

تأثير المعاملات الحرارية المختلفة على السلوك التآكلي للهيدروكسي أبتايت المطلي على سبيكة Ti-6Al-4V بطريقة الترسيب بهجرة الدقائق المشحونة وطريقة التغطية

عقيل فليح حسن
عبد الحسين خضير لطيف
محمد خماس خلف
دائرة بحوث المواد / وزارة العلوم والتكنولوجيا

استلم في: 22/ايار/2016, قبل في: 30/تشرين الثاني/2016

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة المعاملات الحرارية باستعمال الليزر، بلازما التفريغ التوهجي و الفرن الحراري الأنبوبي على سبيكة Ti-6Al-4V المطلية بالهيدروكسي أبتايت بطريقتي التغطية والترسيب بهجرة الدقائق المشحونة. إذ تم طلاء مجموعة من العينات باستعمال طريقة التغطية و طلاء مجموعة أخرى من العينات باستعمال طريقة الترسيب بهجرة الدقائق المشحونة، ومن ثم تمت المعاملة الحرارية الأولى باستخدام الليزر النبضي بطاقة 10 ملي جول لعينات مطلية بالطريقتين وتم توزيع النبضات على سطح العينة الواحدة، ثم تمت المعاملة الحرارية الثانية باستخدام بلازما التفريغ التوهجي داخل منظومة مصنعة محلياً بجو من غاز الأركون بفولتية مقدارها 600 فولت وبمسافة بين القطبين مقدارها 6 سم، وتمت المعاملة الثالثة باستعمال الفرن الحراري الأنبوبي بجو من الهواء وبدرجة حرارة 400 °م لمدة ساعة، بعدها تم فحص العينات باستعمال المجهر الضوئي البصري، SEM، XRD، وفحص الخصائص التآكلية باستعمال فحص جهد الدائرة المفتوحة (OCP) ومنحنى جهد الاستقطاب (Tafel)، أظهرت النتائج أن العينات المعاملة بالفرن الحراري الأنبوبي هي الأفضل، إذ تناقص معدل التآكل إلى 3.567×10^{-4} mm/y بالنسبة للعينات المطلية بالتغطية و 7.221×10^{-4} mm/y بالنسبة للعينات المطلية بهجرة الدقائق المشحونة مقارنة بمعدل تآكل 9.396×10^{-3} mm/y للعينة غير المطلية.

الكلمات المفتاحية: المعاملات الحرارية للمواد الاحيائية، الطلاء بالتغطية، الترسيب بهجرة الدقائق المشحونة، تآكل الزوارع الجراحية، معاملات سطوح المعادن

المقدمة

الهاييدروكسي أبتايت من المواد الطبية الإحيائية ذات الاستعمالات المتعددة والمهمة ، فهو يستعمل في طلاء الزوارع الطبية (medical implants)، معالجة هشاشة العظام (bone osteoporosis) ، في أنظمة الايصال الدوائية (drug delivery systems) ، ويستعمل كذلك بشكل كبير في طلاء الزوارع الطبية (medical implants) لتحسين ترابطها مع العظام [2,1]. وجميع طرائق الطلاء المستعملة تلجأ الى المعاملة الحرارية لطبقة الطلاء [3,4] وذلك لسببين ؛ الأول تحقيق الترابط بين طبقة الطلاء والمعدن ، والثاني تحقيق عامل الرص والتبلور الجيد لطبقة الطلاء [5]. ومن المهم أن تقلل طبقة الطلاء من التاكل الحاصل للزوارع الجراحية المعرضة لسوائل الجسم المختلفة بعد زراعتها في الجسم الحي ، لذلك فان بعض البحوث تناولت تأثير المعاملة الحرارية المنجزة داخل الأفران الحرارية في السلوك التاكلي للزوارع الجراحية المطلية بالهاييدروكسي أبتايت بطرائق مختلفة [6]، أو المطلية بمواد سيراميكية أخرى [7]. وكذلك تناولت الدراسات تأثير المعاملات الحرارية المحددة وليست المختلفة على الترابط مع العظام للزوارع الجراحية المطلية بالهاييدروكسي أبتايت [8]، أو تأثير المعاملات الحرارية المحددة في الخواص الميكانيكية [9]. ورغم أن تقنيتي الليزر والبلازما أستعملت لطلاء المواد السيراميكية الإحيائية على شكل طبقة رقيقة (thin film) على الزوارع الجراحية [10,11]، فاننا في بحثنا هذا سنستعمل هذين التقنيتين كتقنية معاملة حرارية لدراسة تأثيرها في السلوك التاكلي للهاييدروكسي أبتايت المطلية بطريقتين مختلفتين هما طريقة التغطيس (dip coating) وطريقة الترسيب بهجرة الدقائق المشحونة (electrophoretic deposition) . إذ تمتاز هاتان الطريقتان بسهولة تطبيقها لأنها لا تحتاج الى منظومات معقدة نسبياً ، ولسهولة التحكم بسمك طبقة الطلاء عن طريق التحكم بزمان الطلاء [12,13]. سيتم في هذا البحث طلاء سبيكة Ti-6Al-4V بطبقة من الهاييدروكسي أبتايت بالطريقتين المذكورة انفاً ثم معاملتها حرارياً باستعمال الليزر وبلازما التفريغ التوهجي والأفران الحرارية ، ليتم بعدها فحص العينات بالمجهر البصري والمجهر الماسح الألكتروني SEM وفحص حيود الأشعة السينية XRD ، ثم إجراء فحوصات التاكل المتمثلة بقياس جهد الدائرة المفتوحة (Open circuit potential) وقياس مخطط الاستقطاب (Tafel) لغرض تحديد معدل التاكل السنوي ، وتقييم النتائج وتأثيرها حسب نوع المعاملة الحرارية.

