

Bioactive HA/CNTs composite Coatings on the NiTi implants

V. Khalili ¹, J. Khalili Allafi ^{2*}, H. Maleki Ghaleh ³

¹Ph.D Student, Research Center for Advanced Materials and Mineral Processing, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran. vida.khalili@gmail.com

²Associate Professor, Research Center for Advanced Materials and Mineral Processing, Faculty of Materials Engineering, Tabriz, Iran.

³M.Sc, Research Center for Advanced Materials and Mineral Processing, Faculty of Materials Engineering, Tabriz, Iran, H_maleki@sut.ac.ir

Abstract

In this study, a hydroxyapatite/carbon nanotubes composite was coated at room temperature on NiTi shape memory alloy (SMA) through electrochemical deposition using stable suspension which was prepared by adding 4 g natural hydroxyapatite powder and 1 wt. % CNTs to 50 ml n-butanol. Suspension was stabilized using triethylenamine as dispersant. Surface characteristics, adhesion strength, stability and bioactivity of the composite coating were subsequently studied. EDX examination of the composite coating surface revealed homogeneous dispersion of carbon nanotubes all over coating. Also, the bonding strength of composite coating was found to be about 24 MPa. Compared to NiTi sample coated with hydroxyapatite and coated with hydroxyapatite/carbon nanotubes, the bode and nyquist plots of NiTi samples with hydroxyapatite/carbon nanotubes composite coating suggested that the composite coating was chemically more stable and provided corrosion resistance for NiTi SMA. In-vitro bioactivity test in SBF showed that the presence of CNTs in HA/CNTs composite coating does not have negative effect on ability of apatite formation.

Key words: composite coating, hydroxyapatite, NiTi substrate, carbon nanotubes, electrophoretic deposition.

*Corresponding author

Address: Research Center for Advanced Materials and Mineral Processing, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, P.O.Box: 51335-1996, I.R. Iran., Tabriz, I.R. Iran
Tel: +98411345 9454
Fax: +98411344 4333
E-mail: Allafi@sut.ac.ir

پوشش کامپوزیتی زیست فعال *HA/CNTs* بر روی کاشتنی *NiTi*

ویدا خلیلی^۱، جعفر خلیل‌علافی^{۲*}، حسین ملکی‌قلعه^۳

^۱ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز
vida.khalili@gmail.com

^۲ دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

^۳ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی شناسایی و انتخاب مواد مهندسی، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، H_maleki@sut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، پوشش کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت/ نانولوله کربنی با استفاده از رسوب‌دهی الکتروفوریک بر روی آلیاژ *NiTi* در دمای اتاق تشکیل شد. سوسپانسیون پایدار با اضافه کردن ۴ گرم پودر هیدروکسی‌آپاتیت و ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی به ۵۰ میلی‌لیتر n - بوتانول آماده شد. از تری اتیلن آمین نیز به عنوان پراکنده‌ساز در تهیه سوسپانسیون استفاده شد. مشخصه‌یابی سطحی، استحکام چسبندگی، پایداری و زیست‌فعالی پوشش کامپوزیتی بررسی شدند. نتایج آزمون *EDX* سطح پوشش کامپوزیتی، توزیع یکنواخت نانولوله کربنی را در سرتاسر پوشش نشان می‌دهد. همچنین استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی 24MPa اندازه‌گیری شد. نمودارهای *بد* و نایکوئیست نشان می‌دهند که پایداری شیمیایی نمونه‌های دارای پوشش کامپوزیتی بیشتر از پوشش هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نمونه بدون پوشش است. پوشش کامپوزیتی مقاومت خوردگی زیرلایه *NiTi* را بیشتر از پوشش هیدروکسی‌آپاتیت خالص افزایش می‌دهد. آزمون زیست‌فعالی برون تنی در محلول *SBF* نشان می‌دهد که حضور نانولوله کربنی در پوشش کامپوزیتی تأثیر منفی در توانایی شکل‌گیری و رشد آپاتیت ندارد.

کلیدواژگان: پوشش کامپوزیتی، هیدروکسی‌آپاتیت، زیرلایه *NiTi*، نانولوله کربنی، رسوب‌دهی الکتروفوریک.

*عهده‌دار مکاتبات

نشانی: ایران، تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی، کدپستی: ۵۷۳۳۵-۱۹۹۶

تلفن: ۰۴۱۱-۳۴۵۹۴۵۴، دورنگار: ۰۴۱۱-۳۴۴۴۳۳۳، پیام‌نگار: Allafi@sut.ac.ir

۱- مقدمه

افزایش یافت و ۶۰ درصد افت ضریب اصطکاک نیز در پوشش کامپوزیتی ملاحظه شد. پوشش‌های تقویت شده با CNTها، کاشتنی‌های ارتوپدی را برای کاربرد در محل‌های تحت تحمل بار بالا، مناسب می‌سازند.

