



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

Surface Improvement of AZ31 Magnesium Alloy with Nano Composite Membrane (Polymer-Ceramic) in Tissue Engineering

Research Article

Farzad Soleimani¹

DOI: [10.22067/jmme.2023.79359.1083](https://doi.org/10.22067/jmme.2023.79359.1083)

1. Introduction

In the 19th century, at the same time as the industrial revolution, the use of metals as implant materials in the body was developed. The high degradation rate of magnesium and magnesium alloys in the physiological environment of the body leads to a decrease in the mechanical strength of the implant before the complete healing of the bone tissue. Therefore, the purpose of this research is to improve the bioactivity behavior of AZ31 alloy by applying micro spark coating.

2- Materials and methods

In this research, commercial magnesium alloy AZ31, with dimensions of 2 x 2 cm and thickness of 5 mm, was prepared from AZ31 sheet.

Table 1. Chemical composition of magnesium alloy AZ31

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	AZ31
Bal	3.05	0.82	0.4	0.02	0.003	WP

In order to carry out the process of micro-spark oxidation, an electrolyte with a silicate composition with a fluorine precursor has been used. For this purpose, a solution containing 50 grams per liter of sodium hydroxide (NaOH), 50 grams per liter of sodium silicate (Na₂SiO₃) in double distilled water was prepared. The microspark oxidation process was carried out under voltages of 45 and 30 volts and for a period of 45 and 60 minutes. In order to investigate the corrosion behavior of all the samples, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test was used in simulated body solution (SBF, pH=7.4). In order to check the surface of the sample before and after the corrosion test, X-ray diffraction tests, elemental analysis and microscopy becomes bone tissue. Therefore, the purpose of this research is to improve the bioactive behavior of AZ31 alloy by applying micro spark coating. Scanning electron microscopy was used. In order to check the bioactivity properties of the prepared samples and detect the presence of apatite layer in the coating, infrared

spectroscopy methods with Fourier transform were performed. In order to investigate the effect of adding Baghdadite nanoparticles on the hydrophilic or hydrophobic behavior of the polymer coating applied on AZ31 magnesium, the wettability test was used.

3-Results and discussion

The results of EDS from the anodized sample surface in Figure 1 confirm the presence of Si, O and Mg elements, which indicates the presence of MgO and forsterite on the sample surface. The presence of this porous and uneven layer on the surface, in addition to increasing the corrosion resistance of the AZ31 substrate due to the created oxide layer, leads to the improvement of the adhesion of the polymer coating to the substrate.

Based on the electrochemical impedance results for the coated sample (Figure 2), the MAO sample shows better corrosion resistance than the AZ31 sample (larger capacitance ring diameter). As can be seen, the impedance for the uncoated and coated sample MAO in the low frequency area has increased from 1980 to 4650 respectively. According to the sources, it is said that the higher the impedance in the low frequency range.

The results of elemental analysis on the MAO sample at different immersion times prove that a small amount of calcium-phosphate compounds was formed on the surface of the sample.

The formation of calcium-phosphate compounds on the magnesium implantable surface has been able to reduce its degradability to a large extent. Because these compounds are very resistant and stable in the environment containing chlorine ions and are not easily destroyed like the magnesium hydroxide layer. Therefore, it can control the degree of degradability, reduce the corrosion rate to a great extent, and also lead to the improvement of the connection of the implant to the body tissue and its stabilization in the body.

Applying MAO coating on AZ31 leads to decrease of wetting angle from 79 degrees to 28 degrees. Considering that if the angle changes in the range of 0 to 90 degrees, the desired surface will be hydrophilic, the results of

*Manuscript received: October 26, 2022, Revised: November 5, 2023, Accepted, December 4, 2023.

¹ Assistant Professor, Faculty Member of Payam Noor University. **Email:** f.soleymani52@pnu.ac.ir

applying the micro spark oxidation coating have increased the amount of water absorption, and this means that the surface has moved towards hydrophilicity, as a result of water absorption to The level will be higher. Figure 3. The results of the X-ray diffraction test for the MAO sample are in complete agreement with the results of the elemental analysis and scanning electron microscope images showing the reduction of corrosion products.

Figure 4 shows the result of the infrared spectrometry test with Fourier transform for the sample sample at two times of 7 and 28 days of immersion. As can be seen in the picture, the peaks observed at 1621 and 501 cm⁻¹ belong to the hydroxyl group (H-O) in the structure of apatite.

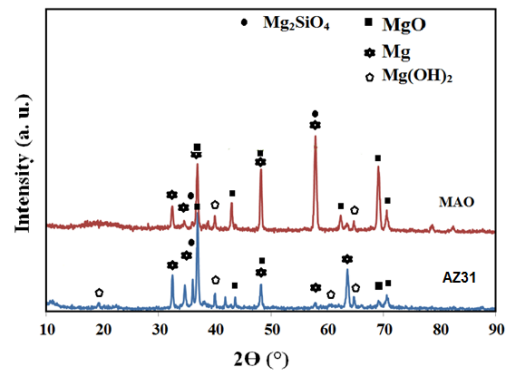


Figure 3 X-ray diffraction test result

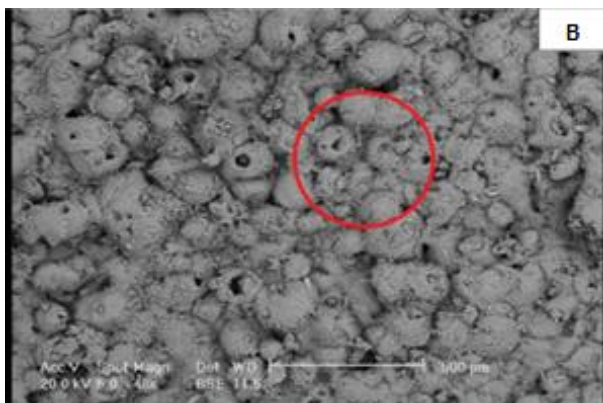
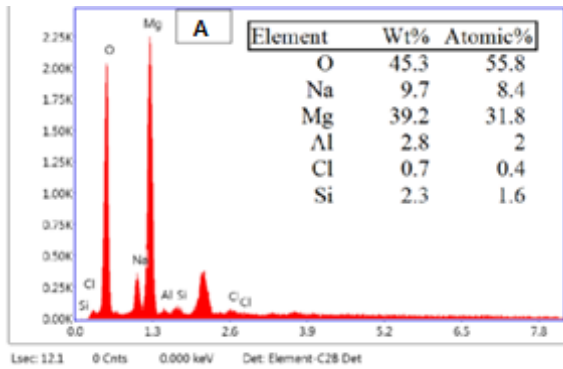


Figure 1. A) Scanning electron microscope image of MAO sample surface. b) Elemental analysis of the MAO sample surface.