الجزء العملي

المواد المستخدمة

المواد التي تم استخدامها في هذا البحث تتألف من سبيكة (Baoji Jheng Metal Material) Ti-6Al-4V (Al 6.3%, V 4%, Fe 0.18%, C 0.01%, N 0.01%, Residual Elements < 0.1%, Ti remain) (Co.Ltd.China) ، حامض النتريك (HNO₃) ، حامض الهاييدروفلوريك (HF) و جميع الحوامض مجهزة من شركة (Scharllue ,Spain) ، الايثانول 96% (Ethanol 96%, Scarllue, Spain)،هاييدروكسي أبتايت بحجم دقائق نانوي (Hydroxyapatite < 40 nm, Skyspringnano, USA) ، خامس أوكسيد الفسفور (P₂O₅ 99%,Merck) ، اليود (Iodine 99% ,GmbH) ، كلوريد الصوديوم (NaCl 99%,GmbH) ، كاربونات الكالسيوم (NaCO₃ 99%,Merck) ، كلوريد البوتاسيوم (KCl 99%,Merck) ، ثنائي بوتاسيوم هاييدروجين فوسفات (KHPO₄ 99%,GmbH) ،كلوريد المغنيسيوم (MgCl₂.6H₂O) ، كلوريد الكالسيوم (CaCl₂ 99%,Merck) و كبريتات الصوديوم (Na₂SO₄ 98%,GmbH) .

طرائق العمل

- 1- تم تحضير عينات من سبيكة Ti-6Al-4V وتنعيمها بورق التنعيم المؤلف من كاربيد السليكون بحجم حبيبي 500 مايكرون ، وتنظيفها كيميائياً بمحلول مؤلف من (HNO₃, HF, H₂O) بنسب حجمية (3:1:6) على التوالي [14]
- 2- تم غسل العينات بالايثانول 96 % باستخدام حوض الموجات فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة ولمرتين ، بعدها تم غسل العينات بالماء المقطر باستخدام حوض الموجات فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة مرة واحدة.
- 3- تم تقسيم العينات الى قسمين :
 - أ- تم طلاء القسم الأول بطريقة التغطيس باستخدام محلول مؤلف من 4 غم من الهاييدروكسي أبتايت ذو الحجم الدقائقي النانوي ، 50 مل من الايثانول 96% و 5 غم من خامس أوكسيد الفسفور ، ليتم بعدها تغطيس العينات بالمحلول لمدة 5 دقائق ثم تركها لتجف بالهواء لمدة ساعة واحدة .
 - ب- تم طلاء القسم الثاني بطريقة الترسيب بهجرة الدقائق المشحونة باستخدام محلول مؤلف من 4 غم من الهاييدروكسي أبتايت ذو الحجم الدقائقي النانوي ، 50 مل من الايثانول 96% و 2 غم من اليود ، ليتم بعدها استعمال العينات كقطب كاثود والكرافيت كقطب انود وربطهما بمجهر قدرة وتسليط جهد مقداره 30 فولت لمدة 5 دقائق، ثم بعدها تجفيف العينات بالهواء لمدة 1 ساعة.
- 4- تم معاملة عينتين مطليتين بطريقة التغطيس وهجرة الدقائق المشحونة باستخدام الليزر نوع نديميوم – ياك Nd-Yag بتسليط نبضات موزعة على سطح العينتين المطلية بطريقتين مختلفتين وبطاقة 10 ملي جول.
- 5- تم معاملة عينتين مطليتين بطريقة التغطيس وهجرة الدقائق المشحونة باستخدام بلازما التفريغ التوهجي وباعتماد فولتية مقداره 600 فولت ومسافة بين القطبين 6 سم باستخدام المنضومة المصنعة محلياً والمبينة في الشكل (1).

6-تم معاملة عينتين مطليتين بطريقتي التغطية و هجرة الدقائق المشحونة باستخدام الفرن الحراري الانبوبي نوع (Carbolite, England) لمدة ساعة واحدة و بدرجة حرارة 400 °م تحت جو من الهواء .

