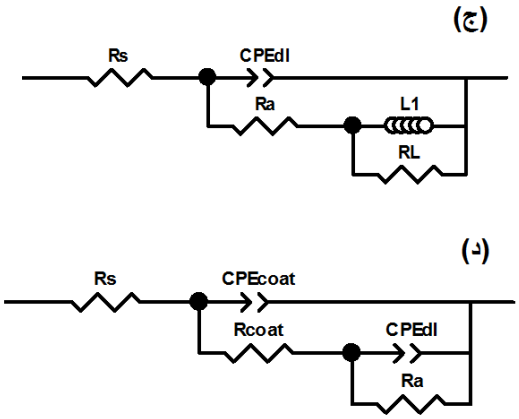
در سال ۲۰۱۸ پزو و همکارانش [۲۱] به منظور کنترل خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31، کیتوسان را با گنیپن[4] کراس لینک کردند و روی سطح آن پوشش دادند. نقش کیتوسان در کاهش نرخ خوردگی زیرلایه AZ31 به کمک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنجی امپدانس اندازه گیری شد. نتایج خوردگی نشان می‌داد که نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه پوشش داده شده با کلاژن کراس‌لینک شده به سمت راست جا به جا شده بود که نشان می‌داد پوشش پلیمری باعث کاهش نرخ خوردگی نمونه پوشش داده شده، شده است. نتایج حاصل از طیف سنجی امپدانس نشان می‌داد که زیرلایه AZ31 پوشش داده شده با کیتوسان دارای مقاومت بالاتری نسبت به زیرلایه بدون پوشش می‌باشد. نتایج خوردگی نشان می‌دهد که نمونه پوشش داده با کیتوسان(AZ31G6) دارای بالاترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و سینتیک خوردگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود داده است. از مقایسه نتایج خوردگی این تحقیق با تحقیق انجام شده توسط پزو و همکاران می‌توان به این نتیجه رسید که اعمال پوشش کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-ذرات بغدادیت ۱۰۰۰ برابر بیشتر توانسته سرعت خوردگی را کاهش دهد. به منظور بررسی بیشتر جزئیات نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی از مدارهای معادل الکتریکی شبیه سازی شده با نرم افزار Zview برای نمونه‌های بدون پوشش، با پوشش MAO و پوشش کامپوزیت پلیمر-بغدادیت استفاده شده است که در شکل ۵(ج-د) نشان داده شده است و اطلاعات عددی آن در جدول ۳ نشان داده شده است. در این مدل‌ها R_s،R_a،R_{coat} به ترتیب مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و مقاومت پوشش است. CPE_{dl}، CPE_{coat} عناصر ثابت زمانی هستند که به ترتیب به رفتار خازنی لایه دوگانه و ظرفیت خازنی پوشش ربط داده می‌شود. با توجه به نتایج جدول ۳، مقاومت کل نمونه‌ها ($Rt=Ra+Rcoat$) در اثر اعمال پوشش پلیمری/MAO/نانوذرات بغدادیت نسبت به نمونه بدون پوشش افزایش یافته است. مقاومت تک تک پوشش‌ها (چه پوشش پلیمری و چه پوشش MAO) در نمونه‌های مختلف افزایش پیدا کرد است. در نمونه‌های مختلف نشان دادن رفتار بهتر خازنی در اثر اعمال این پوشش در قیاس با نمونه بدون پوشش نیز گواهی دیگر بر بهبود رفتار خوردگی در اثر اعمال پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت است. در اجزای سازنده مدار همانطور که قبلا نیز اشاره شد L و R_L به ترتیب میزان القا و مقاومت حلقه در فرکانس پایین است. مقادیر n_2 و n_1 نیز انحراف معیار پارامترهای CPE_{dl} ، CPE_{coat} است. دلیل این انحراف از میزان واقعی می‌تواند به دلیل غیر یکنواختی و زبری سطحی الکترودها در مقیاس میکرومتری باشد.

[4] Genipin

جدول۳. اطلاعات عددی مستخرج از نرم افزار Zview

نمونه	R_L (Ω cm^2)	L_1 (H/cm^2)	n_2	CPE_{dl} (µs s/cm^2)	n_1	CPE_{coat} (µs s/cm^2)	R_t (Ω cm^2)	R_{coat} (Ω cm^2)	R_a (Ω cm^2)	R_s (Ω cm^2)
AZ91	۱۰۳۲	/۷۴	/۶۹۲	× ۱۰$^{-۵}$ ۲/۳۰۵۵	–	-	۱۶۵۱	–	۱۶۵۱	۱۶۲/۱
MAO/P-1wt.%Bagh	–	–	۰/۷۷	× ۱۰$^{-۷}$ ۹/۴۷۹۲	۰/۵۱	× ۱۰$^{-۸}$ ۶/۳۰۲۴	۳۵۵۲۴	۱۸۷۰	۳۳۶۵۴	۷۰۰





شکل ۵. نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی (نایکوئیست) الف) مربوط به نمونه‌های AZ91، با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان، با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت، ب) مربوط به نمونه AZ91، مدار معادل الکتریکی شبیه‌سازی شده با نرم افزار Zview جهت تفسیر نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه ج) AZ91 و د) نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت.