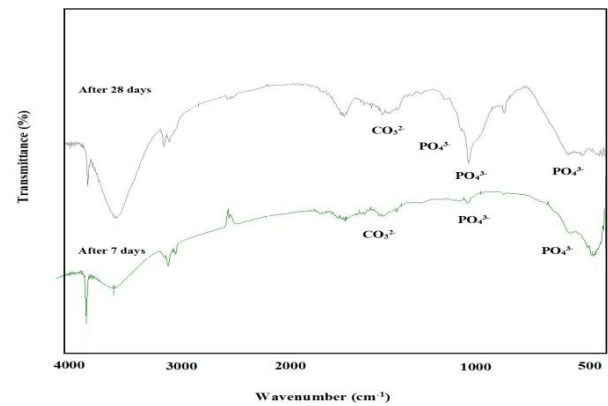


Figure 4. The pattern obtained from infrared

4-Conclusion

In this research, the results of the electrochemical impedance test after one hour showed a decrease in corrosion tendency. With the application of anodizing coating, the percentage of water absorption increased from 1.7% to 3.5%, and it leads to a decrease in the wetting angle from 79 degrees to 28 degrees, and by creating a porous and uneven layer on the surface, it leads to the creation of a suitable substrate for applying the secondary coating. The results. From the simulating body fluid (SBF) test, it has been shown to increase the amount of apatite and increase bioactivity. According to these results, it can be concluded that the application of anodizing on AZ31 alloy can lead to the improvement of the behavior of this alloy as medical implants.

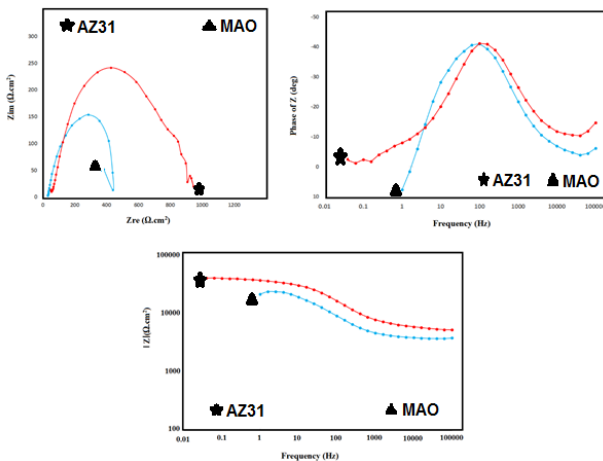


Figure 2. The results of the electrochemical impedance test a) Phase b) Nyquist c) Bad.



بهبود سطح آلیاژ منیزیم AZ31 با غشاء نانو کامپوزیت (پلیمر - سرامیک) در مهندسی بافت*

مقاله پژوهشی

فرزاد سلیمانی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2023.79359.1083

چکیده هدف اصلی از تحقیق حاضر اعمال پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه بر روی آلیاژ AZ31 به منظور بهبود مقاومت به خوردگی، زیست فعالی و زیست سازگاری این آلیاژ است. پس از اصلاح سازی سطح آلیاژ AZ31 با استفاده از روش اکسیداسیون میکرو جرقه در ولتاژ 45-60V و زمان ۶۰-۳۰ دقیقه در محلول SBF نمونه ها مورد آزمایش قرار گرفت. اعمال ولتاژ و زمان های مختلف، منجر به ایجاد لایه ای مناسب بر روی سطح منیزیم شد. نتایج حاصل از تست امپدانس الکتروشیمیایی نشان دهنده بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژ AZ31 آندایز شده است. به منظور بررسی نمونه ها از تست های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فرو سرخ (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تحلیل عنصری با تکنیک انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. اعمال پوشش آندایز (MAO) منجر به آب دوست شدن سطح آلیاژ AZ31 شد و در نتیجه میزان جذب آب در سطح نسبت به آلیاژ AZ31 افزایش یافت (درصد جذب آب از ۱/۷ درصد به ۳/۵ درصد افزایش یافت) با توجه به نتایج اعمال پوشش آندایز AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از ۷۹ درجه به ۲۸ درجه میشود. با توجه به این که زاویه ترشوندگی بین ۹۰ تا ۰ درجه بوده است تمامی سطوح آب دوست می باشند. اعمال عملیات اکسیداسیون میکرو جرقه بر سطح نمونه AZ31 منجر به ایجاد یک لایه متخلخل و ناهموار بر روی سطح شده و در نتیجه منجر به ایجاد بستری مناسب جهت اعمال پوشش ثانویه میشود. به منظور ارزیابی توانایی تشکیل آباتیت روی نمونه ها، از آزمون مایع شبیه ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج نشان می دهد که تشکیل لایه آباتیت روی سطح نمونه ها می تواند به عنوان معیاری از زیست فعالی در نظر گرفته شود. اعمال پوشش بالاترین قابلیت تشکیل آباتیت و رهایش کنترل شده یون و کمترین سرعت خوردگی را از خود نشان داد به گونه ای که می تواند انتخاب مناسبی برای ایمپلنت های استخوانی باشد.

واژه های کلیدی آندایز، پوشش، آلیاژ منیزیم، استخوان، امپدانس الکتروشیمیایی.

Improvement the Surface of AZ31 Alloy for Using in Tissue Engineering Application

Farzad Soleimani

Abstract The main purpose of this research is to apply micro spark oxidation coating on AZ31 alloy in order to improve the corrosion resistance, bioactivity and biocompatibility of this alloy. After modifying the surface of AZ31 alloy using micro spark oxidation method at 60-45V voltage and 30-60 minutes in SBF solution, the samples was tested. Applying different voltages and times led to the creation of a suitable layer on the magnesium surface. The results of the electrochemical impedance test show the improvement of the corrosion resistance of the anodized AZ31 alloy. In order to examine the samples, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and elemental analysis with X-ray energy dispersive analysis (EDS) were used. The application of anodizing coating (MAO) led to the hydrophilicity of the surface of the AZ31 alloy, and as a result, the amount of water absorption on the surface increased compared to the AZ31 alloy (the percentage of water absorption increased from 1.7% to 3.5%) according to the results of applying the anodizing coating of AZ31 It leads to a decrease in the wetting angle from 79 degrees to 28 degrees. Considering that the wetting angle was between 0 and 90 degrees, all the surfaces are hydrophilic, applying the micro spark oxidation treatment on the surface of the AZ31 sample leads to the creation of a porous and uneven layer on the surface and in The result leads to the creation of a suitable substrate for the application of secondary coating. In order to evaluate the ability of apatite formation on the samples, simulating body fluid (SBF) test was used. The results show that the formation of apatite layer on the surface of the samples can be considered as a measure of bioactivity. The application of the coating showed the highest ability to form apatite, the controlled release of ions and the lowest corrosion rate, so that it can It is a good choice for bone implants.

Keywords Anodizing, Coating, Magnesium Alloy, Bone, Electrochemical Impedance.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۸/۴ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۹/۱۳ می باشد.

Email: f.soleymani52@pnu.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، دانشگاه پیام نور.