7- تم فحص العينات المعاملة بمعاملات مختلفة جميعها بواسطة المجهر الضوئي البصري ، فحص XRD ، SEM ، ومن ثم تقييم النتائج.

8- تم فحص العينات المعاملة بمعاملات مختلفة جميعها لتحديد جهد الدائرة المفتوحة (OCP) ومخطط الاستقطاب (Tafel) لتحديد معدل التآكل السنوي باستعمال جهاز (PARSTAT 2273,USA) باستعمال محاليل مشابهة لمحاليل الجسم (simulated body fluid,SBF) مابين مكوناتها في الجدول (1) [15].

النتائج والمناقشة

تأثرت العينات التي تم معاملتها بالليزر تأثيراً كبيراً ، حيث عمل الليزر على حفر منطقة الطلاء والمعدن الأساس المتمثل بسبيكة Ti-6Al-4V ولم يبق أي طلاء على العينة رغم استخدام طاقة ضعيفة نسبياً لليزر وكما موضح في شكل (2) . ويتضح من صور المجهر الضوئي أن الحفر التي كونها الليزر ، والتي دلت على الحرارة العالية المتولدة على سطح العينة والتي سببت تكون أكاسيد واضحة من الألوان المتكونة على سطح العينة والتي يتميز بها التيتانيوم وسبائكه كما في الشكل (3). أما العينات المطلية بطريقتين مختلفتين ومعاملة بالبلازما وبالفرن الحراري فلم يتضح من خلال صور المجهر الضوئي فروقات واضحة لتأثير المعاملات المختلفة على الطلاء . بين فحص SEM للعينات الاختلاف الحاصل في شكل بلورات الهيدروكسي أبتايت المطلية على العينتين ومدى تأثيرها بالمعاملات المختلفة ، فالعينات المطلية بطريقة التغطية و هجرة الدقائق المشحونة والمعاملة بالبلازما أخذت شكلاً إبرياً متجمعا ، واما العينات المعاملة بالفرن الحراري فقد أخذت بلورات الهيدروكسي أبتايت شكل الحبيبات العشوائية المتجمعة ، وكما موضح في الشكل (4) .

ومن فحص حيود الأشعة السينية XRD المبين في الشكل (5) يتضح ظهور أوكسيد التيتانيوم بطوريه (Rutile and anatase) على العينة المعاملة بالليزر ، وهذا يسند ما تم مشاهدته في صور المجهر الضوئي البصري سابقاً والتي ظهر فيها الوان متعددة كدلالة لاختلاف انواع اكاسيد التيتانيوم المتكونة من المعاملة بالليزر ، كما تم ملاحظة أن قمة الهيدروكسي أبتايت عند الزوايا $2\theta = 25.87, 31.77, 46.71, 64.07$ للعينة المعاملة بالبلازما كانت أقل شدة من تلك التي ظهرت عند نفس الزاوية لعينة المعاملة بالفرن الحراري ، وهذا يدل على التبلور لطبقة الطلاء الحاصل بالمعاملة للبلازما كان ضعيفاً مقارنة بالتبلور القوي لطبقة الطلاء الحاصل بالمعاملة بالفرن الحراري الانبوبي ، وبعد إجراء فحوصات التآكل للعينات المطلية بالتغطية والمطلية بهجرة الدقائق المشحونة تبين من فحص جهد الدائرة المفتوحة (Open Circuit Potential OCP) أن العينات المعاملة بالليزر بكتنا طريقتي الطلاء قد أخذ بالتناقص عن قيمة البداية للفحص وهذا يدل على طبقة الحماية الأوكسيدية الحاصلة كانت غير مترابطة بشكل جيد مما أدى الى انهيار هذه الطبقة مع مرور الزمن في الفحص الى أن وصل الجهد الى الحالة شبه المستقرة. أما بالنسبة للعينات المعاملة بالبلازما فكان جهد الدائرة المفتوحة في تزايد عن قيمة البدء للفحص وهذا يدل على استقرار طبقة الطلاء بشكل جيد . كذلك كانت العينات المعاملة بالفرن الحراري الانبوبي قد وصلت الى قيم جهد دائرة مفتوحة أعلى من تلك المعاملة بالبلازما كما موضح في الشكل (6) . من خلال فحص جهد الاستقطاب (Tafel) تبين أن قيمة معدل التآكل السنوي قد زادت للعينات المعاملة بالليزر عن العينات غير المعاملة وغير المطلية ، وهذا متوقع من نتائج الفحوصات السابقة لجهد الدائرة المفتوحة . كذلك دلت النتائج على أن قيمة معدل التآكل السنوي للعينات المعاملة بالبلازما كانت أقل من العينات غير المطلية ، أي أن التآكل السنوي قد تناقص . كذلك بالنسبة للعينات المعاملة بالفرن الحراري الانبوبي فإن قيمة معدل التآكل السنوي قد تناقصت بشكل كبير دلالة على أن هذا النوع من المعاملة هو الأفضل ، وهذا أيضا متوقع نتيجة الفحوصات السابقة لجهد الدائرة المفتوحة. والشكل (7) يوضح منحنيات جهد الاستقطاب (Tafel) للعينات المطلية بكتنا الطريقتين والمعاملة بمعاملات حرارية مختلفة ، كذلك يبين الجدول (2) نتائج فحوصات التآكل للعينات المطلية بالتغطية والمعاملة حرارياً بمعاملات مختلفة ، و يبين الجدول (3) نتائج فحوصات التآكل للعينات المطلية بهجرة الدقائق المشحونة والمعاملة حرارياً بمعاملات مختلفة.