شکل ۶ (الف-ب) به ترتیب تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه AZ91 و نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان ۱٪ بغدادیت بعد از ۲۱ روز غوطه‌وری در SBF نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر به نمونه AZ91 دیده می‌شود میزان رسوب تشکیل شده بر روی سطح بسیار کم بوده است، در حالی که اعمال پوشش پلیمری با ذرات تقویت کننده بغدادیت منجر به تشکیل بیشتر رسوبات بر روی سطح بوده است. این لایه روسوبی بر روی نمونه‌ها انتظار می‌رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد.

به منظور تایید ترکیب شیمیایی لایه رسوبی تشکیل شده بر روی نمونه با پوشش از آزمون طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه انجام شد. همانطور که در شکل ۶ (د) مشاهده می‌شود، پیک‌های کششی مربوط به گروه عاملی C=O (گروه پلی استر) در پلی کاپرولاکتون در $۱۷۲۴cm^{-1}$ دیده می‌شود. پیک‌های مشخصه کششی در $۱۱۹۳cm^{-1}$و ۱۱۰۱ مربوط به حرکت کششی نامتقارن پیوندهای C-O-C و C-C(=O)-O است. پیک‌های مشخصه مربوط به پلیمر کیتوسان در cm^{-1} ۱۶۵۴ و ۱۵۸۲ مشاهده شده است که نشان دهنده حضور کیتوسان در ترکیب پلیمری پوشش است. پیک مشخصه در cm^{-1} ۵۰۶ مربوط به پیک جذبی پیوند Mg-O است. حضور این پیک‌ها موفقیت آمیز بودن اعمال پوشش پلیمری بر زیرلایه منیزیمی را به اثبات می‌رساند [۱۶-۱۵].

همانطور که در تصویر دیده می‌شود پیک‌های مشاهده شده در cm^{-1} ۱۶۲۱ و ۴۷۴ متعلق به گروه هیدروکسیل (H-O) در ساختار آپاتیت است. پیک‌های مشخصه گروه فسفات در بازه cm^{-1} ۶۰۰-۴۰۰، ۱۱۰۰-۹۰۰ نمایان شده است که گواه رسوبات آپاتیت بر روی نمونه است. همچنین پیک مربوط به حضور کربنات در ساختار آپاتیت در cm^{-1} ۱۴۲۰ مشاهده شد [۱۵].

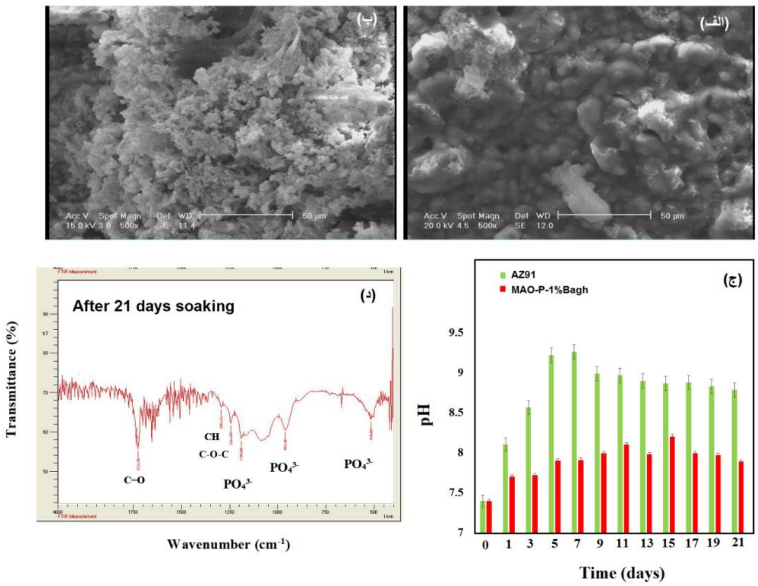
با توجه به طیف FTIR مربوط به ۲۱ روز غوطه‌وری مربوط به تمامی نمونه‌ها، پیک‌های کششی دو قلویی مربوط به گروه فسفاتی در cm^{-1} ۱۰۸۳ و ۱۰۶۱ دیده می‌شود.