مقدمه

در قرن ۱۹ میلادی همزمان با انقلاب صنعتی، استفاده از فلزات به عنوان مواد کاشتنی در بدن توسعه یافت [1,2]. اولین استفاده از کاشتنی‌های فلزی در بدن برای بازسازی استخوان‌های شکسته شده، گزارش شده است. کاشتنی‌های فلزی در جراحی-های ارتوپدی به دو شکل موقتی و دائمی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه فلزات کاربردهای گسترده‌تری در جراحی‌های ارتوپدی و دندان‌اندکی دارند. تنها تعداد اندکی از آن‌ها زیست سازگار بوده و به عنوان کاشتنی مورد استفاده قرار می‌گیرند [3,4]. از میان این فلزات منیزیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی نزدیک به استخوان، آذاسازی یون منیزیم در داخل استخوان و قابلیت زیست تخریب پذیری آن در محیط شبیه سازی شده بدن، به طور گسترده به عنوان ایمپلنت‌های موقت در کاربردهای پزشکی و ارتوپدی مورد توجه قرار گرفته است. اولین استفاده کلینیکی از منیزیم به عنوان ایمپلنت ارتوپدی به بیش از ۱۰۰ سال پیش بر می‌گردد [5,6]. در سال ۱۹۰۰، پایر (payer) برای اولین بار استفاده از ورق‌های منیزیمی در کاربرد های ارتوپدی را معرفی کرد. در سال ۱۹۰۶، لامبوت (lambotte) تلاش‌هایی برای ترمیم شکستگی استخوان در انسان با استفاده از ورق‌های منیزیمی و پیچ‌های آهنی انجام داد. متأسفانه با به کار گیری منیزیم و آهن با هم، باعث خوردگی بسیار سریع منیزیم به دلیل واکنش‌های الکتروشیمیایی و عدم پایداری کافی ایمپلنت‌های منیزیمی شد [7,8]. وربروگ (verbrugge) از پیچ و پلاک منیزیمی برای درمان یک شکستگی در شانه یک کودک استفاده کردند و سه هفته بعد مشاهده نمودند که ایمپلنت‌های منیزیمی به صورت کامل تجزیه شده و هیچ خط شکستی هم قابل مشاهده نبود. در سال ۱۹۴۸، ترویتسکی (troitskii) و همکارانش از آلیاژهای منیزیم-کادمیوم برای بهبود ۳۴ نفر استفاده کردند [9,10]. نتایج نشان می‌داد که با تجزیه و تخریب آلیاژ منیزیم، بافت استخوان به صورت موفقیت آمیزی شکل گرفت. آن‌ها دلیل این امر را تولید یون-های OH- در اثر تجزیه کاشتنی منیزیمی در داخل بدن و در نتیجه افزایش pH محیط در اطراف کاشتنی می‌دانستند. ترویتسکی و همکارانش بیان کردند که آزاد شدن منیزیم در اطراف بافت ملتهب می‌تواند باعث خنثی شدن محیط اسیدی اطراف بافت شود و به بهبود بهتر و سریعتر بیمار کمک کند [10].

اگر چه آلیاژ های منیزیم می پتانسیل بسیار بالایی را در جراحی و عفونت‌های مربوط به اسکلت استخوانی از خود

نشان دادند، اما تلاش‌های بسیار زیادی برای اصلاح سازی آلیاژهای منیزیم به منظور کاربرد گسترده کلینیکی به دلیل خواص خوردگی ضعیف آن‌ها در حال انجام است [3,4].

نرخ تخریب بالای منیزیم و آلیاژهای منیزیم در محیط فیزیولوژیکی بدن، منجر به کاهش استحکام مکانیکی ایمپلنت قبل از درمان کامل بافت استخوان می‌شود [5]. دو مکانیزم کلی برای کاهش نرخ تخریب منیزیم و آلیاژهای آن وجود دارد که مکانیزم اول، شامل آلیاژ کردن آن با عناصر زیست سازگار به منظور کاهش نرخ خوردگی منیزیم است و مکانیزم دوم شامل اصلاح سازی سطح ایمپلنت به منظور فراهم آوردن یک لایه محافظ بین ایمپلنت و محیط فیزیولوژیکی بدن است [11,12].

بنابراین هدف از انجام این تحقیق بهبود رفتار زیست فعالی آلیاژ AZ31 از طریق اعمال پوشش میکروجرقه است. در این تحقیق به منظور بررسی قابلیت تشکیل آپاتیت بر روی نمونه و تغییرات وزنی بعد از اعمال پوشش میکروجرقه، نمونه در محلول شبیه ساز بدن و محلول بافر فسفات قرار داده شد و مورد ارزیابی قرار گرفت. ایجاد پوشش چند لایه که با اهداف چندگانه مانند افزایش مقاومت خوردگی و زیست سازگاری همچنین ایجاد پوشش واسطه به منظور چسبندگی پوشش به سطح زیرلایه می‌باشد.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی آلیاژ منیزیم

در این پژوهش، از آلیاژ منیزیم تجاری AZ31، به عنوان زیرلایه استفاده شد به همین منظور نمونه‌هایی به ابعاد 2x2 سانتی متر به ضخامت ۵ میلی‌متر از ورق AZ31 با استفاده از وایرکات تهیه شد. سطح نمونه‌ها توسط سنباده های ۳۲۰-۸۰۰-۱۰۰۰ و ۲۴۰۰ زنی شد. سپس به منظور رفع آلودگی و چربی زدایی از سطح زیر لایه‌ها، نمونه‌ها در محیط استون به مدت ۱۵ دقیقه در حمام آلتراسونیک قرار داده شدند. در نهایت زیرلایه‌ها در دمای محیط خشک و آماده پوشش دهی شدند (جدول ۱).

جدول ۱ ترکیب شیمیایی آلیاژ منیزیم AZ31

Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	AZ31
Bal	3.05	0.82	0.4	0.02	0.003	WP

(Scanning Electron Microscope) به منظور بررسی زیست فعالی نمونه های ساخته شده، انجام شد. (جدول ۲) [13] به منظور بررسی خواص زیست فعالی نمونه های ساخته شده و بررسی پیوند های موجود و تشخیص حضور لایه آباتیت در پوشش از روش های طیف سنجی فرو سرخ با تبدیل فوریه (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (FTIR)، در محدوده $400^{-1} - 2400\text{cm}^{-1}$ و با نرخ روبش 2cm^{-1} انجام شد. همچنین به منظور بررسی مورفولوژی سطحی و ترکیب شیمیایی نمونه ها قبل و بعد از آزمون خوردگی در زمان های مختلف از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips, XL30) با ولتاژ 30Kv و تحلیلگر عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس (PhilipsXL30 EDS Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) استفاده شد.