الاستنتاجات

يتبين مما سبق أن معاملة العينات بالليزر قد أضرت بطبقة الطلاء وزادت من معدل التآكل السنوي للسبيكة ، وان المعاملات الحرارية بالبلازما والفرن الحراري الانبوبي قد حسنت من الخواص التآكلية للسبيكة ، إذ تناقص معدل التآكل الى 3.567×10^{-4} mm/y بالنسبة للعينات المطلية بالتغطية و 7.221×10^{-4} mm/y بالنسبة للعينات المطلية بهجرة الدقائق المشحونة مقارنة بمعدل تآكل 9.396×10^{-3} mm/y للعينة غير المطلية . وكانت المعاملة بالفرن الحراري الانبوبي هي الأفضل لكنتا الطريقتين المستعملة بالطلاء (التغطية و هجرة الدقائق المشحونة). وبذلك يمكن إستعمال المعاملة بالفرن الحراري للزوارع المستعملة في طب الأسنان ومعالجة كسور العظام وتنظيم ضربات القلب والقسطرة .

المصادر

- 1- Mucalo, M. (Ed.) (2015). Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications. 1 st Edition. Woodhead Publishing.
- 2- Gshalaev, V. S. and Demirchan, A. C. (Eds.) (2012). Hydroxyapatite: Synthesis, Properties and Applications (ebook), series: Biomaterials - Properties, Production, and Devices. Nova Science Publishers, Inc. New York.
- 3- Chivu, A., Ciucă, S., Bojin, D., Fedorov, F., Gebert, A., and Eckert, J. (2012). The Effect of Surface Treatments on The Electrochemical Behavior of Titanium. U.P.B. Sci. Bull., Series B, 74(4) p:249-260.
- 4- Yang, C. Yang, C.W., Chen, L. Wu, M., Lui, T., Kuo, A., and Lee, T. (2009). Effect of Vacuum Post-heat Treatment of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings on Their *in vitro* and *In vivo* Biological Responses. J. Med. Bio. Eng. 29(6): 296-302.
- 5- Jafari, S., Atabaki, M., and Idris, J. (2011). Comparative Study on Bioactive Coating of Ti-6Al-4V Alloy and 316 L Stainless Steel. Metall. Mater. Eng. 18 (2) :145-158.
- 6- Zidane, N., Addi, A., Akbour, R., Douch, J., Singh, R. and Hamdani, M. (2015). Effect of Heat Treatment on Corrosion Behaviour of Magnesium Alloy Mg10Gd1Eu1Zn0.2Zr in 1wt% NaCl Solution for Biomaterial Application. Int. J. Electrochem. Sci. 10 :9395 – 9407.
- 7- Chen, C. and Ding, S. (2006). Effect of Heat Treatment on Characteristics of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings. Mater. Trans., 47 (3) :935 – 940.
- 8- Minouei, H., Fathi, M., Meratin M., and Ghazvinizadeh, H. (2012). Heat Treatment OF Cobalt-Base Alloy Surgical Implants With Hydroxyapatite-Bioglass for Surface Bioactivation. Iranian J. Mater. Sci. Eng. 9 (3), p:33-39.
- 9- Singh, G., Singh, S., and Prakash, S. (2011). Post Heat Treatment of Plasma Sprayed Pure and Alumina-Titania Reinforced Hydroxyapatite Coating on SS 304 Steel . J of Miner. Mater. Character. & Eng. 10 (2) :173-184.
- 10- Timonen, J., Myllys, M., Konakov, V., Soudarev, A., and Archakov, I. (2011). Structure of A Ceramic Material Developed by Laser Prototyping Techniques. Rev. Adv. Mater. Sci. 29:175-179.
- 11- Liu, X., Chu, P., and Ding, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. Mater. Sci. Eng. R 47: 49–121.
- 12- Mavis, B., and Tas, A. (2000). Dip Coating of Calcium Hydroxyapatite on Ti-6Al-4V Substrates. J. Am. Ceram. Soc. 83 (4), p:989 –991.
- 13- Feng, Z., Qishen, S., and Zuo Chen, L. (2003). Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coating. J. Mater. Sci. Technol. 19.(1), p:30-32.
- 14- Zhitomirsky, I. (2006). Electrophoretic deposition of organic–inorganic nanocomposites. J. Mater. Sci 41(24), p:8186–8195.
- 15- Mittal, M., Nath, S., and Prakash, S. (2011). Characterization of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on AISI 316L SS and Titanium Substrate and their Corrosion Behavior in Simulated Body Fluid. J. Miner. Mater. Character. Eng. 10 (11): 1041-1049.

