

## تأثير تغيير فرق الجهد لترسيب الكهروكيميائي للهيدروكسيأبتايت في التيتانيوم النقي تجارياً وسبيكة Ti-6Al-4V

شيماء هاشم عنيد\*\*

جمال فاضل حمودي\*

عقيل فليح حسن\*

\* قسم البلازما- مركز الفيزياء التطبيقية - دائرة بحوث المواد- وزارة العلوم والتكنولوجيا .  
\*\* كلية العلوم للنبات / جامعة بغداد

استلام البحث 1، تشرين الاول، 2014  
قبول النشر 15، شباط، 2015



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

### الخلاصة :

في هذا البحث تمت دراسة السلوك التاكلي للتيتانيوم النقي تجارياً وسبيكة Ti-6Al-4V المطلين بالهيدروكسيأبتايت بطريقة الترسيب الكهروكيميائي بعد تسليط فرق جهد (12,9,6) فولت وباستعمال المحلول المائي الحاوي على المركبات  $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ ،  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  3.5 gm/L،  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  7.0 gm/L،  $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$  8.5 gm/L لإجل تحسين قوة الترابط بين الهيدروكسيأبتايت والمعادن والسبائك الطبية وزيادة التوافقية الإحيائية. وتمت دراسة طبيعة طبقة الطلاء بإجراء فحوصات حيود الأشعة السينية وفحص المجهر البصري وفحص المجهر الإلكتروني الماسح SEM، وإجراء فحوصات التآكل عليها باستعمال محلول مشابه لمحاليل الجسم محضر مختبرياً (SBF)، وتبين بأن أفضل فرق جهد لطلاء التيتانيوم كان 9 فولت أما لسبيكة Ti-6Al-4V فكان 12 فولت .

**الكلمات المفتاحية :** المعادن والسبائك الطبية، الترسيب الكهروكيميائي للهيدروكسيأبتايت، تحسين التوافقية الإحيائية

### المقدمة :

تفكك الهيدروكسيأبتايت وإنتاج نواتج جانبية غير مرغوب بها. [1]  
2- القدرة على التحكم بظروف الطلاء بسهولة عن طريق التحكم بالفولتية وحمضية المحلول ودرجة الحرارة والبعد بين الأقطاب وهذه هي العوامل الأساسية للترسيب الكهروكيميائي الذي يتيح تكوين طبقة ملائمة الهيدروكسيأبتايت على سطوح الزوارع الجراحية [4].  
3- قلة التكاليف لمثل هذه المنظومات مقارنة بمنظومات التريز بالبلازما والترسب بالليزر وغيرها.  
4- قلة النواتج العرضية الناتجة مقارنة بالطرائق السابقة كافة.

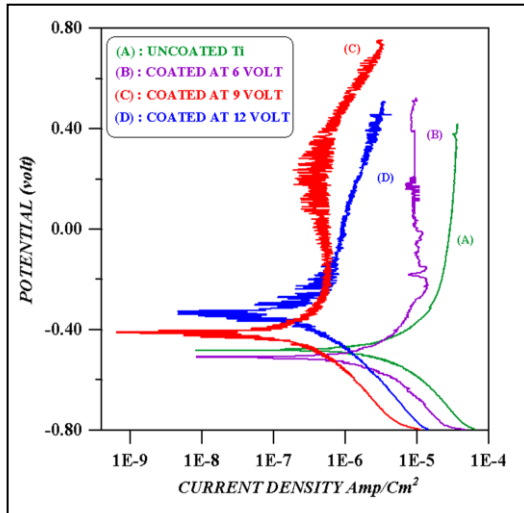
تعتمد طريقة الترسيب الكهروكيميائي من المحاليل المائية على مبدأ التحلل المائي الذي ينتج عنه أيون الهيدروكسيل ( $\text{OH}^-$ ) والذي يعد الأساس لتكوين الهيدروكسيأبتايت في المحاليل المائية فضلاً عن الكالسيوم والفوسفات [5]. ولأن خشونة السطح والتركييب الكيميائي تؤدي دوراً أساسياً في الترابط مع العظام، لذلك فإن طريقة الترسيب الكهروكيميائي توفر طبقة طلاء ذات