CNTها ماکرومولکول‌هایی از کربن با خواص عالی هستند و مورفولوژی و ابعاد آنها مشابه نانو فیبرهای کلاژن موجود در بافت استخوان طبیعی است. در مهندسی بافت استخوان، از CNTها به دو منظور مهم استفاده می‌شود که عبارتند از: (۱) بهبود خواص مکانیکی مواد سرامیکی به علت استحکام کشش زیاد، انعطاف‌پذیری عالی و چگالی کم آنها، (۲) بهبود واکنش‌های بیولوژیک پوشش به علت افزایش چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌های استخوانی [۱۱]. استحکام کششی - که بصورت تجربی برای CNT بدست آمده - در محدوده ۶۳-۱۱ GPa است [۱۲]، بنابراین حضور CNTها در زمینه پوششی سایر مواد با استحکام کششی کم، باعث افزایش استحکام کششی پوشش کامپوزیتی می‌شود. این پوشش‌ها با روش‌های مختلفی مانند LSA [۹، ۱۳]، پلاسما اسپری [۱۴]، SPS [۱۰]، خیساندن [۱۵]، پاشیدن [۱۶]، رسوب آئروسول [۱۷]، رسوب الکتروفوریتیک^۴ (EPD) [۸، ۱۸-۲۰] و غیره ایجاد می‌شوند. در میان روش‌های پوشش‌دهی مطرح، EPD برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای مقرون به صرفه‌تر است [۲۱]. بعنوان مثال در روش پلاسما اسپری، دمای زیاد فرایند، منجر به تغییر فازی و کریستالیتی پوشش شده؛ فازهایی با آهنگ انحلال زیاد مثل CaO در محیط بدن بوجود می‌آید که باعث کاهش استحکام چسبندگی پوشش و شل شدن کاشتنی می‌شود [۲۲]. بطور کلی مزایای روش EPD عبارتند از: هزینه پایین تجهیزات، سادگی فرایند، امکان کنترل ضخامت پوشش، قابلیت پوشش‌دهی زیرلایه‌هایی با اشکال پیچیده و غیریکنواخت، زمان کوتاه فرایند و تغییر نکردن فاز در حین فرایند. ساختار، ترکیب فازی، آهنگ انحلال و زبری سطح پوشش‌های زیستی، عوامل اصلی در استحکام و دوره تثبیت کاشتنی هستند و باید بدقت کنترل شوند

آلیاژهای حافظه‌دار NiTi از سال ۱۹۷۰ به دلیل ویژگی‌هایی همچون سوپر الاستیسیته، مقاومت به خوردگی و خستگی مناسب، در کاربردهای پزشکی مطرح شده‌اند [۱]. اما توسعه کاربردهای آلیاژ NiTi در مهندسی پزشکی به علت عدم شناسایی خواص زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی آنها سالها طول کشید [۱]. دو عامل مهمی که باید در کاربردهای پزشکی آلیاژ NiTi به عنوان کاشتنی ارتوپدی در نظر گرفته شود، عبارتند از: (۱) کاهش آزادسازی یون‌های Ni^{۲+} و کاهش خوردگی درون تنی [۳، ۲] افزایش چسبندگی استخوان به سطح کاشتنی [۴].

یکی از راهکارهای افزایش کارکرد آلیاژهای NiTi به عنوان کاشتنی، پوشش‌دهی آنها با لایه‌ای زیست‌فعال مانند کلسیم فسفات‌ها (CaPs) است [۵]. هیدروکسی آپاتیت (HA) با فرمول $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$ از اعضای خانواده CaPs و از اجزای معدنی اصلی استخوان است [۶]. همچنین HA زیست‌فعال است و خاصیت هدایت استخوانی دارد، بنابراین قادر است پیوند شیمیایی محکمی با بافت استخوانی زنده بدن ایجاد کند [۷] و رشد استخوان را بر روی سطح خود توسعه دهد. علیرغم همه ویژگی‌های مطلوب HA، تافنس شکست و مقاومت سایشی آن برای بسیاری از کاربردها خیلی کم است. یکی از راهکارهای تقویت پوشش HA بر روی کاشتنی فلزی، استفاده از نانو لوله کربنی^۱ (CNT) به عنوان عامل تقویت‌کننده در زمینه پوشش HA است [۸]. به منظور بررسی مقاومت سایشی پوشش کامپوزیتی HA/CNTs، چن^۲ و همکارانش [۹] از آلیاژسازی لیزری سطحی^۳ (LSA) استفاده کردند و نشان دادند که افزودن CNT به پوشش HA باعث بهبود مقاومت سایشی پوشش کامپوزیتی می‌شود. لهیری^۴ و همکارانش [۱۰] نیز گزارش کرده‌اند که CNT باعث بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های HA حاصل از فرایند تف‌جوشی پلاسما اسپارک^۵ (SPS) می‌شود. نتایج کار آنها نشان داد در پوشش کامپوزیتی HA/CNTs تافنس شکست ۹۲ درصد و مقاومت سایشی ۶۶ درصد در مقایسه با پوشش HA خالص