جدول (1) مكونات المحلول المشبه لمحاليل الجسم (SBF) [15]

ITEM	Reagent	Concentration g/l
1	NaCl	8.035
2	NaHCO ₃	0.355
3	KCl	0.225
4	K ₂ HPO ₄	0.231
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.311
6	CaCl ₂	0.292
7	Na ₂ SO ₄	0.072

جدول (2) نتائج التآكل للعينات المطلية بالتغطيس والمعاملة بمعاملات حرارية مختلفة

Treating type	E.Corr . volt	I.corr. μ Amp / cm ²	Corr. rate mm/y	OCP volt
untreated	-0.492	1.08	9.396×10^{-3}	-0.461
laser	-0.658	3.2	2.784×10^{-2}	-0.661
plasma	0.397-	0.52	4.350×10^{-3}	-0.418
furnace	0.289-	0.041	3.567×10^{-4}	-0.324

جدول (3) نتائج التآكل للعينات المطلية بهجرة الدقائق المشحونة والمعاملة بمعاملات حرارية مختلفة

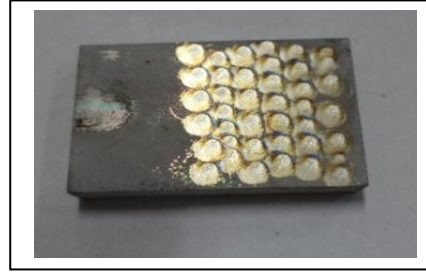
Treating type	E.Cor . volt	I.cor. μ Am p/ cm ²	Cor.rate mm/y	OCP volt
untreated	-0.492	1.08	9.396×10^{-3}	-0.461
laser	-0.574	8.1	7.047×10^{-2}	-0.542
plasma	0.392-	0.61	5.307×10^{-3}	-0.418
furnace	0.321-	0.083	7.221×10^{-4}	-0.324



شكل (1) منظومة توليد بلازما التفريغ التوهجي المصنعة محلياً

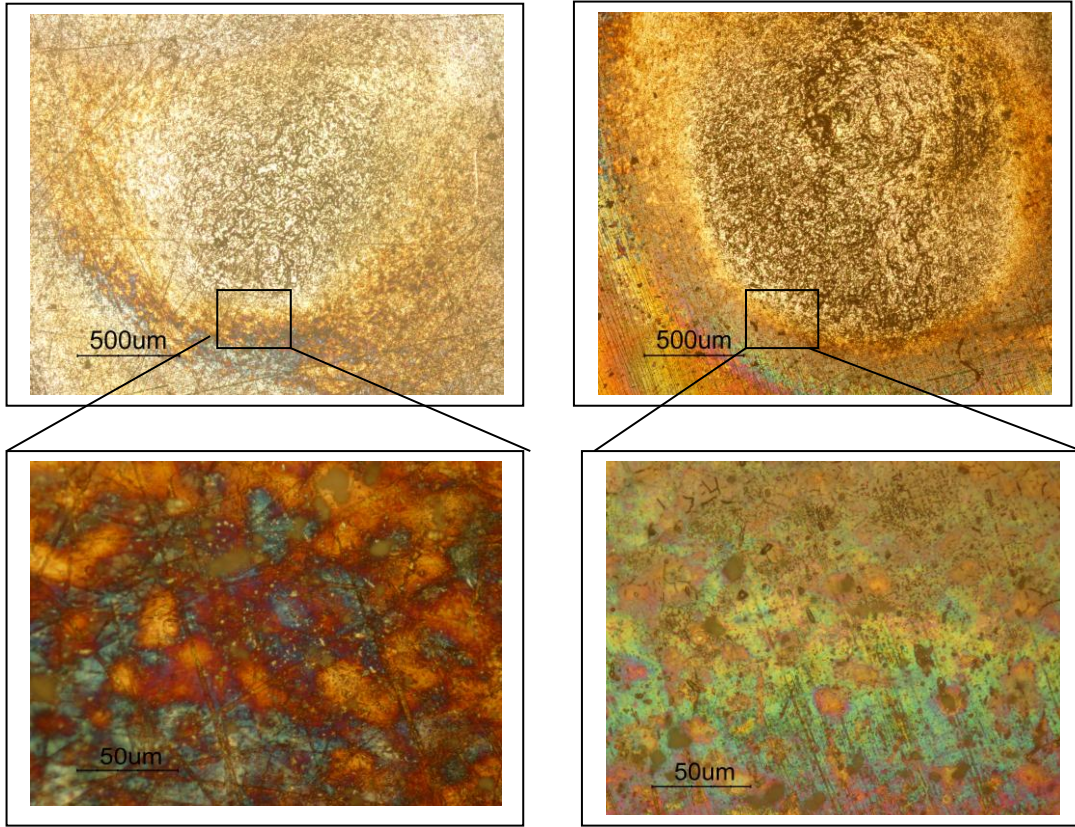


(b)