جدول ۲ مقایسه ترکیب شیمیایی مایع SBF با پلاسمای خون [7]

یون	غلظت یون در محلول SBF (Mm)	غلظت در پلاسمای خون (Mm)
Na^+	142	142
K^+	5	4
Mg^{2+}	1.5	1.5
Ca^{2+}	2.5	2.5
Cl^-	147.8	103
HCO_3^-	4.2	27
HPO_4^-	1	1
SO_4^{2-}	0.5	0.5
Ph	7.4	7.4

بررسی رفتار آبدوستی و آبگریزی پوشش MAO

به منظور بررسی تاثیر افزودن نانوذره بغدادیت بر رفتار آبدوستی و یا آبگریزی پوشش پلیمری اعمالی بر روی منیزیم AZ31 از آزمون ترشوندگی به کمک استاندارد ASTM D5964 با استفاده از دستگاه زاویه یاب از قطره ای با حجم ۲ میکرولیتر استفاده شد که توسط یک نازل مدل JV62782 روی سطح نمونه ها گذاشته می شد. متداول ترین روش برای اندازه گیری زاویه تماس روش قطره بی پایه است. برای اندازه گیری زاویه تماس با ایرناتس، ماس قطره آب با سطح (2 μl of DI water, CA - 500 A, Iran) استفاده

اعمال لایه اکسیدی با استفاده از روش اکسیداسیون

میکرو جرقه (MAO)

(Micro-arc Oxidation Coating)

به منظور انجام فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه از الکترولیت با ترکیب سیلیکاتی با پیش ساز فلئوئور استفاده شده است [13] به این منظور محلول حاوی 50 گرم در لیتر هیدروکسید سدیم (NaOH)، 50 گرم در لیتر سیلیکات سدیم (Na_2SiO_3) در آب دوبار تقطیر، تهیه شد. پس از تهیه ی محلول یک نواخت، فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه 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 316 L در نقش کاتد انتخاب شد. فاصله تیغه ها از هم دو سانتی متر انتخاب شد. فرایند اکسیداسیون میکرو جرقه تحت ولتاژهای ۴۵ و ۳۰ ولت و در مدت زمان های ۴۵ و ۶۰ دقیقه انجام شد. انتخاب ولتاژ و زمان بر مبنای انجام تحقیقات و آزمون های سعی و خطا انتخاب شد.

انجام آزمون خوردگی

به منظور بررسی رفتار خوردگی تمامی نمونه ها از آزمون اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF, pH=7.4) با استفاده از دستگاه پتانسیواستات با مدل PARATAT 2273 استفاده شد. به این منظور از یک سلول الکتروشیمیایی حاوی سه الکترود که نمونه ها در موقعیت الکترود کاری، الکترود پلاتین در موقعیت الکترود شمارنده و الکترود زقره-کلرید زقره اشباع شده در موقعیت الکترود مرجع قرار گرفته اند. تمامی آزمون های خوردگی پس از رسیدن به حالت پایا پس از ۶۰ دقیقه انجام شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیکی در سرعت روبش یک میلی ولت بر ثانیه انجام شد و محدوده فرکانس برای آزمون EIS بین ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰۰ میلی هرتز انتخاب شد. منحنی های حاصل از امپدانس الکتروشیمیایی نیز رسم شدند. به منظور بررسی سطح نمونه قبل و بعد از آزمون خوردگی از آزمون های پراش پرتو ایکس، آنالیز عنصری و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد.

بررسی رفتار زیست فعالی و زیست تخریب پذیری

نمونه ها

آزمون غوطه وری در مایع شبیه سازی شده در بدن (SBF)

است. حضور این لایه متخلخل و ناهموار بر روی سطح علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی زیرلایه AZ31 به دلیل لایه اکسیدی ایجاد شده منجر به بهبود چسبندگی پوشش پلیمری به زیرلایه می‌شود [13].

بر طبق نمودارهای ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی که به ترتیب در شکل (۲-الف-ج) نشان داده شده است، اعمال پوشش اکسیداسیون میکروجرقه (MAO) بر روی زیرلایه AZ31، تغییرات چشمگیری در مقاومت به خوردگی این آلیاژ ایجاد کرده است. نمودار نایکوئیست مربوط به نمونه AZ31 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 AZ31 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 AZ31 نشان از رفتار ضعیف لایه اکسیدی ایجاد شده بر سطح دارد که منجر به ایجاد خوردگی موضعی در سطح آلیاژ می‌شود. بر اساس نتایج امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه پوشش‌دار (شکل ۲)، رفتار مقاومت به خوردگی بهتر نمونه MAO نسبت به نمونه AZ31 (قطر حلقه ظرفیت بزرگتر) نشان می‌دهد. منحنی بد (Bode) و فاز (Phase) نمونه پوشش‌دار و بدون پوشش در شکل (۲-الف و ج) نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود امپدانس برای نمونه بدون پوشش و با پوشش MAO در ناحیه با فرکانس پایین به ترتیب از 1980 به 4650 افزایش یافته است. 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.

پزو (Pozzo) و همکارانش [16] به منظور کنترل خوردگی آلیاژ منیزیم AZ31، کیتوسان را با گنپین (genipin) کراس لینک کردند و روی سطح آن پوشش دادند. نقش کیتوسان در کاهش نرخ خوردگی زیرلایه AZ31 به کمک پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف سنتزی 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

شد این دستگاه حاوی یک بخش تصویر برداری از قطره است که سطح تماس قطره ی ب با سطح نمونه پس از ده ثانیه عکس برداری می‌کند این تست در تکرار های سه تایی انجام شد و نتایج مربوطه به صورت مقادیر میانگین گزارش شدند. سپس با استفاده از نرم افزار image J متوسط زاویه تر شوندگی گزارش شد.

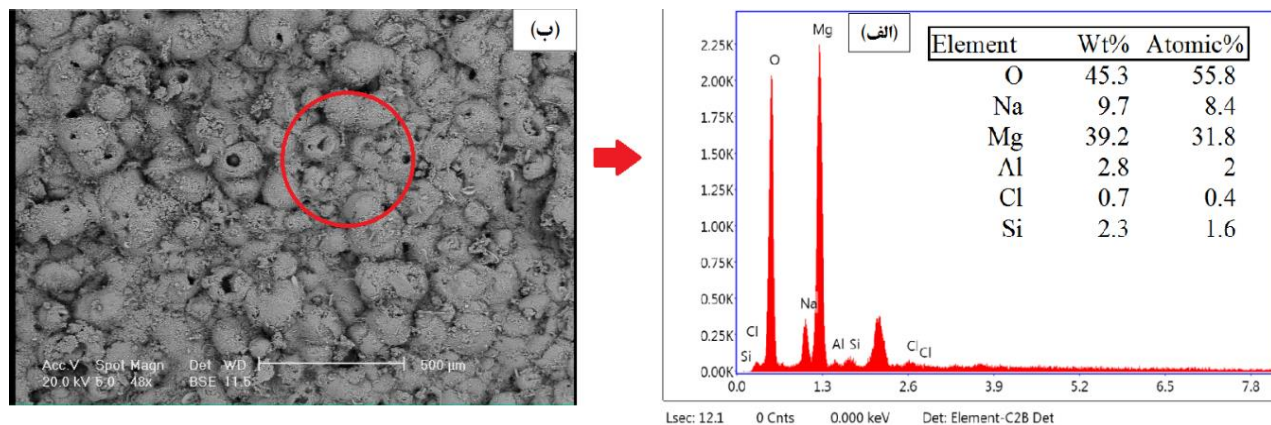
نتایج و بحث

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به سطح نمونه در اثر اعمال فرایند اکسیداسیون میکروجرقه در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. همانطور که از این شکل که 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 [14]. 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 AZ31 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 همانطور که دیده می‌شود در تصاویر، پر از تخلخل و ترک بوده که منحصر 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 منجر به خوردگی زیرلایه شود [14,15].