نتایج حاصل از تغییرات pH برای نمونه‌های AZ91 و نمونه با پوشش پلیمر پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-۱٪ بغدادیت در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در شکل۶ (ج) نشان داده شده است. همانطور که مشخص است برای نمونه AZ91 قبل از پوشش‌دهی بیشترین رهایش یون در روز اول غوطه‌وری اتفاق افتاده است به صورتی که pH از ۷/۴ به ۸/۱ افزایش داشته است. و این روند صعودی تا روز ۷ ادامه داشته (۹/۲۴) و سپس کاهش میزان pH را داشته ایم [۱۵].

همانطور که از شکل ۶ (ج) مشخص است ایجاد پوشش پلیمری به همراه ذرات بغدادیت بر روی سطح نمونه AZ91 منجر به کاهش رهایش یون از زیرلایه منیزیمی و کنترل pH محیط شبیه ساز بدن می‌شود. در واقع ایجاد پوشش پلیمری بر روی کاشتنی نه تنها منجر به بهبود رفتار مکانیکی آن می‌شود، بلکه رفتار بیولوژیکی ماده را نیز تحت تاثیر قرار می‌دهد و تخریب‌پذیری نمونه منیزیمی را کاهش می‌دهد. تغییرات pH در محیط بیولوژیک بسیار پر اهمیت است و بر تفکیک، رشد و تکثیر سلولی اثر گذار است. تغییرات بسیار زیاد pH منجر به مرگ سلولی و در شرایط بسیار بدتر منجر به از بین رفتن بافت می‌شود [۲۱]. بنابراین کنترل pH و تخریب‌پذیری این نوع ازکاشتنی‌ها بسیار پر اهمیت است. بنابراین ایجاد پوشش پلیمری منجر به بهبود تغییرات pH در نمونه‌های منیزیمی می‌شود.

با افزایش زمان غوطه‌وری و تخریب پوشش پلیمری رفته رفته رهایش یون بیشتر شده و pH افزایش می‌یابد. ولی باز هم تغییرات pH بسیار بهتر از نمونه قبل از پوشش است. در نمونه بدون ذرات بغدادیت دلیل روند افزایشی و کاهشی pH منحصرا به رهایش یون منیزیم از نمونه و تبادل یونی آن با مایع شبیه ساز بدن بر می‌گردد. در واقع در حالت افزایش pH یون منیزیم از سطح نمونه رها شده و وارد محلول می‌شود و کاهش آن نشان دهنده رسوب محصولات خوردگی بر روی سطح و مصرف (OH^-) در SBF می‌شود.

حال آنکه در نمونه‌های حاوی ذرات بغدادیت افزایش مقدار pH در روزهای اول نشان دهنده شکسته شدن پیوندهای Si-O-Si و آزاد شدن یون‌هایی از قبیل Ca^{2+}، Zr^{4+}، Mg^{2+} و Si^{4+} و تبادل آن‌ها با H^{+} در محیط طبیعی و یا شبیه ساز بدن است. همانطور که در منابع نیز اشاره شده است [۱۵] این تبادل یونی منجر به ایجاد گروه سیلانول بر روی سطح کاشتنی می‌شود. بعد از آن گروه های فسفاتی و یون کلسیم به سطح کاشتنی جذب و به صورت ترکیبات کلسیم-فسفاتی بر روی سطح کاشتنی رسوب می‌کند. این مرحله از تشکیل آپاتیت منجر به کاهش pH در محلول می‌شود. در ادامه این مواد با ایجاد یک لایه آپاتیت در فصل مشترک منجر به تسریع رشد و بازسازی بافت می‌شوند.



شکل ٦. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الف) AZ91 ، ب)با پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-٪۱ بغدادیت، ج) تغییرات pH ، د)آزمون طیف‌سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه برای نمونه پوشش پلیمری پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-٪۱ بغدادیت پس از ۲۱ روز غوطه وری در مایع شبیه ساز بدن.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با موفقیت پوشش نانو کامپوزیتی پلی کاپرولاکتون-کیتوسان-٪۱ بغدادیت بر روی آلیاژ AZ91 آندایز شده به روش کاملا اقتصادی غوطه وری اعمال شد. بررسی میکروساختار پوشش‌های پلیمری-سرامیک اعمالی نشان از ایجاد یک پوشش بدون ترک و تخلخل بر روی زیرلایه AZ91 آندایز شده بوده است که منجر به بهبود مقاومت به خوردگی و کاهش نرخ خوردگی این آلیاژ شده است. با توجه به نتایج، اعمال پوشش کامپوزیتی مقاومت به خوردگی بالاتری نسبت به نمونه بدون پوشش از خود نشان داده است. همچنین نمونه با پوشش، مناسب‌ترین زبری سطح و کمترین سرعت خوردگی را از خود نشان می‌دهد. اعمال پوشش بر روی سطح آلیاژ AZ91 منجر به جلوگیری از خوردگی حفره ای در پوشش شده است و محصولات خوردگی برای این نمونه‌ها به جای هیدروکسید منیزیم ناپایدار در محیط حاوی Cl ، به ترکیبات کلسیم-فسفاتی تغییر کرده است که پایداری بیشتری در این محیط داشته و به بهبود مقاومت به خوردگی این نوع پوشش کمک می‌کند.