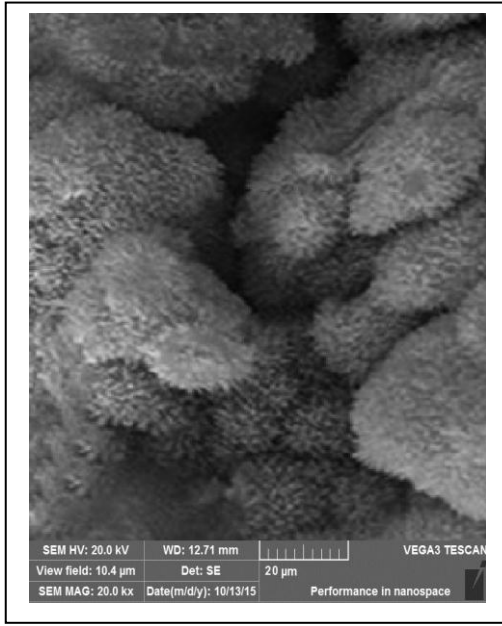


(a)

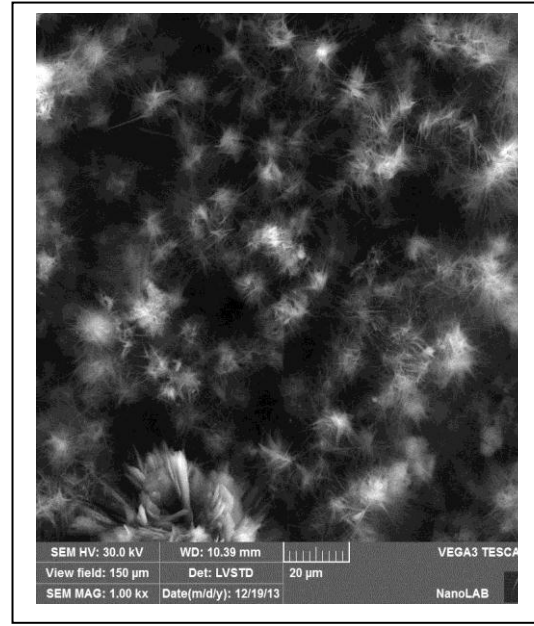
شكل (2) العينات المعاملة بالليزر (a) المطلية بالتغطيس (b) المطلية بهجرة الدقائق المشحونة



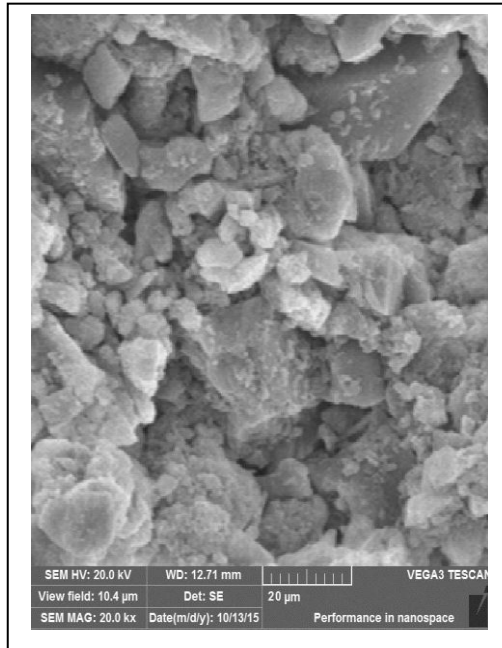
شكل (3) صور المجهر الضوئي للعينات المعاملة بالليزر (a) العينة المطلية بالتغطيس مكبرة 50x (b) العينة السابقة مكبرة في المنطقة المؤشرة الى 500 x (c) العينة المطلية بهجرة الدقائق المشحونة مكبرة 50x (d) العينة السابقة مكبرة في المنطقة المؤشرة الى 500x .



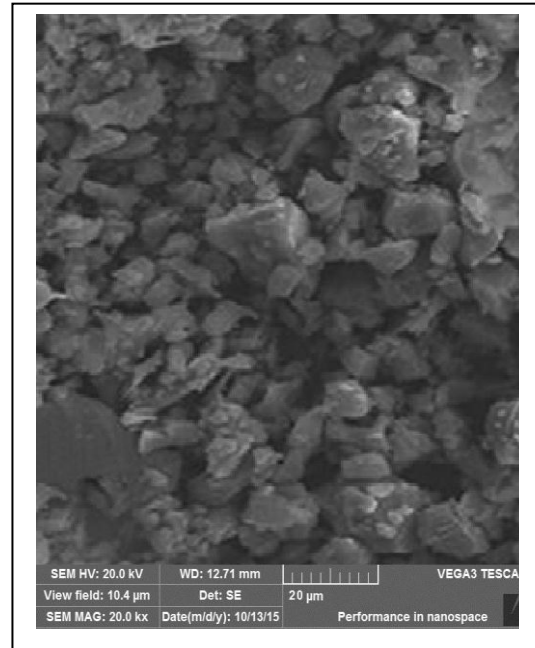
(a)