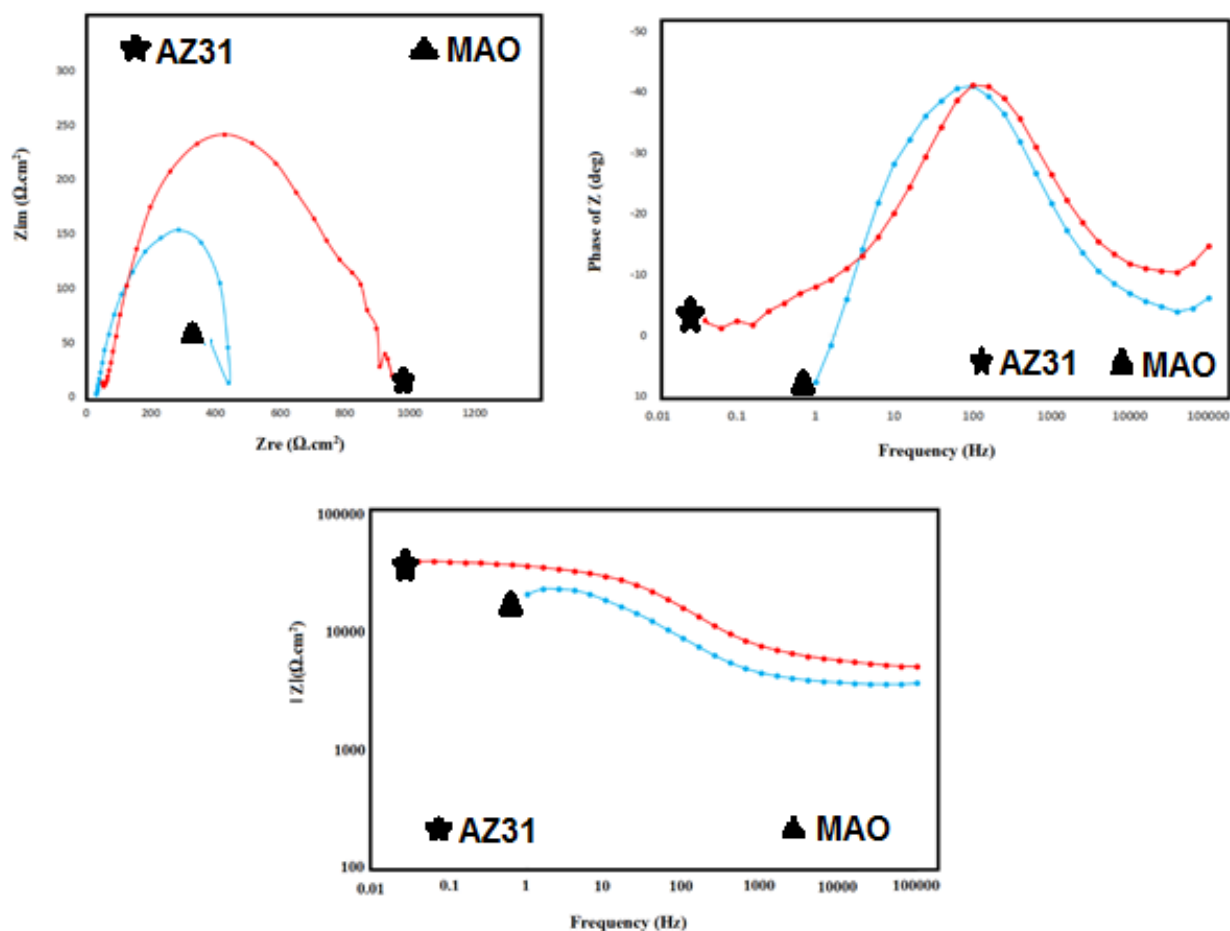
بنابراین با مشاهده تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه آندایز شده در شکل (۱-الف) می‌توان یک لایه اکسیدی و ذرات پراکنده شده فورسترت بر این سطح مشاهده می‌شود. یکی از مهمترین نکات کلیدی در مورد پوشش‌های اعمالی روی کاشتنی‌های فلزی آن است که بافت بتواند به داخل پوشش نفوذ کند و پیوند مناسبی بین کاشتنی و بافت حاصل شود. نتایج حاصل از EDS از سطح نمونه آندایز شده (شکل ۱-ب) حضور عناصر Si، O و Mg را تایید می‌کند که نشان‌دهنده حضور MgO و فورسترت بر روی سطح نمونه

نمونه پوشش داده با کیتوسان (AZ31G6) دارای بالاترین مقاومت در برابر خوردگی می‌باشد و سینتیک خوردگی را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود داده است.

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



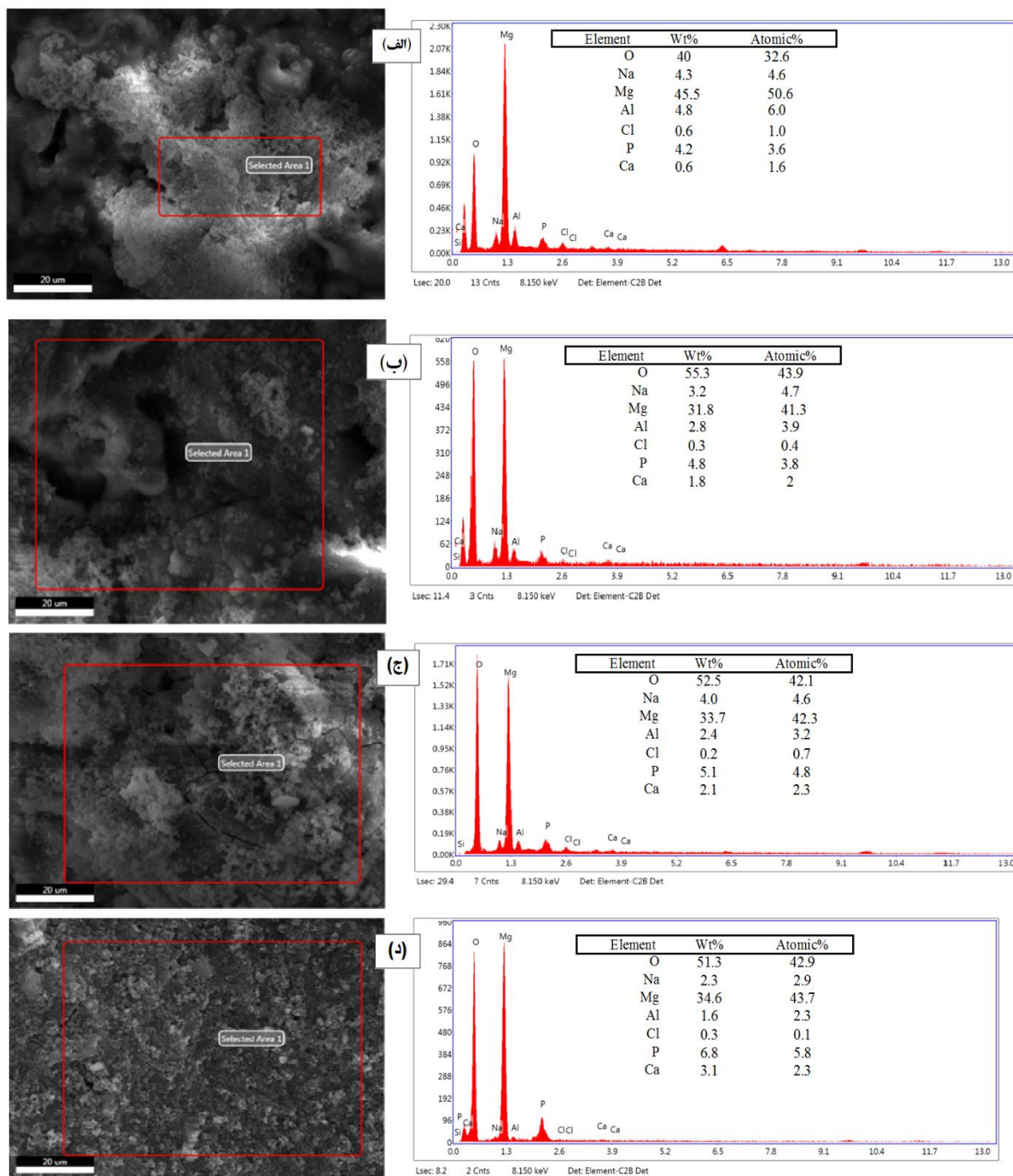
شکل ۱ (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه MAO. (ب) آنالیز عنصری از سطح نمونه MAO