الزوارع الجراحية للتيتانيوم وسبائكه كثيراً استعملت لأجل تقويم العظام والكسور وفي طب الأسنان وذلك لأنها مقاومة للتآكل ولها القدرة على التوافق الإحيائي مع جسم الإنسان [1]، ولأن الهيدروكسيأبتايت (HAp) أو  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$  ذو تركيب مشابه لتركيب العظم فإنه يتمتع بتوافقية إحيائية عالية والقدرة على الترابط مع العظام منذ المراحل الأولى من زراعته [2]. ولذلك تم استعمال عدة طرائق للترسيب مثل الترسيب بالليزر، الترسيب الإلكتروني فوريتي (electrophoretic deposition)، الترسيب بطريقة (sol-gel) و الترسيب بالتبخير [2,1] و الترسيب الكهروكيميائي من المحاليل المائية (electrolytic deposition) يعد واحدة من عمليات الطلاء وتتمايز هذه الطريقة بما يأتي [3] :  
1- أنها تستعمل درجات حرارة واطئة للطلاء مما يمكنها من تكوين هيدروكسيأبتايت عالي التبلور من دون نواتج جانبية وبشكل جيد خلافاً لطرائق التريز بالبلازما والترسيب بالليزر والتي تصل درجة الحرارة بهما إلى درجات حرارة عالية تتسبب في

بعد اتمام عملية الطلاء يتم تغطيس العينات بمحلول مكون من (NaOH=1M) ولمدة ساعة واحدة وذلك لإتمام تحول الهيدروكسيأبتايت وتجنب تكوين نواتج عرضية غير مرغوب بها ، بعدها تتم معاملة العينات المطلية حرارياً بوضعها بالفرن الأنوبي (Carbolite, ENGLAND) لمدة ساعة وبدرجة حرارة 400 °م بجو من الهواء لإتمام التبلور للهيدروكسيأبتايت وزيادة الترابط مع المعدن الأساس للطلاء . يتم بعدها أخذ الصور المجهرية للعينات باستعمال المجهر الضوئي البصري وكذلك فحص SEM باستعمال جهاز (VEGA3 TESCAN) وفحص حيود الأشعة السينية XRD باستعمال جهاز (XRD600) التاكل باستعمال جهاز (SHIMADZU, JAPAN PARSTAT ) واجراء فحوصات (2273, USA) لتحديد الخواص التاكلية للعينات.

### النتائج والمناقشة :

1- تجارب التيتانيوم النقي : يتبين من الشكل رقم(1) الذي يبين تغيير مخططات تافل مع تغير الفولتية أن مع زيادة الفولتية يقل معدل التاكل وهذا بسبب زيادة سمك الطلاء الذي يصل الى 180 مايكرون عند فولتية 12 فولت وذا مسامية مرتفعة نسبياً بينما يكون ذا سمك 125 مايكرون عند 9 فولت ولكن مساميته أقل أما عند 6 فولت فإن طبقة الطلاء تكون غير سميكة وغير منتظمة وتتوضح فيها مناطق غير مطلية كما موضح في الشكل رقم (2) الذي يمثل الصور المجهرية للعينات المطلية بفولتيات مختلفة



شكل (1) تغيير مخططات تافل مع تغير فولتية الترسيب للتيتانيوم

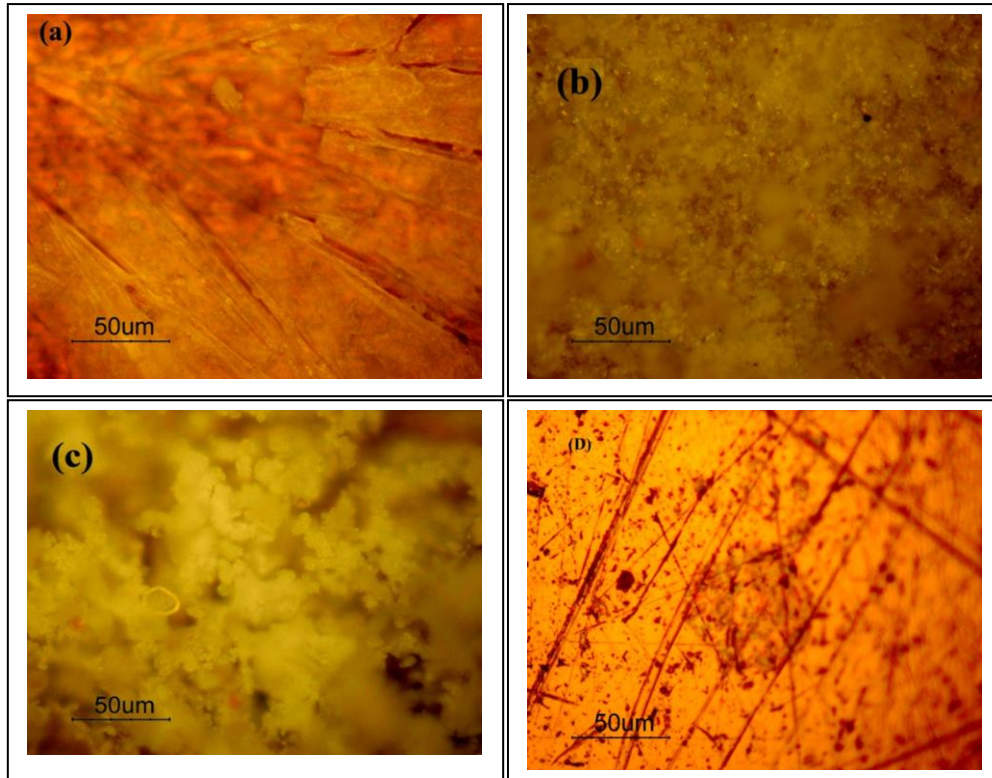
مسامية عالية وترابط قوي بين الهيدروكسيأبتايت و سطح المعدن أو السبيكة ويسمك ملائم مما يحسن مقاومة التاكل داخل الأجسام الحية ويسرع الترابط مع الأنسجة الحية (Osteointegration) [6].

