

به نام خدا



# مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

[www.Iran-mavad.com](http://www.Iran-mavad.com)



## Improvement of Biocompatibility and Corrosion Resistance of Stainless Steel Substrate thorough Diopside Bioceramic Coating

### Abstract

This work aimed at preparation, development and characterization of diopside coating by sol-gel technique for improvement of corrosion resistance of 316L stainless steel. Diopside is a biocompatible ceramic and diopside has a fairly high mechanical strength. In this research of 316L stainless steel as the base metal and the sol-gel dip coating has been used. Structural characterization techniques including XRD, SEM were used to investigate the microstructure and morphology of the coating. Electrochemical potentiodynamic polarization tests were performed in order to determine and compare the corrosion behavior of the diopside coated SS and uncoated specimens as an indication of biocompatibility. The results showed that crack-free and homogeneous diopside coatings were obtained with no observable defects. The diopside coating also improved corrosion resistance of the 316L SS substrates such as the corrosion current density of coated samples in comparison with pristine samples was decreased. It was concluded that the sol-gel diopside coating can improve biocompatibility and promote bone growth and bone osseointegration.

**Keywords:** Diopside coatings, Stainless steel 316L, Sol gel, Corrosion resistance

## بهبود سازگاری زیستی و مقاومت خوردگی زیرلایه فولادی به کمک پوشش بیوسرامیکی دیوکسید

### چکیده

هدف از این پژوهش، ساخت و پوشش دهی بیوسرامیک دیوکسید  $(CaMgSi_2O_6)$  به روش سل-ژل بر فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بود. دیوکسید از جمله بیوسرامیک های زیست سازگار به شمار می رود که استحکام مکانیکی نسبتاً بالایی دارد. در این پژوهش از فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به عنوان فلز پایه و از روش غوطه وری سل-ژل جهت پوشش دهی استفاده شد. به منظور مطالعه ساختار های فازی و مورفولوژی پوشش های حاصل به ترتیب از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. آزمون های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلول سرم فیزیولوژیکی و به منظور مقایسه رفتار خوردگی نمونه های فولادی پوشش دار و بدون پوشش انجام گرفت. نتایج نشان داد که پوشش دیوکسید بدون ترک و یکنواخت بوسیله روش سل-ژل بر روی زیر لایه فولادی تشکیل شده است. این پوشش مقاومت خوردگی زیر لایه را بهبود داد و چگالی جریان خوردگی در نمونه های پوشش دار کمتر از نمونه های بدون پوشش بود. از مشاهدات انجام شده نتیجه گرفته شد که پوشش دیوکسید اعمال شده به روش سل-ژل می تواند زیست سازگاری و رفتار خوردگی کاشتنی فلزی مصرفی در بدن انسان را بهبود دهد.

واژه های کلیدی: پوشش دیوکسید، فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال، سل-ژل، مقاومت خوردگی

## مقدمه :

در بسیاری از موارد بالینی نظیر ترمیم استخوان و دندانپزشکی، نیاز به ساخت و تولید دوباره استخوان است. بهترین حالت، ترمیم و رشد خود به خود استخوان است. اما در بیشتر موارد بافت میزبان به سختی می تواند به شکل مورد نیاز جهت ساخت دوباره و موفقیت آمیز استخوان تبدیل شود. از این رو فعالیت ها بر استفاده از کاشتنی ها متمرکز شد (Li et al, 2005).

فلزات و آلیاژها در دندانپزشکی، پزشکی و ترمیم استخوان شکسته کاربرد گسترده ای به عنوان کاشتنی مصنوعی یا مواد ترمیمی دارند. کاشتنی های استخوانی اساساً از فلزات ساخته می شوند تا قادر به تحمل تنش های مکانیکی در حال کار باشند. آلیاژهای تیتانیوم، آلیاژهای پایه کبالت و فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال، از معمول ترین آلیاژهایی هستند که در ساخت کاشتنی های استخوانی کاربرد دارند (Wang, 2005). ویژگی اصلی این آلیاژها، دارا بودن خواص مکانیکی مناسب است ولی همیشه نگرانی درمورد مقاومت خوردگی این آلیاژها در محلول های فیزیولوژیکی و زیست فعالی آن ها وجود داشته است. کم بودن زیست فعالی این آلیاژها به معنی عدم توانایی آن ها در اتصال به بافت زنده بدون اعمال نیروی خارجی است. در مقابل این آلیاژها، سرامیک و شیشه های شناخته شده ای وجود دارند که زیست سازگارند ولی استحکام کافی برای کاربرد های تحت بار را دارا نیستند (Garsia, Cere, Duran, 2004). به منظور کاهش هزینه ها و مقرون به صرفه شدن کاشتنی های فلزی، فولاد زنگ نزن به عنوان اقتصادی ترین جایگزین مورد توجه قرار گرفت. همچنین سرامیک های زیست فعال به موفقیت های شایان ذکری در ترمیم های استخوانی دست یافتند (Galliano De Damborene, Pascuala, Duran, 1998).