^۱Carbon Nanotubes^۵Spark Plasma Sintering^۲Chen^۳Laser Surface Alloying^۴Lahiri

توضیح داده شده است. بطور خلاصه، به منظور استخراج پودر HA، ابتدا استخوان کورتیکال قلم گاو در هوا با شعله در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۰۰ درجه سانتی گراد سوزانده شد. پودر سیاه حاصل در کوره‌ای با دمای ۸۰۰ °C در اتمسفر هوا به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شد. پودر سیاه طی عملیات حرارتی به پودر کریستالی سفید HA تبدیل شد. عملیات ریز کردن پودر در آسیاب گلوله‌ای به مدت ۲ ساعت انجام شد. جزء دیگر مورد استفاده در پوشش کامپوزیتی، CNT بود که از شرکت Neutrino ایران خریداری شد. طول و قطر متوسط CNTها، به ترتیب ۱۰-۳۰ میکرون و ۱۰-۲۰ نانومتر بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ (TEM) پودر HA و CNT مورد استفاده در شکل (۱) نشان داده شده است. آلیاژ NiTi با ۸/۵۰ درصد اتمی Ni نیز بعنوان زیر لایه بکار برده شد.

۲-۲- تهیه سوسپانسیون و رسوب گذاری

سوسپانسیون با افزودن ۴ گرم پودر هیدروکسی آپاتیت به ۵۰ میلی‌لیتر n- بوتانول و ۱ درصد وزنی CNTs تهیه شد. تری‌اتیلن آمین^۷ (TEA) نیز بعنوان پراکنده‌ساز به سوسپانسیون اضافه شد. سوسپانسیون به منظور پراکنده‌سازی ذرات جامد به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی وحدافل ۲۰ دقیقه در پراکنده‌ساز فراصوت و در دمای محیط قرار گرفت. برای جلوگیری از ته‌نشینی نیز، سوسپانسیون پس از هر مرحله رسوب گذاری به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار می‌گرفت.

آماده‌سازی سطحی نمونه‌های NiTi با سمباده‌زنی تا مش ۸۰۰ و سپس چربی زدایی به مدت نیم ساعت در استون و اتانول انجام شد. در نهایت نمونه‌ها با آب مقطر شست‌شده و در هوا، خشک شدند.

سلول الکتروفوریتیک، شامل یک بشر ۱۵۰ میلی‌لیتر مجهز به نگهدارنده (برای ثابت نگه داشتن موقعیت الکترودها)، گرافیت به عنوان آند با ابعاد ۱۰×۲۰×۳ میلی‌متر و نمونه NiTi با سطح

[۱۸]. این عوامل باعث شده است که EPD روشی مناسب در کاربردهای پزشکی محسوب شود [۲۵-۲۳]. EPD فرایندی کلوئیدی است که در آن ذرات باردار تحت تأثیر میدان الکتریکی اعمالی DC در داخل سوسپانسیون پایدار به سمت الکترود با بار مخالف حرکت کرده؛ بر روی آن رسوب می‌کنند [۲۵]. بعد از رسوب، فرایند تف‌جوشی برای افزایش چگالی و کاهش میزان تخلخل پوشش ضروری است [۲۶].

اولین بار، سینگ^۸ و همکارانش [۸] از روش EPD برای ایجاد پوشش کامپوزیتی HA/CNTs استفاده کردند. در ادامه کایا^۹ [۱۸] و بای^۸ با همکارانش [۱۹] تحقیقاتی را با هدف بهینه‌کردن و دستیابی به پوشش‌های کامپوزیتی یکنواخت EPD انجام دادند. توزیع یکنواخت گونه‌های مختلف پودری در داخل یک سوسپانسیون، مرحله اساسی در بدست آوردن پوشش‌های کامپوزیتی یکنواخت EPD است. در این راستا کایا [۱۸] سطح CNTها را با استفاده از مخلوط اسیدی بصورت منفی باردار کرد. او در واقع با این کار بار سطحی HA و CNTها را مخالف یکدیگر تنظیم کرد تا آنها در داخل سوسپانسیون به سمت یکدیگر جذب شوند و بعنوان ذرات کامپوزیتی واحد در حین اعمال ولتاژ ثابت در فرایند EPD عمل کنند. بای و همکارانش [۱۹] نیز با استفاده از روش شیمیایی درجا^۹ ابتدا ذرات HA را بر روی CNTها سنتز کردند و سپس ترکیب کامپوزیتی حاصل را در تهیه سوسپانسیون استفاده کردند. مطالعه حاضر، به منظور بررسی امکان‌سنجی استفاده از EPD برای ایجاد پوشش کامپوزیتی یکنواخت HA/CNTs بر روی کاشتنی NiTi بدون استفاده از هیچ پیش عملیاتی و فقط با استفاده از ترکیب مخلوط پودری و شرایط پراکنده‌سازی مناسب، انجام شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