شکل ۲ نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی: (الف) فاز، (ب) نایکوئیست، (ج) بد

شکل (۳) تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی با پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO) بعد از ۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ روز غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود، یک لایه رسوبی بر روی نمونه‌ها دیده می‌شود که انتظار می‌رود همان آپاتیت شبه استخوانی باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان غوطه‌وری در محلول SBF میزان رسوبات تشکیل شده بر روی

سطح افزایش یافته است. همانطور که انتظار می‌رفت با اعمال پوشش MAO بر روی سطح نمونه AZ31 میزان مقاومت به خوردگی افزایش یافته است و از میزان خوردگی حفره‌ای کاسته شده است. اما همچنان حضور ترک و حفره در سطح دیده می‌شود به علاوه حضور مورفولوژی متخلخل بر روی سطح منجر به نفوذ الکترولیت به داخل حفرات و رسیدن به لایه AZ31 شده و در نتیجه خوردگی اتفاق می‌افتد.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نتایج آنالیز عنصری نمونه MAO پس از (الف) ۷، (ب) ۱۴، (ج) ۲۱ و (د) ۲۸ روز

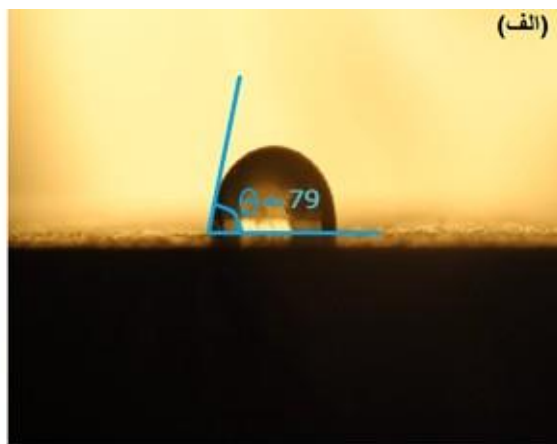
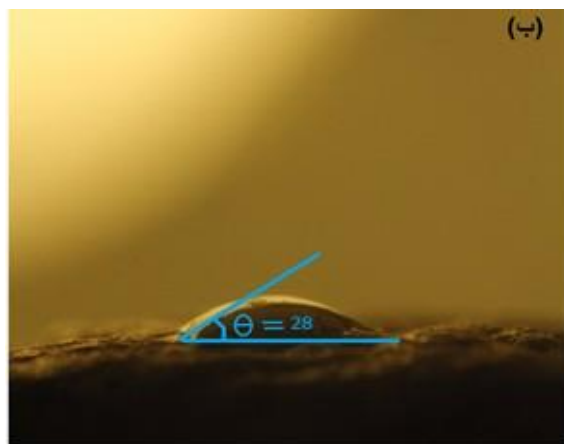
مشابه که توسط محققان انجام شده است [14,15] به این مهم اشاره شده است که تشکیل ترکیبات کلسیم-فسفاتی بر روی سطح کاشتنی منیزیمی تا حد زیادی قادر به کاهش میزان تخریب پذیری آن بوده است. زیرا که این ترکیبات در محیط حاوی یون کلر بسیار مقاوم و پایدار بوده و مانند لایه هیدرواکسید منیزیم به راحتی تخریب نمی‌شود. 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.

تر شونددگی سطح یک عامل کلیدی و تاثیر گذار بر عملکرد خوردگی و زیست فعالی بیومواد است [12] به منظور بررسی آبرگیز و یا آبدوست بودن پوشش حاصل بر روی آلیاژ AZ31 اندازه گیری شده از آزمون زاویه تماس استفاده شد. نمونه های پوشش داده شده MAO و بدون پوشش AZ31 با استفاده از اندازه گیری زاویه تماس آب مشخص شده است. با کاهش زاویه تماس آب با سطح، تر شونددگی سطح افزایش میابد [16] بنابراین مطابق با شکل (۴) نمونه های پوشش داده شده در مقایسه با آلیاژ منیزیم بدون پوشش، افزایش تر شونددگی سطح را نشان می دهد. افزایش زبری سطح می تواند تر شونددگی سطح را به دلیل افزایش محل های تماس بین آب تا سطح را بهبود بخشد (شکل ۴ و جدول ۳) که اعمال پوشش MAO بر روی AZ31 منجر به کاهش زاویه تر شونددگی از 79 درجه به 28 درجه می شود. با توجه به آنکه اگر زاویه در گستره صفر تا 90 درجه تغییر کند سطح مورد نظر آبدوست خواهد بود میتوان نتیجه گرفت که نمونه ها دارای سطحی آبدوست است.

نتایج آنالیز عنصری بر روی نمونه MAO در زمان های مختلف غوطه وری که در شکل (۳) نشان داده شده است گواه آن است که مقدار کمی ترکیبات کلسیم-فسفاتی بر روی سطح نمونه تشکیل شده است. حضور مقادیر بالای منیزیم و اکسیژن بر روی سطح که با افزایش زمان غوطه وری نیز افزایش یافته است گواه حضور محصولات خوردگی، اکسید منیزیم (منیزیم هیدروکسید) در کنار ترکیبات کلسیم-فسفاتی است.