مراجع

[1] E.M. Christenson, K.S. Ansecth, J.J.V.D. Bcuckcn, C.K. Chan, B. Ercan, J.A. Jansen, C.T. Laurencin, W.J. Li, R. Murugan, L.S. Nair, S. Ramakrishna, Tuan, R.S., Nanobiomaterials application in orthopedics, *Journal of Orthopedic Research*, Vol. 25, 2006, Pp. 11-22.

[2] L. Ghorbanian, R. Emadi, S.M. Razavi, H. Shin, A. Teimouri, Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillaofacial bone regeneration, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 58, 2013, Pp. 275-280.

[3] Y. Xin, T. Hu, P.K. Chu, In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review. *Acta biomaterialia*, Vol. 7, 2011, Pp.1452-1459.

[4] J.G., siler, J. Johnson, Lliac crest autogenous bone grafting: donor site complications", *Journal South Orthopedic Association*, Vol. 9, 2000, Pp. 91-97.

[5] Y. Tabata, Recent progress in tissue engineering, *Drug Discovery Today*, Vol. 6, 2001, Pp. 483-487.

[6] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora, K. Jain, Implant biomaterials: comprehensive review, *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, vol. 3, 2015, Pp. 52-57.

[7] K.S. Katti, Biomaterials in total joint replacement, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 39, 2004, Pp. 133-142.

[8] A. Zomorodian, M.P. Garcia, T. Moura e Silva, J. Fernandes, M.H., Fernandes, M.F., Montemor, Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy, *Acta Biomaterialia* , Vol. 9, 2013, Pp. 8660–8670.

[9] T. Hanas, T.S. Kumar, G. Perumal, M. Doble, Tailoring degradation of AZ31 alloy by surface pre-treatment and electrospun PCL fibrous coating, *Materials Science and Engineering: C*, vol. 65, 2016, Pp. 43-50.

[10] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, L. Qin, Current status on clinical applications of magnesium based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective, *Biomaterials*, vol. 112, 2017, Pp. 287-302.

[11] D. Bian, W. Zhou, J. Deng, Y. Liu, W. Li, X. Chu, Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications, *Acta biomaterialia*, vol. 64, 2017, Pp. 421-436.

[12] N. Li, Y. Zheng, Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review, *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, 2013, Pp. 489-502.

[13] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith, J. Sankar, Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants, *Acta biomaterialia*, vol. 10, 2014, Pp. 4561-4573.

[14] S. Najeeb, Z. Khurshid, J.P. Matinlinna, F. Siddiqui, M.Z. Nassani, K. Baroudi Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review, *International journal of dentistry*, vol. 2015, Pp. 261-271.

[15] S. Sadeghzade, F. Shamoradi, R. Emadi, F. Tavangarian, Fabrication and characterization of baghdadite nanostructured scaffolds by space holder method, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Vol. 68, 2017, Pp. 1–7.

[16] H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, S. Xu, L.J. Wu, Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Applied Surface Science*, Vol. 252, 2006, Pp. 7911–7916, 2006.

[17] Y. Zhang, C.W. Yan, Development of anodic film on Mg alloy AZ91D", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, 2006, Pp. 2381–2386.

[18] A. Golshirazi, M. Kharaziha, M. Golozar, Polyethylenimine/Kappa Carrageenan: Micro-arc Oxidation Coating for Passivation of Magnesium Alloy, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 167, 2017, Pp. 185-195.

[19] J.P. Vacanti, R. Langer, Tissue engineering: the design and fabrication of living replacement devises for surgical reconstruction transplantation, *The Lancet*, 1999, Pp. S32-S34.

[20] Wong H.M., Yeung K.W., Lam K.O., Tam V., Chu P.K., Luk K.D., *et al.*, "A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants", *Biomaterials*, vol. 31, pp. 2084-2096, 2010.

[21] L. Pozzo, T. da Conceição, A. Spinelli, N. Scharnagl N., A. Pires, Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets, *Carbohydrate polymers*, vol. 181, 2018, Pp. 71-77.

[22] M. Jokar, S. Darvishi, R. Torkaman, M. Kharaziha, M. Karbasi M., Corrosion and bioactivity evaluation of nanocomposite PCL-forsterite coating applied on 316L stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, vol. 307, 2016, Pp. 324-331.