۱-۲- مواد

پودر HA مورد استفاده در این مطالعه از منابع طبیعی استخراج شد که در پژوهش قبلی [۲۷] مراحل آماده سازی آن بطور کامل

^۶Sing
^{۱۰}Triethylenamine

^۷Kaya

^۸Biy

^۹In Situ

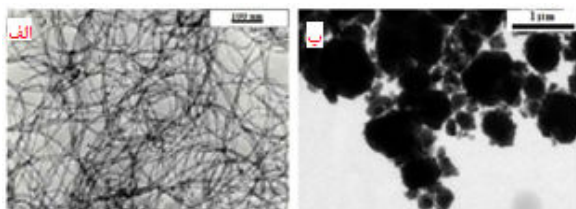
استحکام کششی با تقسیم نیروی شکست بر سطح شکست محاسبه شد.

۲-۵- تحلیل EIS

تحلیل رفتار الکتروشیمیایی نمونه پوشش دهی شده با HA خالص و HA/CNTs با استفاده از نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی تهیه شده با دستگاه پتانسواستات/گالوانواستات IVIUM (قابل کنترل با کامپیوتر) در داخل محلول شبیه سازی شده بدن (Simulated Body Fluid, SBF) در دمای 37°C انجام شد. در حین تحلیل EIS، فرکانس اعمالی در محدوده 10 mHz - 100 kHz و دامنه موج 5 mV انتخاب شد.

۲-۶- آزمون زیست فعالی برون تنی

رفتار زیست فعالی پوشش کامپوزیتی HA/CNTs با غوطه وری نمونه ها در محلول SBF در دمای 37°C به مدت ۷ روز بررسی شد. pH محلول SBF با استفاده از محلول یک مولار HCl و بافر تریس در $7/4$ تنظیم شد. نمونه های پوشش دهی شده با $S/V = 0.05\text{ cm}^2$ در محلول SBF غوطه ور شدند که S مساحت سطحی نمونه ها و V حجم محلول SBF است [۲۸]. به منظور ثابت ماندن غلظت و مقدار pH محلول SBF، محیط غوطه وری SBF بطور روزانه در طول ۷ روز تعویض می شد. بعد از غوطه وری سطح نمونه با میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۱۱} (SEM) بررسی شد.



شکل (۱) - تصاویر TEM الف) پودر CNTs و ب) پودر HA.

مقطع یک سانتیمتر مربع به عنوان کاتد بود. الکترودها در فاصله حدود یک سانتی متری از یکدیگر قرار گرفتند. در حین EPD پتانسیل ثابت 60 V به مدت 90 min با استفاده از منبع تغذیه (Mastech, DC power supply HY30001E, 9225) اعمال شد و پس از رسوب گذاری، نمونه ها در دسیکاتور به مدت 24 h ساعت خشک شدند.

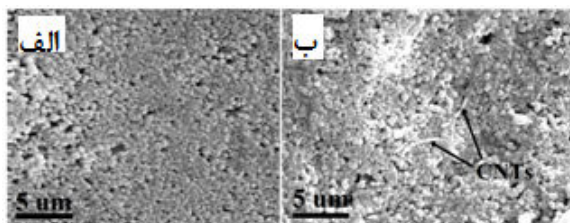
۲-۳- تف جوشی

به منظور افزایش میزان چسبندگی و تراکم و همچنین کاهش تخلخل پوشش کامپوزیتی، نمونه های پوشش داده شده پس از اینکه به مدت 24 h ساعت در دمای اتاق خشک شدند در یک کوره تیوبی تحت اتمسفر گاز خنثی (آرگون) در دمای 900°C به مدت 2 h ساعت تف جوشی شدند. آهنگ گرمایش 2°C درجه سانتیگراد بر دقیقه انتخاب شد و پس از تف جوشی، نمونه ها تحت محیط گاز خنثی در کوره سرد شدند.

۲-۴- استحکام چسبندگی پوشش

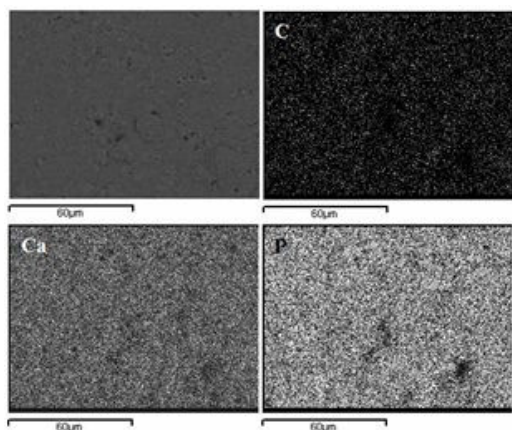
به منظور بررسی استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی، آزمون برش بر اساس استاندارد ASTM F1044-05 انجام شد. در این آزمون، لایه پوششی با استفاده از عاملی چسبنده و تحت اعمال نیروی برشی از زیر لایه جدا می شود. طرحواره ای از این آزمون در شکل (۲) نشان داده شده است. عامل چسبنده مورد استفاده در این استاندارد رزین اپوکسی است که می تواند در ماکرو حفرات پوشش نفوذ کند. ابتدا نمونه NiTi پوشش دهی شده با HA/CNTs با رزین اپوکسی پوشانده شده؛ به نمونه NiTi بدون پوشش متصل شد. نمونه های متصل شده به یکدیگر درون کوره ای با دمای 100°C به مدت 2 h ساعت قرار داده شدند. در نهایت آزمون چسبندگی با استفاده از دستگاه آزمون کشش (TI-FR010TH.A50 made by Zwick/Roel Company) و بار کششی 10 kN نیوتن با سرعت 1 mm/min در دقیقه انجام شد.