از دهه ی ۱۹۷۰ هنج و همکاران، بیوسرامیک های زیست فعال را مورد ارزیابی قرار دادند. سال هاست که برای ساخت کاشتنی ها، ایده استفاده از خواص متفاوت مواد مورد توجه قرار گرفته است. به این منظور از مواد با استحکام بالا نظیر فلزات و سرامیک ها به عنوان بدنه کاشتنی و از مواد با پاسخ بیولوژیکی بیشتر نظیر بیوسرامیک ها برای افزایش خواص زیستی سطح کاشتنی های در تماس با استخوان استفاده می شود (Liang et al, 2007). از این طریق، خواص مکانیکی لازم برای کاشتنی توسط فلز یا سرامیک با استحکام بالا و خواص بیولوژیکی مورد نیاز توسط بیوسرامیک موجود در سطح تأمین می شود (Wei, Zhou, Jia, Wang, 2007).

این روزها مواد بر پایه سیلیکات کلسیم شامل بیوگلاس ها، موضوع بسیاری از تحقیقات برای کاربردهای ترمیم بافت استخوان است (Chengtie, Yoghambha, Hala, 2010). دیوپسید متعلق به گروهی از مواد سیلیکاتی است که توانایی آزادسازی یون سیلیکات در یک غلظت مشخص را دارند (Wu, Chang et al, 1992). دیوپسید یکی از مواد معدنی پیروکسین است که به عنوان یک ماده زیست سازگار عالی شناخته شده و موضوع بسیاری از مطالعات قرار گرفته است (Nonami et al, 1994). مطابق با این مطالعات وقتی دیوپسید در مایع شبیه سازی شده بدن<sup>۱</sup> (SBF) غوطه ور می شود کلسیم فسفات های شبیه آپاتیت روی سطح آن تشکیل می شود (Nakajima et al, 1989; Nonami, 1992). بدنه های زینتر شده دیوپسید سریع تر از آپاتیت با بافت های استخوان زنده پیوند می دهد. علاوه براین، دیوپسید استحکام مکانیکی نسبتاً بالا و خواص بیولوژیکی بسیار خوبی دارد. بنابراین دیوپسید به عنوان یک بیو ماده مناسب برای ترمیم نواقص استخوان و دندان در نظر گرفته می شود (Nakajima, 1990; Nonami et al, 1990).

پوشش دهی کاشتنی های فلزی با دیوپسید می تواند مسیری برای تلفیق خواص مکانیکی خوب، مقاومت خوردگی بالا و زیست فعالی در یک ماده فلزی باشد. پوشش دهی بر روی کاشتنی های فلزی با اهداف بهبود بازسازی استخوان در اطراف کاشتنی،

<sup>1</sup> SBF: Simulated body fluid

محافظت خوردگی فلز در محیط بدن و محافظت بافت در برابر خوردگی انجام می شود (Hench,1982). مقاومت به خوردگی آلیاژهای زیست سازگار که به عنوان کاشتنی در بدن انسان به کار می روند از جهت تعیین عمر مفید تجهیزات و عدم آسیب رسانی خوردگی به متابولیسم سلول های بدن حائز اهمیت است (Metikos,Kwokai,Piljac, 2003).

در سال های اخیر استفاده از روشی تحت عنوان سل-ژل برای ایجاد پوشش های بیوسرامیکی بر روی مواد مصرفی در ساخت کاشتنی ها توسعه یافته است. استفاده از این روش در ایجاد پوشش های نازک دارای مزایایی از قبیل ایجاد لایه همگن، کم شدن دمای تف جوشی به دلیل اندازه ذرات کوچک آن، توانایی پوشش دهی اشکال پیچیده، کنترل راحت تر ترکیب شیمیایی پوشش، کنترل میکرو ساختار پوشش و کاهش بسیار زیاد هزینه می باشد. همچنین با استفاده از روش پوشش دهی سل-ژل می توان پوشش هایی با ساختار نانو تهیه نمود که موجب بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی لایه تشکیل شده و متعاقباً بهبود سازگاری میگردد (Chang et al,2002; Podbielska,Ulatowska-Jarza, 2005; Kron,Amberg-schwab,Schottner, 1994).