(b)

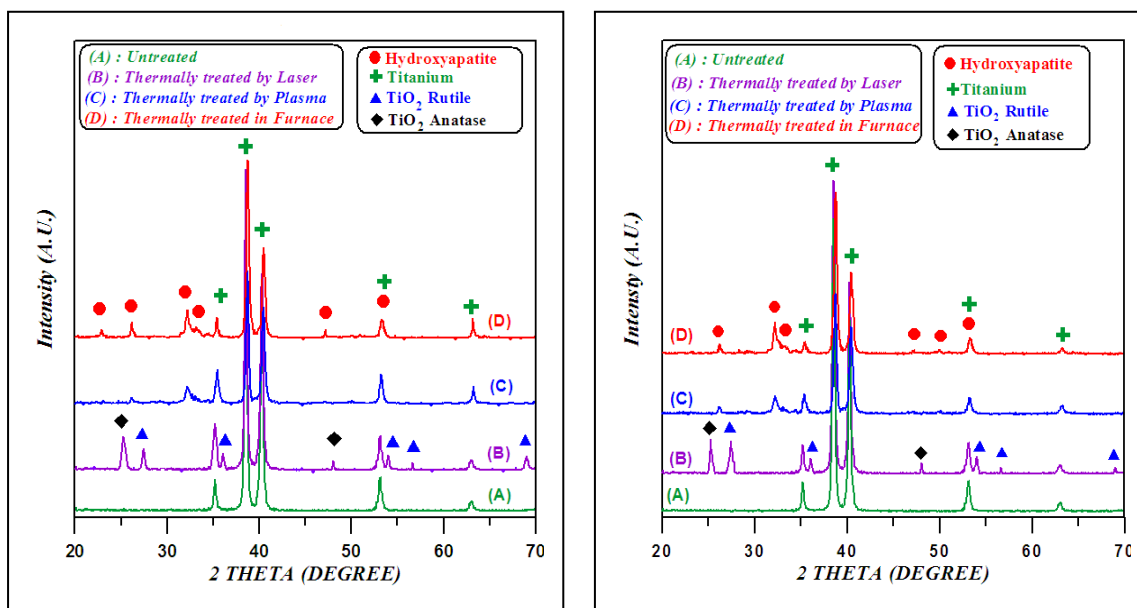


(c)

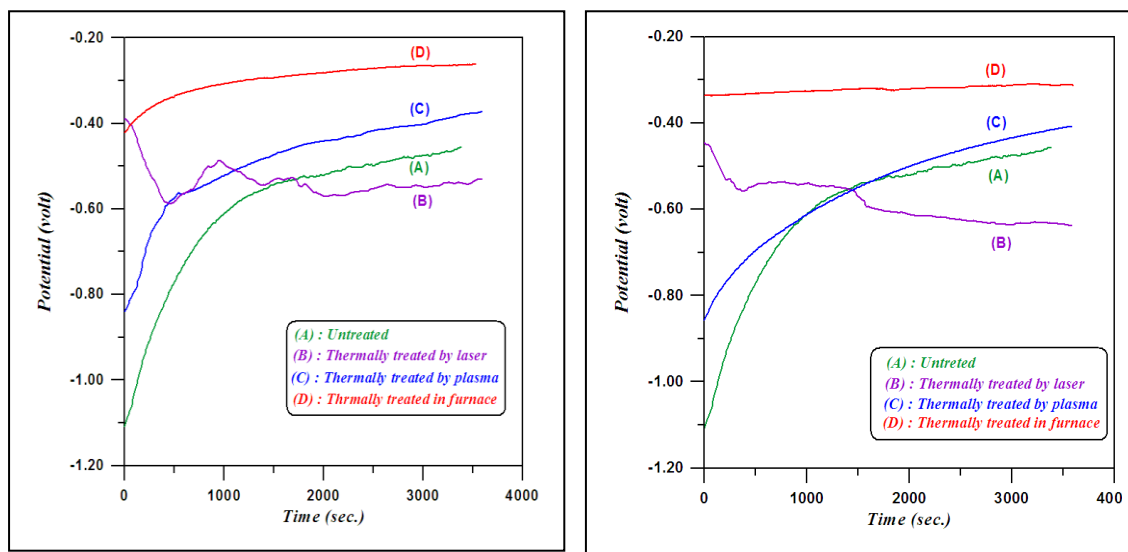


(d)