ولضمان طلاء هيدروكسيأبتايت خالي من النواتج الجانبية فإن معاملة طبقة الطلاء بعد انتهاء عملية الطلاء بمحلول (NaOH) بوصفه مصدراً لأيون الهيدروكسيل تضمن تحول مركب البروشايت ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) الذي ينتج في اثناء العملية بصورة كاملة الى الهيدروكسيأبتايت [7، 8]، ومن ثم فإن طبقة الطلاء بالهيدروكسيأبتايت الخالية من النواتج الجانبية ستحقق ربط أقوى مع العظام [9، 10].

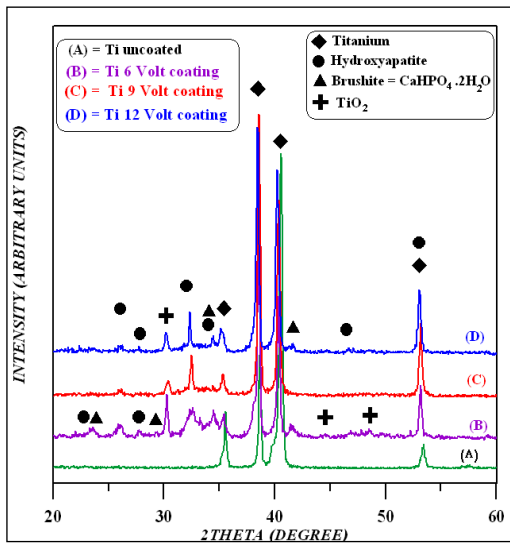
لذلك فان عملية الترسيب الكهروكيميائي المعتمدة في هذا البحث تتركز على استعمال محلول مؤلف من ( $\text{CaNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) بتركيز 7غم/لتر و ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) بتركيز 3.5 غم/لتر و ( $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$ ) بتركيز 8.5 غم/لتر وبتطبيق فولتية مختلفة (6,9,12) فولت وحمضية المحلول ستكون ثابتة بمقدار  $\text{PH} = 5.5$  ودرجة حرارة المحلول ستكون 25 °م ومعاملة الطلاء الناتج بمحلول (NaOH) لضمان عدم تكون نواتج جانبية ،بعدها يتم اجراء المعاملة الحرارية داخل الفرن الانوبي وبدرجة 400 °م لضمان التبلور الجيد لطبقة الطلاء ولزيادة الترابط مع المعدن الأساس .

### المواد وطرائق العمل:

يتم تحضير العينات من معدن التيتانيوم النقي وسبيكة Ti-6Al-4V بتنعيمها بورق التنعيم P500 P1200- ثم تنظيفها بمحلول مكون من  $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  ونسبة حجمية 3:1:6 على التوالي ثم غسلها بالماء المقطر وبعدها يتم تنظيفها بالأسيتون داخل حوض الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic cleaner KQ 200E, CHINA) لمدة 15 دقيقة لمرتين ثم يتم تنظيفها بالماء المقطر داخل حوض الموجات فوق الصوتية لمدة 15 دقيقة مرة واحدة ، يتم بعدها تحضير محلول الطلاء الأساس المكون من  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  ،  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  7 gm/l ،  $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$  8.5 gm/l، 3.5 gm/l خلاط مغناطيسي ( Hot plate with magnetic stirrer J.Lab.Dihan.CHINA) وبحمضية  $\text{PH} = 5.5$  ليتم بعدها إجراء تجارب الطلاء بتطبيق فولتية مختلفة في كل تجربة (6,9,12) فولت وبدرجة حرارة ثابتة لكل التجارب وهي 25 °م مع الخلط بواسطة الخلاط المغناطيسي ،