سرتاسر پوشش کامپوزیتی، از نقشه EDX استفاده شد. در شکل (۴) توزیع عنصری کلسیم، فسفر و کربن در پوشش کامپوزیتی $HA/CNTs$ نشان داده شده است و پراکندگی یکنواخت کربن در سرتاسر پوشش کامپوزیتی، توزیع یکنواخت CNT ها را نشان می‌دهد.

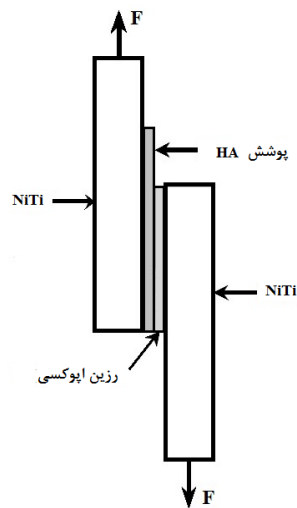


شکل (۳)- تصاویر SEM نمونه‌های NiTi پوشش‌دهی شده با الف) HA خالص، ب) $HA/CNTs$.

طیف XRD پوشش‌های HA و $HA/CNTs$ در شکل (۵) ارائه شده است. پیک‌های اصلی در هر دو طیف مربوط به HA هستند. تشخیص پیک CNT ها در طیف XRD به علت مقدار خیلی کم CNT ها و حضور پیک‌های نوک‌تیز HA مشکل است؛ ولی دو پیک کوچک مربوط به ترکیب TiC در طیف XRD مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که در شکل (۵) پیک‌های مربوط به HA در پوشش کامپوزیتی $HA/CNTs$ کمی جابجا شده‌اند. هدایت حرارتی زیادی CNT ها منجر به افزایش نرخ سرمایه‌گذاری پوشش کامپوزیتی $HA/CNTs$ می‌شود [۲۹] که این نیز به نوبه خود، باعث ایجاد تنش پسماند در پوشش کامپوزیتی و جابجایی پیک‌ها می‌شود.



شکل (۴)- تصویر SEM و نقشه EDX مربوطه به توزیع عناصر کلسیم، فسفر و کربن در پوشش کامپوزیتی $HA/CNTs$.



شکل (۲)- طرحواره‌ای از آزمون استحکام چسبندگی پوشش براساس استاندارد ASTM F1044-05.