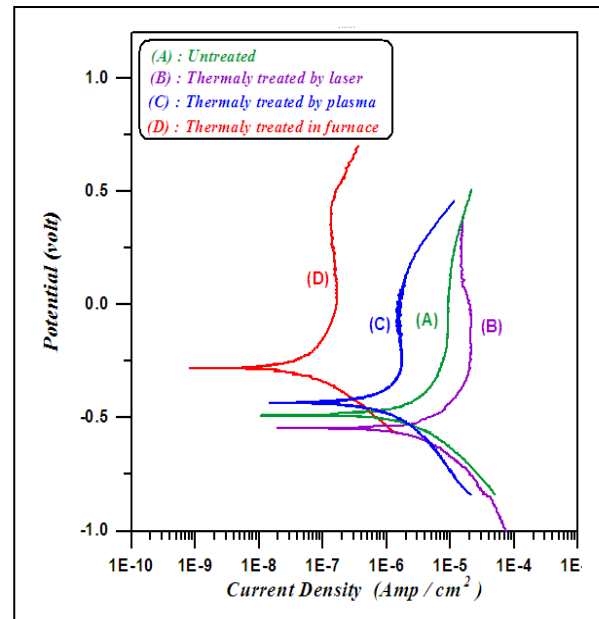
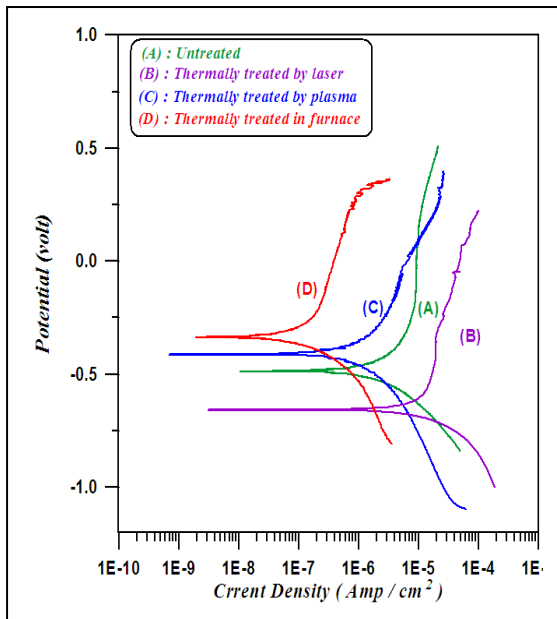
شكل (4) صور SEM (a) للعينة المطلية بالتغطيس والمعاملة بالبلازما (b) للعينة المطلية بهجرة الدقائق المشحونة والمعاملة بالبلازما (c) للعينة المطلية بالتغطيس والمعاملة بالفرن الحراري الانبوبي (d) للعينة المطلية بهجرة الدقائق المشحونة والمعاملة بالفرن الحراري الانبوبي.



شكل (5) مخططات XRD للعينات المعاملة حرارياً بمعاملات مختلفة (a) المطلية بالتغطيس (b) المطلية بهجرة الدقائق المشحونة.



شكل (6) مخططات جهد الدائرة المفتوحة (OCP) للعينات المعاملة حرارياً بمعاملات مختلفة (a) المطلية بالتغطيس (b) المطلية بهجرة الدقائق المشحونة



شكل (7) مخططات الاستقطاب (Tafel) للعينات المعاملة بمعاملات حرارية مختلفة (a) المطلية بالتغطيس (b) المطلية بهجرة الدقائق المشحونة

The Effect of Different Thermal Treatments on Corrosion Behavior of the Hydroxyapatite Coated on Ti-6Al-4V Alloy by Electrophoretic Deposition and Dip Coating

Aqeel Faleeh Hasan

Abdul Husain Khudhair Elttayef

Mohammed Khammas Khalaf

Materials Research Directorate/Ministry of Science and Technology

Received in: 22/May/2016, Accepted in: 30/November/2016

Abstract

In this research, the study of thermal treating by laser, plasma glow discharge and tubular furnace on Ti-6Al-4V alloy coated with hydroxyapatite by methods of dip coating and electrophoretic deposition. A group of samples was coated by dip coating and another group was coated by electrophoretic deposition. The first group was treated by pulse laser 10 (mJ) as energy for samples from both coating with uniform distributed pulses on every single sample surface, The second thermal treating was made by plasma glow discharge in a locally made system with argon atmosphere, 600 Volt, and 6 cm distance between the electrodes, The third treating was made by tubular furnace in air atmosphere and 400 °C for 1 hour duration. Then the samples were tested by optical microscope, XRD, SEM, and the corrosion characteristic with open circuit potential (OCP) and polarization curve (Tafel), The results showed that the samples treated by tubular furnace were the best where the corrosion rate was reduced to 3.567×10^{-4} mm/y for the dip coated samples and 7.221×10^{-4} mm/y for the electrophoretic deposited samples compared with 9.396×10^{-3} mm/y for uncoated sample.

Key words: Thermal treatments for biomaterials, Dip coating, Electrophoretic deposition, surgical Implants corrosion, metals surfaces treatments