شكل (2) صور المجهر الضوئي لعينات التيتانيوم المطلية بفولتية (a) 6 فولت (b) 9 فولت (c) 12 فولت (d) غير مطلي



شكل (3) مخططات حيود الأشعة السينية لعينات التيتانيوم المطلية بفولتية مختلفة

تجارب سبيكة **Ti-6Al-4V**: يتبين من الشكل (4) الذي يبين مخططات تافل وتغيرها مع الفولتية لسبيكة **Ti-6Al-4V** ان أقل معدل للتاكل تم تحقيقه عند الترسيب بفولتية 12 فولت إذ تم تقليل التاكل ما يقارب 10 مرات عن السبيكة غير المطلية وكما موضح في الجدول (2) لنتائج الخواص التاكلية للسبيكة المطلية بفولتية مختلفة

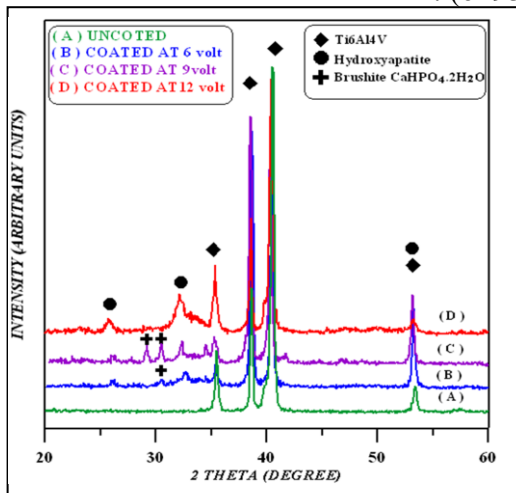
جدول (1) قيم معدلات التاكل وجهود التاكل وتيار التاكل لعينات التيتانيوم مع تغير فولتية الطلاء

ITEM	Cor.rate mm/y	E.Cor. volt	I.Cor. µAmp
uncoated	$2.13 \times 10^{-2}$	-0.476	2.45
6 volt	$8.0 \times 10^{-3}$	-0.512	$8.96 \times 10^{-1}$
9 volt	$1.77 \times 10^{-3}$	-0.428	$1.9 \times 10^{-1}$
12 volt	$2.25 \times 10^{-3}$	-0.395	$9.53 \times 10^{-2}$

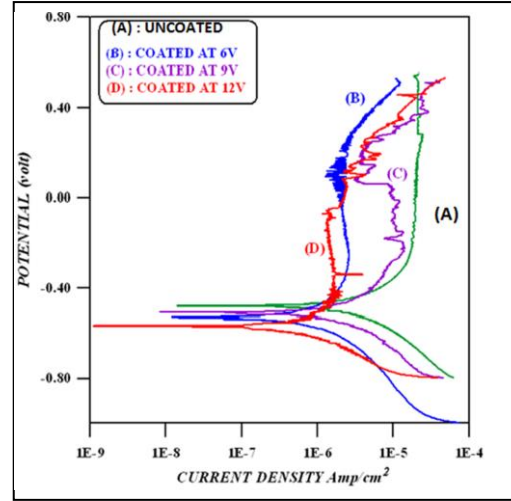
ومن الجدول رقم (1) الذي يمثل لنا الخواص التاكلية للعينات المطلية وغير المطلية يتضح لنا بأن أقل تاكل تم تحقيقه هو عند فولتية 9 فولت حيث تم تقليل التاكل بنحو 10 مرات عن السبيكة الأساس . ومن الشكل رقم (3) الذي يبين مخطط حيود الأشعة السينية للعينات المطلية بفولتية مختلفة يتضح لنا ظهور الهايدروكسيأباتيت بشكل واضح ، اما ظهور طبقة اوكسيد التيتانيوم بشكل كبير عند الطلاء بفولتية 6 فولت فيرجع الى عدم تغطية السطح بطبقة الطلاء ومن ثم تأكسد الطبقة عند المعاملة الحرارية بدرجة حرارة 400 °م ، و هنا تجدر الاشارة الى ظهور البروشايت ( $\text{CaHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) عند الترسيب بفولتية 6 و 12 فولت وهذا غير مرغوب به وعدم ظهوره بالترسيب بفولتية 9 فولت

المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للتيتانيوم المطلي وكذلك لسبيكة Ti-6Al-4V نلاحظ شكل الهيدروكسيأبتايت الصفاتحي الإبري المتكون على التيتانيوم والحبيبات النانوية المتكونة على سبيكة Ti-6Al-4V وهذا دلالة على تأثير الطبيعة البلورية للسطح الأساس للطلاء في طبيعة الهيدروكسيأبتايت البلورية المتكونة.

ولهذا فإن زيادة الفولتية يختلف تأثيرها في التيتانيوم منه في سبيكة Ti-6Al-4V وذلك لإختلاف الخواص البلورية بينهما ولوجود الألمنيوم والفناديوم في السبيكة أحدث تغييراً في الخواص الكهروكيميائية لهما ، فالقيمة الواطنة لفوق الجهد لتكون الهيدروجين (Hydrogen Overpotential) على التيتانيوم رفع من تحلل الماء لدرجة عالية في الفولتيات المرتفعة مؤدياً لزيادة أيونات (OH<sup>-</sup>) أكثر من الحد المطلوب لسرعة تفاعل التحول الى الهيدروكسيأبتايت مما وجه التفاعل لتكوين نواتج غير مرغوب فيها وأما بالنسبة لسبيكة Ti-6Al-4V فإن ارتفاع فوق جهد تكون الهيدروجين قلل من تكون أيونات (OH<sup>-</sup>) في الفولتيات 6 و 9 فولت وكانت ضمن حدود سرعة تفاعل التحول الى الهيدروكسيأبتايت عند 12 فولت مما ساعد على عدم تكون نواتج عرضية. فقلة أيونات (OH<sup>-</sup>) كما في الفولتيات المنخفضة أو ارتفاعها عن الحد المسموح يؤدي بالتفاعل الى تكوين النواتج غير المرغوب بها مثل البروشايت CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O وهذا ماوضحته مخططات حيود الأشعة السينية XRD لهما بعد المقارنة بالمخططات القياسية للهيدروكسيأبتايت (ICDD 09-0432) والبروشايت (ICDD 09-0077 و ICDD 11-0293).



شكل (5) مخططات حيود الأشعة السينية XRD لسبيكة Ti-6Al-4V

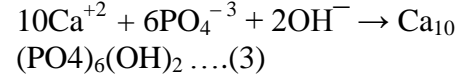
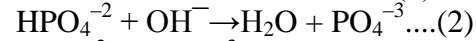
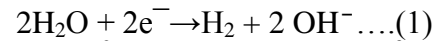


شكل (4) تغير مخططات تافل لسبيكة Ti-6Al-4V مع تغير فولتية الترسيب

جدول (2) قيم معدلات التاكل وتيار وفولتية التاكل لسبيكة Ti-6Al-4V مع تغير فولتية الطلاء