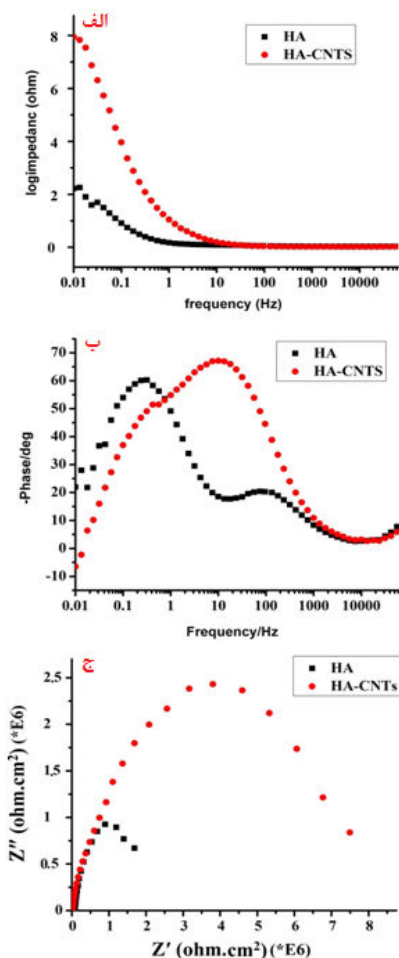
۷-۲- مشخصه‌یابی

ترکیب فازی و مورفولوژی سطحی پوشش HA بر روی زیرلایه پس از تف‌جوشی به ترتیب با XRD^{13} (Advance - Cam Scan MV2200, Vega) SEM و (D8, Bruker, Germany) $Tescan$, Czech Republic بررسی شدند. به منظور جلوگیری از باردار شدن سطح نمونه‌ها و به علت هدایت الکتریکی کم پوشش‌ها، ابتدا آنها با لایه بسیار نازکی از طلا پوشش داده شدند. تحلیل عنصری نیز با استفاده از EDX^{13} انجام شد. در نهایت، $FTIR^{14}$ (model 4600 Unicam) برای شناسایی گروه‌های پیوندی آپاتیت رشد کرده بر روی سطح پوشش کامپوزیتی بعد از ۷ روز غوطه‌وری در محلول فیزیولوژیک SBF استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۳) مورفولوژی سطحی نمونه $NiTi$ پوشش‌دهی شده با HA و $HA/CNTs$ را نشان می‌دهد. مشارکت CNT ها در پوشش بطور مشخص در قسمت (ب) شکل (۳) نشان داده شده است. توزیع یکنواخت CNT ها در پوشش کامپوزیتی $HA/CNTs$ عامل مهمی در یکنواختی خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری سرتاسر پوشش کامپوزیتی است. به منظور تعیین توزیع عنصری در

نفوذ عامل خورنده شده؛ در نتیجه باعث افزایش مقاومت به خوردگی *NiTi* در *SBF* می‌شود.

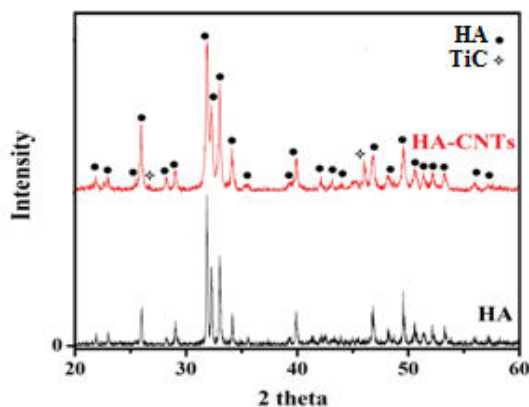


شکل (۶) - نمودارهای امپدانس، الف و ب) نمودارهای بد و ج) نمودار نایکوئیست.

هر چه قطر نمودار نایکوئیست بزرگتر باشد مقاومت به خوردگی نیز بیشتر خواهد بود. قطر بزرگ نمودار نایکوئیست پوشش کامپوزیتی *HA/CNTs* در شکل (۶) مشهود است. با در نظر گرفتن رفتار خازنی برای پوشش‌های *EPD*، ارتباط بین مقاومت پلاریزاسیون (R_p)، ظرفیت خازنی (C) و فرکانس (ω) بصورت معادله ۱ است [۳۱]:

$$C = 1/\omega R_p \quad (1)$$

همانگونه که در این معادله نشان داده شده است، هر چه مقاومت پلاریزاسیون کمتر باشد، ظرفیت خازنی بزرگتر خواهد بود. در این حالت تبادل یونی بیشتری در سرتاسر پوشش اتفاق



شکل (۵) - طیف XRD پوشش *HA* خالص و پوشش کامپوزیتی *HA/CNTs* بر روی *NiTi* پس از تفجوشی.

مقادیر استحکام کششی اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های پوشش دهی شده با *HA* خالص و *HA/CNTs* به ترتیب $18/1 \pm 1/3 MPa$ و $24 \pm 1/3 MPa$ است. این نکته قابل ذکر است که پوشش کامپوزیتی استحکام چسبندگی بیشتری در مقایسه با پوشش *HA* نشان می‌دهد. حضور *CNT*ها در پوشش منجر به شکل‌گیری *TiC* در فصل مشترک پوشش و زیرلایه می‌شود. با توجه به اینکه گرمای واکنش عنصر *Ti* با کربن در مقایسه با *Ni* موجود در زیرلایه منفی‌تر است ($-184/0 kJ/mol$)، تعدادی از *CNT*ها ممکن است با *Ti* موجود در زیرلایه *NiTi* واکنش دهند. این واکنش نیز باعث افزایش استحکام چسبندگی پوشش می‌شود [۹، ۳۰]. هاهن^{۱۵} و همکارانش [۱۷] مقدار استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی *HA* با ۱ درصد وزنی *CNT*ها را $29 MPa$ گزارش کردند. آنها پوشش کامپوزیتی را با استفاده از روش رسوب آئروسول و در حد ضخامت $5 \mu m$ ایجاد کردند. به نظر می‌رسد که ضخامت بیشتر پوشش کامپوزیتی ($70 \mu m$) در پژوهش حاضر، باعث کاهش استحکام چسبندگی در مقایسه با مطالعه آنها شده است.