با توجه به موارد ذکر شده در بالا هدف از این پژوهش، ایجاد پوشش دیوئیسید با استفاده از روش غوطه وری سل ژل بر زیر لایه فولادی و مشخصه یابی آن بود که برای نیل به دو هدف عمده صورت گرفت: بهبود رفتار خوردگی زیر لایه فلزی به عنوان نشانه ای از زیست سازگاری و اعمال یک سطح خارجی زیست فعال به منظور ایجاد پیوند با بافت زنده که موجب تسهیل در بازسازی استخوان نیز خواهد شد.

#### روش تحقق:

##### - آماده سازی زیرلایه ها :

زیرلایه های فلزی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال در ابعاد (۵/۰×۲×۲ سانتیمتر) مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا زیرلایه ها با استفاده از سنباده با شماره ۸۰ تا ۶۰۰ تحت عملیات سنباده کاری قرار گرفتند. به منظور پاک سازی سطح نمونه از ذرات معلق و آلودگی سطحی، نمونه ها در انکوباتور نگهداری شدند.

##### - آماده سازی دیوئیسید (روش سل-ژل):

در ابتدا ۰/۱۲۵ مول از نیترات کلسیم چهار آبه  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  (Merk 99%) و ۰/۱۲۵ مول منیزیم کلرید شش آبه  $(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  (Merk 99%) در ۱۵۰ مول از اتانول که به عنوان حلال بود، حل گردید. سپس محلول حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد توسط دستگاه همزن مغناطیسی با سرعت متوسط هم زده شد تا شفاف شود. در ادامه ۰/۲۵۰ مول از تترا اتیل اورتوسیلیکات  $(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4)$  (Merk 99%) به محلول اضافه شد. محلول هموزن آماده شده به مدت ۲ ساعت هم زده شد تا یک ژل خیس بدست آمد. به منظور کامل شدن هیدرولیز و رسیدن به ویسکوزیته مطلوب برای ایجاد ژل، سل تولید شده در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. در نهایت پودر خشک شده در خشک کن، در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت در کوره کلسینه شد.

##### - پوشش دهی زیرلایه ها:

پوشش دهی به روش غوطه وری در سل انجام گرفت. سرعت داخل و خارج کردن نمونه ها در محلول حدود ۵ سانتی متر بر دقیقه بود. پس از ۲۴ ساعت ماندن در دمای اتاق، نمونه ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در درون آون خشک شدند. سپس نمونه های خشک شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شدند.



#### - مشخصه یابی:

از تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips X'pert -MPD) برای بررسی ساختار فازی استفاده شد. لامپ مورد استفاده برای تولید پرتو ایکس  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $1/542$  آنگستروم ( $\lambda=1/542$ ) بود. به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (XL30 SEM Philips) مورفولوژی و شکل ظاهری پوشش تولیدی مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### - ارزیابی رفتار خوردگی:

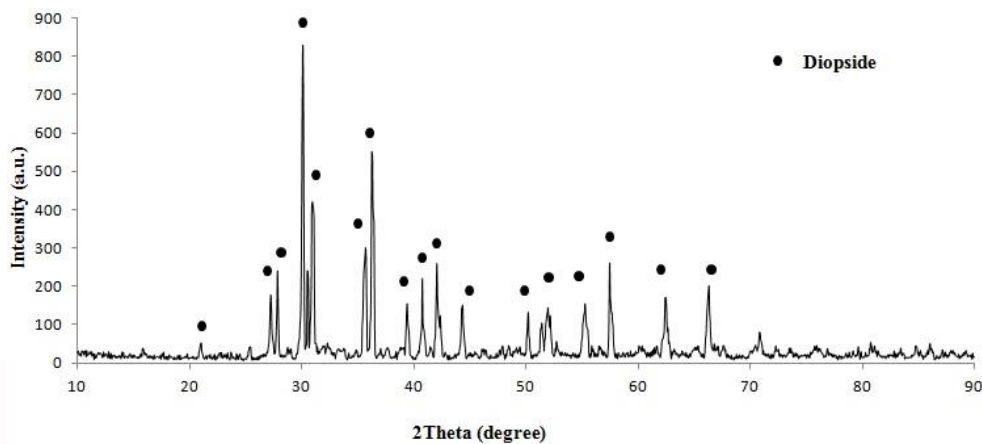
به منظور اجرای آزمون های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی، نمونه های فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال پوشش داده شده با دیوپسید در محلول های فیزیولوژیکی قرار داده شدند تا تعادل مطلوب حاصل شود. پس از هر آزمایش سطحی از نمونه ها که در تماس با الکترولیت بود اندازه گیری شد. از یک سلول آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون خوردگی برای انجام آزمایش های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی استفاده گردید. گرافیت به عنوان الکترود شمارنده (کمکی) به کار رفت و الکترود مرجع یک الکترود کالومل اشباع (SCE) بود. محلول سرم فیزیولوژیکی موسوم به نمک نرمال (حاوی ۰/۹ درصد وزنی سدیم کلرید) به عنوان الکترولیت مصرف شد. نمودار های پولاریزاسیون پتانسیو دینامیکی برای هر نمونه در دمای اتاق و با استفاده از دستگاه پتانسیو استات با کنترل کامپیوتری مجهز به نرم افزار به دست آمد. پس از ثابت شدن پتانسیل مدار باز آزمون ها آغاز شدند. پس از حصول نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی و آندی برای هر نمونه، پتانسیل خوردگی آن مشخص شد و مقدار چگالی جریان خوردگی نیز به روش برون یابی تافل تعیین گردید.

#### نتایج و بحث:

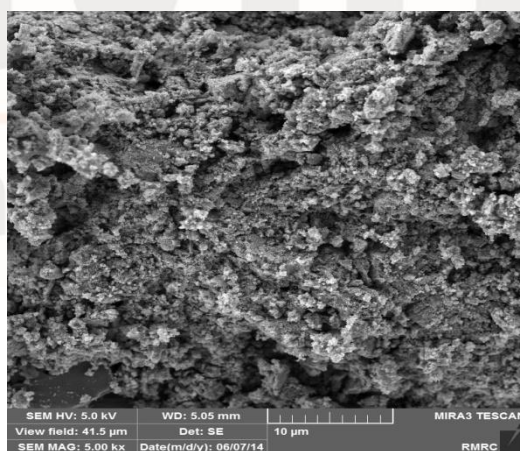
##### - بررسی ساختار فازی و مورفولوژی پوشش:

شکل ۱، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) دیوپسید را نشان می دهد. پیک های این الگو با الگوی فاز دیوپسید مطابقت دارد (JCPDS#33-0308). این الگو حضور فاز خالص و کریستالی دیوپسید را تایید می کند. زوایای مشخصه آن  $2\theta = 31^\circ$ ،  $2\theta = 34^\circ$  و  $2\theta = 42^\circ$  می باشند که مشابه با نتایجی است که از پژوهش نونامی و همکارانش در سال ۱۹۹۴ حاصل شده است (Nonami et al, 1994).

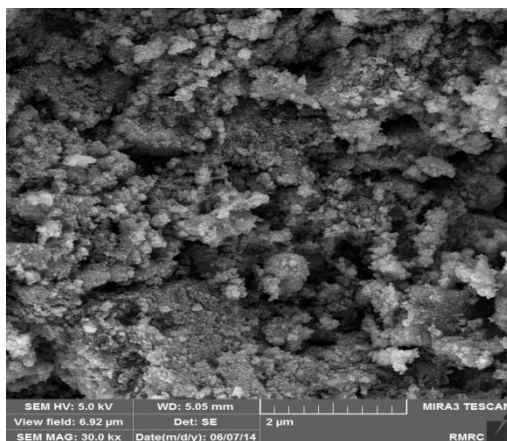
تصاویر گرفته شده از پوشش دیوپسید به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر به خوبی نشان می دهد که پوشش های بدست آمده، یکنواخت، بدون ترک و بدون عیب و نواقص ظاهری قابل توجه بود (شکل ۲). حصول چنین پوششی از روش سل-ژل کاملاً مطابق انتظار است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) دیوپسید تولید شده به روش سل-ژل.