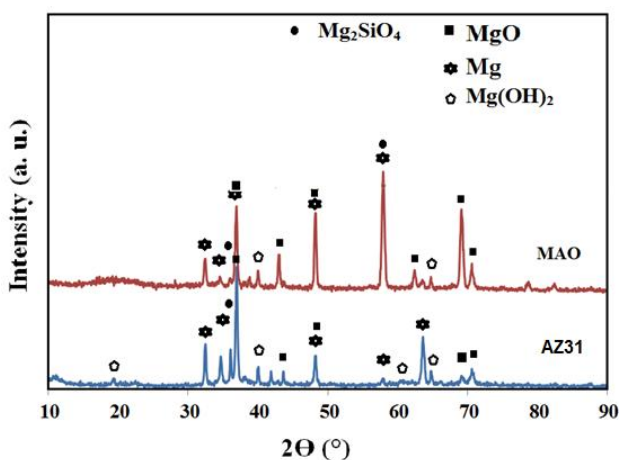
همانطور که در منابع مختلف نیز اشاره شده است حضور یون کلر در محلول شبیه سازی بدن می تواند لایه اکسیدی و هیدروکسیدی بر روی سطح AZ31 آندایز شده را تخریب کرده و منجر به ایجاد حفرات در سطح شود و در نتیجه منجر به خوردگی زیرلایه شود. در اثر این عملکرد یون کلر میزان مقاومت به تخریب پذیری آلیاژ پایه منیزیمی در محیط SBF کاهش یافته و در نتیجه مقاومت کل ایمپلنت را کاهش می دهد [16]. بنابراین اگر این کاشتنی با این شرایط در محیط فیزیولوژیک بدن استفاده شود منجر به مرگ بافت در اطراف ایمپلنت می شود که صرفا می تواند به دلیل میزان رهائش بالای یون منیزیم و ترکیبات هیدروکسید منیزیم در بدن باشد. همانطور که قبلا نیز اشاره شد ترکیبات هیدروکسید منیزیم ایجاد شده ناشی از خوردگی زیرلایه نیز پایدار نبوده و در حضور کلر تجزیه شده و در نتیجه نمی تواند به عنوان لایه محافظ عمل کند [14].

بنابراین همانطور که قبلا نیز اشاره شده است اعمال پوشش پلیمری به همراه ذرات تقویت کننده که قابلیت تشکیل ترکیبات کلسیم-فسفاتی بر روی سطح را افزایش دهد راه کاری جهت مقابله با کنترل میزان تخریب پذیری خواهد بود. در کارهای



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری مربوط به آزمون تعیین زاویه تماس سطحی در نمونه های (الف) AZ31، (ب) با پوشش (MAO)

AZ31 بوده است. در تحقیقی که توسط تیانگورا و همکاران [17] بر روی پوشش‌دهی آلیاژ AZ31 با ژلاتین انجام شده است، نشان داده شده است که اعمال پوشش پلیمری ژلاتین بر روی این آلیاژ تا حد زیادی میزان محصول خوردگی (منیزیم هیدروکسید) را کاهش داده است. البته باید توجه کرد که در این کار تحقیقاتی اعمال پوشش MAO منجر به تغییر نوع محصولات خوردگی از منیزیم هیدروکسید ناپایدار در محیط حاوی یون کلر به ترکیبات پایدار کلسیم فسفات در این محیط شده است که خود می‌تواند در کاهش سرعت خوردگی سهمیم باشد.



شکل ۵ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس پس از آزمون خوردگی برای نمونه‌های AZ31 و با پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه (MAO)

به منظور بررسی گروه‌های عاملی رسوب ایجاد شده بر روی نمونه AZ31 از آزمون طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوری در زمان‌های مختلف غوطه‌وری در SBF استفاده شد. شکل (۶) حاصل از آزمون طیف سنجی فرسوخ با تبدیل فوری مربوط به نمونه انداز در دو زمان ۷ و ۲۸ روز غوطه‌وری را نشان می‌دهد. الگوی مربوط به بعد از غوطه‌وری در SBF به مدت ۷ روز پیوندهای به وجود آمده ناشی از آپاتیت را نشان می‌دهد. همانطور که در تصویر دیده می‌شود پیک‌های مشاهده شده در 1621 و 501 cm^{-1} متعلق به گروه هیدروکسیل فسفات در بازه $400-600$ ، $900-1100$ cm^{-1} نمایان شده است که گواهِ رسوبات آپاتیت بر روی نمونه است. همچنین پیک مربوط به حضور کربنات در ساختار آپاتیت در 1420 cm^{-1} مشاهده شد [17].

جدول ۳ نشان دهنده زاویه تماس قطره با سطح نمونه

نمونه	زاویه تماس ($^{\circ}$)
AZ31	$79 \pm 1/2$
MAO	$28 \pm 1/7$

نتایج حاصل از میزان جذب آب برای نمونه‌های مختلف در جدول (۴) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه AZ31 که بالاترین زاویه ترشوندگی را از بین نمونه‌ها به خود اختصاص داده است کمترین میزان جذب آب را داشته است. اعمال پوشش اکسیداسیون میکروجرقه میزان جذب آب را افزایش داده و دلیل آن منحصراً به مورفولوژی متخلخل آن بر می‌گردد که آب به تخلخل‌ها نفوذ کرده و در نتیجه جذب نمونه می‌شود. ضمن آنکه اعمال پوشش MAO بر روی سطح زاویه ترشوندگی را به ۲۸ درجه کاهش داده است و این به آن معنا است که سطح به سمت آبدوستی رفته در نتیجه آب جذبی به سطح بیشتر خواهد بود.

جدول ۴ درصد جذب آب

نمونه	درصد جذب آب
AZ31	$1/35 \pm 0/24$
MAO	$4/5 \pm 0/08$

شکل (۵) نتایج آزمون پراش پرتو ایکس پس از آزمون خوردگی برای نمونه‌های AZ31 و نمونه با پوشش اکسیداسیون میکروجرقه (MAO) نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه AZ31 پس از خوردگی در تطابق خوبی با کارت-های استاندارد منیزیم هیدروکسید (-01-082 JCPDS No. 2455)، منیزیم اکسید و منیزیم است. نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو ایکس برای نمونه MAO در تطابق کامل با نتایج حاصل از آنالیز عنصری و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مبنی بر کاهش محصولات خوردگی است. همانطور که مشاهده می‌شود میزان شدت پیک‌های اصلی مربوط به فاز منیزیم هیدروکسید کاهش یافته و حتی تعدادی از این پیک‌ها (پیک‌ها در زوایای ۱۹ و ۶۱ درجه) دیگر قابل مشاهده نیست. این گواهی دیگر بر کاهش شدت خوردگی و در نتیجه کاهش میزان محصولات خوردگی است.

نتایج حاصل در تطابق با کار دیگر پژوهشگران بر روی آلیاژ

بر روی سطح شده و در نتیجه منجر به ایجاد بستری مناسب جهت اعمال پوشش ثانویه میشود. بمنظور ارزیابی توانایی تشکیل آپاتیت روی نمونه‌ها، از آزمون مایع شبیه‌ساز بدن (SBF) استفاده شد. نتایج حاصل نشان دهنده افزایش مقدار آپاتیت بر روی سطح و در واقع افزایش زیست فعالی بوده است. با توجه به این نتایج می توان نتیجه گرفت که اعمال آندایزینگ بر روی آلیاژ AZ31 می‌تواند منجر به بهبود رفتار این آلیاژ به عنوان کاشتنی‌های پزشکی شود.