نمودارهای نایکوئیست و بد پوشش‌های *HA* و *HA/CNTs* در شکل (۶) نشان داده شده است. این نمودارها نشان می‌دهند که مقدار امپدانس پوشش کامپوزیتی *HA/CNTs* بیشتر از پوشش *HA* خالص است. حضور *CNT*ها در پوشش کامپوزیتی، مانع

¹⁵Hahn

۴- نتیجه گیری

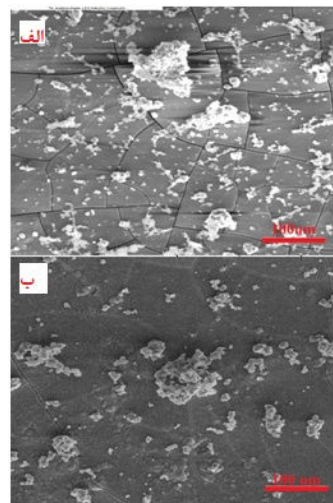
- ۱- در این پژوهش نشان داده شد که کاشت NiTi به راحتی با HA و HA/CNTs با روش EPD، برای کاربردهای پزشکی پوشش دهی می شود.
 - ۲- CNTها بدون هیچ گونه پیش عملیاتی بر روی آن بطور یکنواخت در سرتاسر پوشش کامپوزیتی HA/CNTs حاصل از EPD توزیع می شود.
 - ۳- استحکام چسبندگی پوشش HA با اضافه کردن CNTها افزایش می یابد.
 - ۴- پوشش کامپوزیتی HA/CNTs حاصل، مقاومت به خوردگی زیرلایه NiTi را در مقایسه با HA خالص در محلول فیزیولوژیک SBF بیشتر افزایش می دهد.
 - ۵- حضور CNTها در پوشش HA تأثیر منفی در زیست سازگاری و توانایی رشد آپاتیت ندارد.
- تحقیقات بعدی بر بررسی چسبندگی و واکنش پوشش کامپوزیتی HA/CNTs با سلول های استئوبلاست متمرکز خواهد شد.

۵- مراجع

- [1] M.F. Chen, X.J. Yang, R.X. Hu, Z.D. Cui, H.C. Man, Bioactive NiTi shape memory alloy used as bone bonding implants, *Materials Science and Engineering C*, 2004; 24: 497-502.
- [2] L. S. Castleman, S. Motzkin, F. P. Alicandri, V. L. Bonawit, Biocompatibility of nitinol alloy as an implant material; *J. Biomed, Mater. RES.* 1976, 10: 695-731.
- [3] J. Musialek, P. Filip, J. Nieslanik, Titanium-nickel shape memory clamps in small bone surgery; *Arch Orthop Trauma Surg*, 1998; 117: 341-344.
- [4] A. Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.I. Stupp, D.C. Dunand, Porous NiTi for bone implants: A review; *Acta Biomaterialia*, 2008; 4: 773-782.
- [5] J. Choi, D. Bogdanski, M. Koeller, S.A. Esenwein, D. Mueller, G. Muhr, M. Epple, Calcium phosphate coating of nickel-titanium shape-memory alloys. Coating procedure and adherence of leukocytes and platelets; *Biomaterials*, 2003; 24: 3689-3696.
- [6] Betty Leon, John A. Jansen; *Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants*; Springer Science Business Media, 2009.

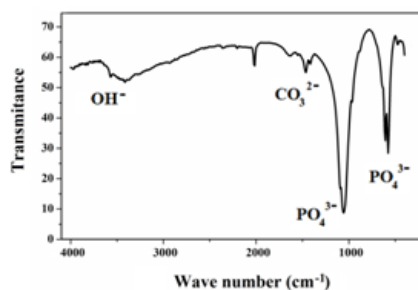
خواهد افتاد که باعث افزایش آهنگ خوردگی در محلول SBF می شود.

توانایی شکل گیری آپاتیت (زیست فعالی) با غوطه وری در محلول SBF (آزمون برون تنی) برای دوره های زمانی مختلف، ارزیابی می شود [۳۲]. شکل (۷) تصاویر SEM نمونه های NiTi پوشش دهی شده با HA و HA/CNTs را پس از تف جوشی و غوطه وری در محلول SBF به مدت ۷ روز نشان می دهد.



شکل (۷) - تصاویر SEM پوشش های الف) HA و ب) HA/CNTs پس از ۷ روز غوطه وری در SBF.

همانگونه که در شکل (۷) نشان داده شده است، سطح پوشش کامپوزیتی نیز مشابه پوشش HA پس از یک هفته غوطه وری با کریستال های آپاتیت پوشانده شده است و حضور CNTها تأثیر منفی در رشد آپاتیت نداشته است. به منظور تأیید حضور کریستال های آپاتیت بر سطح نمونه های پوشش دهی شده، طیف FTIR آن در شکل (۸) ارائه شده است که حضور گروه های پیوندی HA را تأیید می کند.



شکل (۸) - طیف FTIR کریستال های تشکیل شده بر روی پوشش پس از یک هفته غوطه وری در SBF.