(الف)

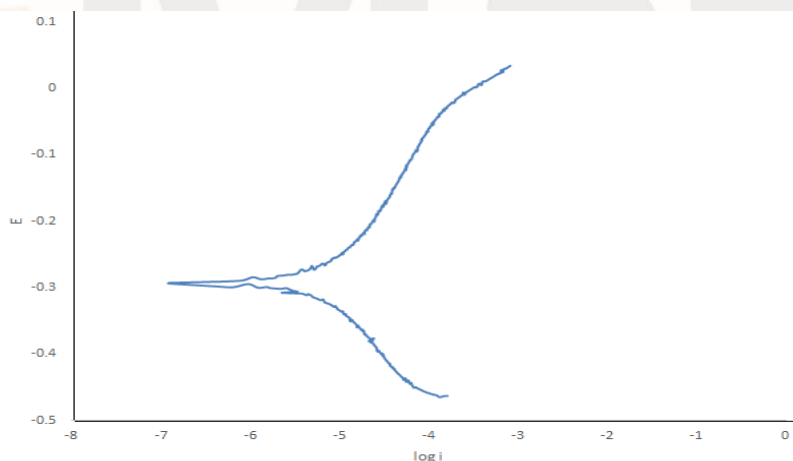


(ب)

شکل ۲- تصویر گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی از پوشش دیوپسید روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال در دو بزرگنمایی مختلف.

- رفتار خوردگی:

نمودار پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی نمونه های فولادی با پوشش دیوپسید که در الکترولیت سرم فیزیولوژیک بدست آمدند در شکل ۳ نشان داده شده است. در این نمودارها محور افقی جریان بر حسب آمپر و محور عمودی پتانسیل بر حسب ولت است. با توجه به این که مساحت سطح کلیه نمونه ها یک سانتی متر مربع است، می توان محور افقی را چگالی جریان بر حسب آمپر بر سانتی متر مربع در نظر گرفت. مقادیر پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی که به روش پلاریزاسیون خطی بدست آمد در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۳- نمودار خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال پوشش داده شده با دیوپسید در محلول نمک نرمال در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد.

جدول ۱- مقادیر پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی نمونه فولادی بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده با دیوپسید.

نمونه	$E_{corr}$ (mv)	$I_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )
فولاد زنگ نزن بدون پوشش	۲۲۰	۴۸۰
فولاد زنگ نزن با پوشش دیوپسید	-۳۰۰	۱۲۴



با توجه به جدول ۱ ملاحظه می شود که فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بدون پوشش، چگالی جریان خوردگی بیشتری در محلول نمک نرمال نشان می دهد ( $I_{corr} = 480 \frac{nA}{cm^2}$ ). چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال پوشش داده شده با دیوکسید در محلول نمک کاهش یافته است ( $I_{corr} = 124 \frac{nA}{cm^2}$ ).

از زمان ساخت شیشه زیستی توسط هنج (Hench)، سرامیک های زیست فعال در بسیاری از مصارف پزشکی بکار رفته اند (Balamurugan et al, 2007; Doostmohammadi et al, 2011). نتایج پژوهش حاضر نشان داد که پوشش بیوسرامیک دیوکسید اثر مطلوبی بر مقاومت خوردگی زیر لایه فلزی داشت و چگالی جریان زیر لایه فولادی زنگ نزن ۳۱۶ ال را کاهش داد. این امر به معنای افزایش مقاومت خوردگی کاشتنی و متعاقب آن کاهش آزاد شدن یون های فلزات و اثرات مخرب آن ها بر بافت های بدن انسان است. با تشکیل پوشش دیوکسید بر زیر لایه فلزی مثل فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال، همزمان به دو هدف می توان دست یافت اول بهبود مقاومت خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال، کاهش آزاد شدن یون های فلزی در بدن و در نتیجه بهبود زیست سازگاری و متعاقب آن جلوگیری از آسیب بافت ها، التهاب، آماس و رسیدن به پاسخ مناسب بافتی است. دومین مقصود نیز بهبود شرایط ترمیم استخوان و پیوند آن با کاشتنی فلزی است که باعث تثبیت و پایداری سریع تر استخوان و کاهش زمان درمان خواهد شد (Smeets et al, 2009).