لغت نامه

Micro-arc Oxidation Coating(MAO)

پوشش اکسیداسیون میکروجرقه

Scanning Electron Microscope(SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

تبدیل فوریه طیف سنجی مادون قرمز

Energy-Dispersive X-ray spectroscopy

طیف سنجی اشعه ایکس پراکنده انرژی

Phase

فاز

Biocompatibility

زیست سازگاری

Stress Shielding

سپر تنش

Biodegradable

مواد زیست تخریب پذیر

Toxic

سمی

X-ray diffraction(XRD)

پراش پرتوایکس

Simulated Body Fluid(SBF) محلول شبیه سازی شده بدن

Transmission Electron Microscope(TEM)

میکروسکوپ الکترونی عبوری

Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)

طیف سنجی فروسرخ با تبدیل فوریه

Phosphate Buffered Saline (PBS)

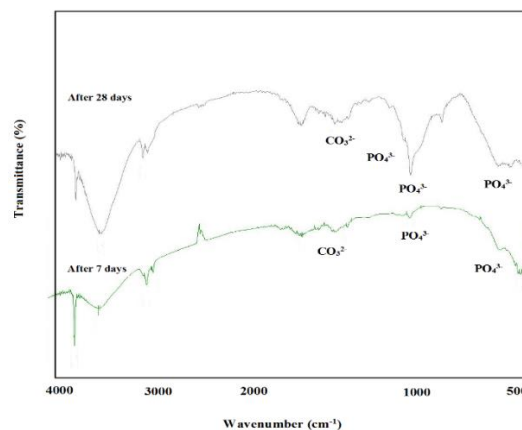
محلول بافر فسفات

Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

آنالیز عنصری با تفکیک انرژی پرتو ایکس

تقدیر و تشکر

با توجه به طیف FTIR مربوط به ۲۸ روز غوطه‌وری، پیک‌های کششی دو قلوبی مربوط به گروه فسفاتی در cm^{-1} ۱۰۸۳ و ۱۰۶۱ دیده می‌شود. در واقع در تمامی نمونه‌ها پیک‌های مربوط به گروه فسفاتی پس از ۷ روز غوطه‌وری هیچ-گونه دو قلوبی بودن را از خود نشان نداده اند که دلیل این امر آمورف بودن ترکیب کلسیم فسفاتی ایجاد شده بر روی سطح است. اما با افزایش زمان غوطه‌وری تا ۲۸ روز این ترکیبیات کریستاله شده و پیک‌های دو قلوبی فسفاتی در بازه ۱۰۰۰ پدیدار شده اند [17].



شکل ۶ الگوی حاصل از طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه مربوط به نمونه‌های MAO پس از ۷ و ۲۸ روز غوطه‌وری

نتیجه گیری

در این تحقیق پوشش اکسیداسیون میکرو جرقه بر روی آلیاژ AZ31 با موفقیت اعمال شد. اعمال ولتاژ و زمان‌های مختلف، منجر به ایجاد لایه‌ای مناسب بر روی سطح آلیاژ منیزیم شد. نتایج حاصل از تست خوردگی (امپدانس الکتروشیمیایی) پس از یک ساعت نشان‌دهنده کاهش تمایل آلیاژ انداز شده به خوردگی حفره‌ای بوده است. اعمال پوشش آندایز (MAO) منجر به آب دوست شدن سطح آلیاژ AZ31 شد و در نتیجه میزان جذب آب در سطح نسبت به آلیاژ AZ31 افزایش یافت (درصد جذب آب از ۱/۷ درصد به ۳/۵ درصد افزایش یافت) با توجه به نتایج اعمال پوشش آندایز AZ31 منجر به کاهش زاویه ترشوندگی از ۷۹ درجه به ۲۸ درجه می‌شود. با توجه به این که زاویه ترشوندگی بین ۰ تا ۹۰ درجه بوده است تمامی سطوح آب دوست می‌باشند اعمال عملیات اکسیداسیون میکرو جرقه بر سطح نمونه AZ31 منجر به ایجاد یک لایه متخلخل و ناهموار

مراجع

- [1] Ghorbanian, L., Emadi, R., Razavi, S. M., Shin, H., Teimouri, A., "Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillaofacial bone regeneration", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 58, pp. 275-280, 2013.
- [2] 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., "Nanobiomaterials application in orthopedics", *Journal of Orthopedic Research*, Vol. 25, pp. 11-22, 2006.
- [3] Katti K. S., "Biomaterials in total joint replacement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 39, pp. 133-142, 2004.
- [4] Saini, M., Singh, Y., Arora, P., Arora, V., and Jain, K., "Implant biomaterials: comprehensive review", *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, Vol. 3, pp. 52, 2015.
- [5] Zomorodian, A., Garcia, M. P., Moura e Silva, T., Fernandes, J., Fernandes, M. H., Montemor, M. F., "Corrosion resistance of a composite polymeric coating applied on biodegradable AZ31 magnesium alloy", *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, pp. 8660-8670, 2013.
- [6] Bian, D., Zhou, W., Deng, J., Liu, Y., Li, W., Chu, X., "Development of magnesium-based biodegradable metals with dietary trace element germanium as orthopaedic implant applications", *Acta biomaterialia*, Vol. 64, pp. 421-436, 2017.
- [7] Chen, Y., Xu, Z., Smith, C., and Sankar, J., "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants", *Acta biomaterialia*, Vol. 10, pp. 4561-4573, 2014.
- [8] Najeeb, S., Khurshid, Z., Matinlinna, J. P., Siddiqui, F., Nassani, M. Z., and Baroudi, K., "Nanomodified peek dental implants: Bioactive composites and surface modification—A review", *International journal of dentistry*, Vol. 2015, 2015.
- [9] Surmenev, R. A., Surmeneva, M. A. and Ivanova, A. A., "Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis—A review", *Acta biomaterialia*, Vol. 10, pp. 557-579, 2014.
- [10] 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.
- [11] Arifvianto, B., Zhou, J., "Fabrication of metallic biomedical scaffolds with the space holder method: a review", *Materials*, Vol. 7, pp. 3588-3622, 2014.
- [12] Razavi, M., Fathi, M.H., Savabi, O., Vashae, D., Tayebi, L., "In vitro study of nanostructured diopside coating on Mg alloy orthopedic implants", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 41, pp. 168-177, 2014.
- [13] Gu, X. N., Zheng, W., Cheng, Y., Zheng, Y.F., "A study on alkaline heat treated Mg-Ca alloy for the control of the biocorrosion rate", *Acta Biomaterialia*, Vol. 5, pp. 2790-2799, 2009.
- [14] Wu, C., Wen, Z., Dai, C., Lu, Y. and Yang, F., "Fabrication of calcium phosphate/chitosan coatings on AZ91D magnesium alloy with a novel method", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, pp. 3336-3347, 2010.

- [15] Pozzo, L. d. Y., da Conceição, T. F., Spinelli, A., Scharnagl, N. and Pires, A. T., "Chitosan coatings crosslinked with genipin for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy sheets", *Carbohydrate polymers*, Vol. 181, pp. 71-77, 2018.
- [16] Tiyyagura, H., Fuchs-Godec, R., Gorgieva, S., "Biomimetic gelatine coating for less-corrosive and surface bioactive Mg-9Al-1Zn alloys", *Journal of material research*, Vol. 33, pp. 1449-1462, 2018.
- [17] Chen, Q. Z., Thompson, I. D., Boccaccini, A. R., "45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 2414-2425, 2006.