- [25] J. Ma, C. H. Liang, L. B. Kong, C. Wang, Colloidal characterization and electrophoretic deposition of hydroxyapatite on titanium substrate; *Materials Science: Materials in Medicine*, 2003; 797-801.
- [26] P. Sarkar, P.S. Nicholson, Electrophoretic deposition (EPD); *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996; 79: 1987-2002.
- [27] H. Maleki-Ghaleh, V. Khalili, J. Khalil-Allafi, M. Javidi Hydroxyapatite coating on NiTi shape memory alloy by electrophoretic deposition process; *Surface & Coatings Technology*, 2012; 208: 57-63.
- [28] A. Oyane, H. M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki, T. Nakamura, Preparation and assessment of revised simulated body fluids; *J. Biomed. Mater. Part A*, 2003; 188-195.
- [29] J. E. Tercero, S. Namin, D. Lahiri, K. Balani, N. Tsoukias, A. Agarwal, Effect of carbon nanotube and aluminum oxide addition on plasma-sprayed hydroxyapatite coating's mechanical properties and biocompatibility; *Materials Science and Engineering C*, 2009; 29: 2195-2202.
- [30] X. Li, X. Liu, J. Huang, Y. Fan, F. Z. Cui, Biomedical investigation of CNT based coatings; *Surface & Coatings Technology*, 2011; 206: 759-766.
- [31] E.E. Stansbury, R. A. Buchanan, *Fundamentals of electrochemical corrosion*; ASM International: Materials Park, 2000, p: 248.
- [32] S.L. Zhu, X.J. Yang, Z.D. Cui, Formation of Ca-P layer on the Ti-based bulk glassy alloy by chemical treatment; *J. Alloys Compd.*, 2010; 504: 168-171.
- [7] A. Ruksudjarit, K. Pengpat, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, *Current applied physics* 8, 2008, 270-272.
- [8] I. Singh, C. Kaya, M. S. P. Shaffer, B. C. Thomas and A. R. Boccaccini, Bioactive ceramic coatings containing carbon nanotubes on metallic substrates by electrophoretic deposition; *J. Mater. Sci.*, 2006; 41(24): 8144-8151.
- [9] Y. Chen, T.H. Zhang, C.H. Gan, G.Yu, Wear studies of hydroxyapatite composite coating reinforced by carbon nanotubes; *Carbon*, 2007; 45: 998-1004.
- [10] D. Lahiri, V. Singh, A. K. Keshri, S. Seal, A. Agarwal, Carbon nanotube toughened hydroxyapatite by spark plasma sintering; Microstructural evolution and multiscale tribological properties, *Carbon*, 2010; 48: 3103 - 3120.
- [11] Y. Chen, Y. Q. Zhang, T. H. Zhang, C. H. Gan, C. H. Zheng, and G.Yu, Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite coatings produced through laser surface alloying; *Carbon*, 2006; 44: 37-45.
- [12] R. L. Spear and R. E. Cameron, Carbon nanotubes for orthopaedic implants; *Int J Mater Form* 1, 2008; 127-133.
- [13] Yu M-F, Lourie O, Dyer MJ, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, 2000; 287: 637-640.
- [14] K. Balani, R. Anderson, T. Laha, M. Andara, J. Tercero, E. Crumpler, A. Agarwal, Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro; *Biomaterials*, 2007; 28: 618-624.
- [15] E. Hirata, M. Uo, H. Takita, T. Akasaka, F. Watari, A. Yokoyama, Development of a 3D collagen scaffold coated with multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Biomedical Materials Research Part B*, 2009; 90B: 629-635.
- [16] M. Terada, S. Abe, T. Akasaka, M. Uo, Y. Kitagawa, F. Watari, Development of a multiwalled carbon nanotube coated collagen dish, *Dent. Mater. J.*, 2009; 28(1): 82-88.
- [17] B. D. Hahn, J. M. Lee, D. S. Park, J. J. Choi, J. Ryu, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Shin, H. E. Kim, Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition; *Acta Biomaterialia*, 2009; 5: 3205-3214.
- [18] C. Kaya, Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications; *Ceramics International*, 2008; 34: 1843-1847.
- [19] Y. Bai, M. P. Neupane, S. Park, M. H. Lee, T. S. Bae, F. Watari, M. Uo, Electrophoretic deposition of carbon nanotubes-hydroxyapatite nanocomposites on titanium substrate, *Materials Science and Engineering C*, 2010; 30: 1043-1049.
- [20] K. Grandfield, F. Sun, M. FitzPatrick, M. Cheong, I. Zhitomirsky, Electrophoretic deposition of polymer-carbon nanotube-hydroxyapatite composites; *Surface & Coatings Technology*, 2009; 203: 1481-1487.
- [21] Omer O. Van der Biest, Luc J. Vandeperre, Electrophoretic deposition of materials; *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999; 29: 327-352.
- [22] Z. Zhang, M.F. Dunn, T.D. Xiao, Nanostructured hydroxyapatite coatings for improved adhesion and corrosion resistance for medical implants; *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2002; 703: 291-296.
- [23] M. Javidi, S. Javadpour, M.E. Bahrololoom, J. Ma, Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel; *Materials Science and Engineering C*, 2008; 28: 1509-1515.
- [24] Z.C. Wang, F. Chen, L.M. Huang and C.J. Lin, Electrophoretic deposition and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles; *J. Mater. Sci.*, 2005; 40: 4955-4957.