#### نتیجه گیری نهایی :

بیوسرامیک دیوکسید به روش سل-ژل تولید شد و پوشش آن بر زیرلایه فولادی اعمال گردید. پوشش دیوکسید با زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال چسبندگی خوبی برقرار کرد و یک پوشش بدون ترک، همگن و یکنواخت به روش سل-ژل بر روی زیر لایه تشکیل گردید. فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال پوشش داده شده با دیوکسید، می تواند به عنوان کاشتنی های استخوانی و دندان بکار رود و دو هدف افزایش مقاومت خوردگی و زیست سازگاری از طرفی و بهبود و رشد سریع استخوان را از طرف دیگر و به طور همزمان برآورده سازد. این موارد می تواند به تثبیت هر چه سریع تر کاشتنی و کاهش زمان درمان منجر شود.

#### مراجع:

- Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Rebelo, A. H.S., & Ferreira, J. M.F. (2007). "Development and in vitro characterization of sol-gel derived CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO bioglass". *Journal of Acta Biomaterialia*, Vol. 3, no. 2, pp. 255-262.
- Doostmohammadi, A., Monshi, A., Salehi, R., Fathi, M.H., Golnia, Z., & Daniels, A.U. (2011). "Bioactive Glass Nanoparticles with Negative Zeta Potential". *Journal of Ceram Intern*, Vol. 37, Pp. 2311-2316.
- Chang, Y. S., Chang, Y. H., & Chen, I. G. (2002). "Synthesis and characterization of zinc titanate nano-crystal powders by sol-gel technique". *Journal of Crystal Growth*, Vol. 243, Pp. 319-326.
- Chengtie, Wu., Yoghambha, R., & Hala Z. (2010). "Porous diopside (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) scaffold: A promising bioactive material for bone tissue engineering". *Journal of Acta Biomaterialia*, Vol. 6, Pp. 2237-2245.
- Galliano, P., De Damborenea, J. J., Pascual, M. J., & Duran, A. (1998). "Sol-gel coatings on 316L steel for clinical applications". *Journal of sol-gel science and technology*, Vol. 13, Pp. 13 723-727.

Garcia, C., Cere, S., & Duran, A. (2004). " Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L". *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 348, Pp. 218-224.

Hench, L.L. (1982). " CRC Handbook of Bioactive Ceramics". Vol. 1, Pp. 7-10.

Kron, J., Amberg-schwab, S., & Schottner, G. (1994). *Journal of sol-gel science and technology*, Pp. 189-192.

Li, N., Jie, Q., & Zhu, S.

Liang, H., Wan, Y.Z., He, F., Huang, Y., Xu, J.D., Li, J.M., Wang, Y.L. & Zhao, Z.G. (2007). "Bioactivity of Mg-Ion-Implanted Zirconia and Titanium". *Journal of Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 3326-3333.

Metikos, M., kwokal, A., & Piljac, J. (2003). "The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-bases implants in physiological solution". *Journal of Biomaterials*, Vol. 24, Pp. 3765-3775.

Nakajima, S., Harada, Y., Kurihara, Y., Wakatsuki, T. & Noma, H. (1989). *Shikwa Gakuho*, Pp. 1709-1717.

Nakajima, S. (1990). *Shikwa Gakuho*, Pp. 525-553.

Nonami, T. (1990). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, Pp. 71-76.

Nonami, T. (1992). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, Pp. 87-92.

Nonami, T., Tsutsumi, S., Fukuma, M. & Urabe, T. (1994). *J. Jpn. Dent. Mater*, Pp. 568-574.

Podbielska, H., ulatowska-Jarza, A. (2005). "Sol-gel technology for biomedical engineering". *Journal of Buletin of The Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, Vol. 53, No. 3.

Smeets, R., Kolk, A., Gerressen, M., Driemel, O., Maciejewski, O., Hermanns-Sachweh, B., Riediger, D., & Stein, J.M. (2009). "A new biphasic osteoinductive calcium composite material with a negative Zeta potential for bone augmentation". *Journal of Head Face Medicine*, Vol. 13, Pp. 5-13.

Wang, R. (2005). "Preparation and characterization of macroporous sol-gel bioglass". *Journal of Ceramics International*, Vol. 31, Pp. 641-646.

Wei, D., Zhou, Y., Jia D. & Wang, Y. (2007). "Structure of Calcium Titanate/Titania Bioceramic Composite Coatings on Titanium Alloy and Apatite Deposition on their Surfaces in a Simulated Body Fluid". *Journal of Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 8715-8722.

Wu, C., Chang, J. (2006). " In vitro bioactivity of akermanite ceramics". *Journal of Biomed Mater Res A*, Vol. 76(1), Pp. 73-80.