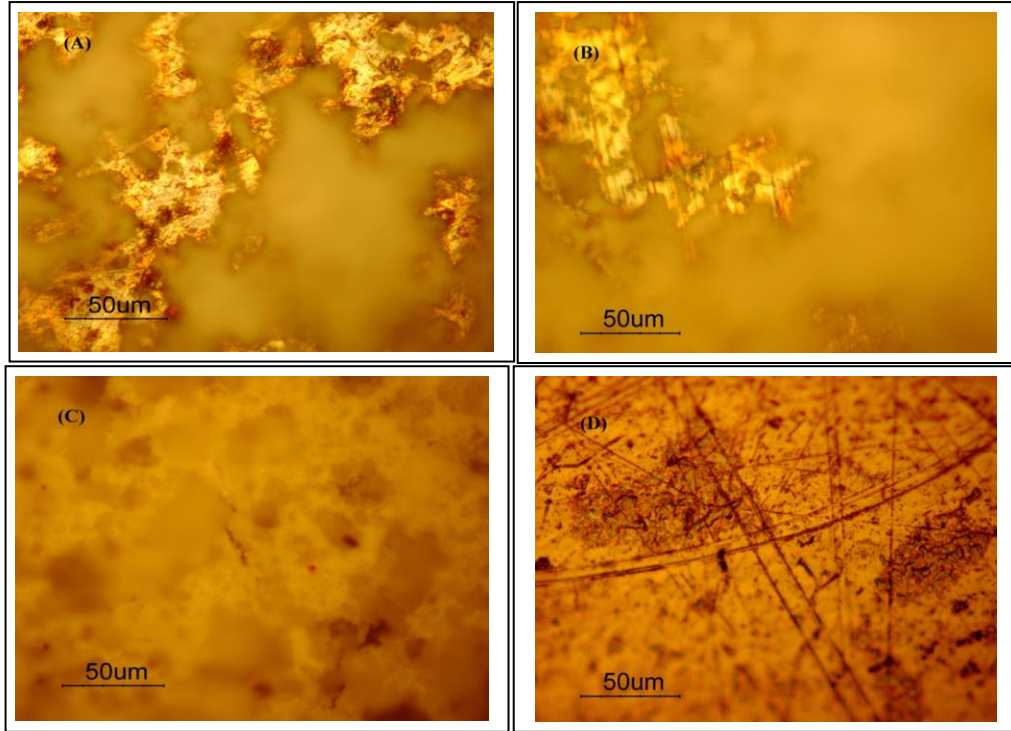
ITEM	Cor.rate mm/y	E.Cor. volt	I.Cor. μAmp
uncoated	1.023×10 <sup>-2</sup>	-0.482	1.128
6 volt	8.133×10 <sup>-3</sup>	-0.512	8.96×10 <sup>-1</sup>
9 volt	6.83×10 <sup>-3</sup>	-0.532	7.53×10 <sup>-1</sup>
12 volt	1.23×10 <sup>-3</sup>	-0.571	1.94×10 <sup>-2</sup>

ومن الشكل (5) الذي يمثل مخطط حيود الأشعة السينية لسبيكة Ti-6Al-4V يتبين أن ترسيب الهيدروكسيأبتايت واضح في جميع الفولتيات عند الفولتية 12 فولت وهو أوضح ان يكون وكذلك نلاحظ بأن البروشايت يظهر بشكل كبير عند الفولتية 6 و 9 فولت ويقبل عند الفولتية 12 فولت ويكون سبب ذلك هو تكون أيون الهيدروكسيل (OH<sup>-</sup>) بشكل أكبر والذي نتج من التحلل الكهروكيميائي للماء مما يتيح زيادة تحول البروشايت الى الهيدروكسيأبتايت وبحسب المعادلات الاتية [6]:

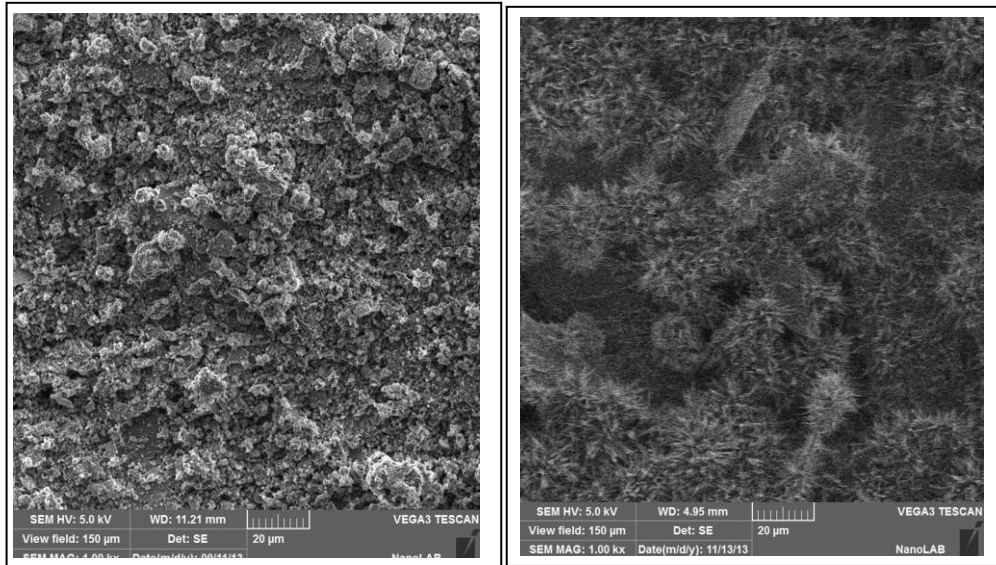


ولكن تكون غاز الهيدروجين بكمية أكبر عند ارتفاع الفولتية يؤدي دوراً سلبياً بسبب تكوينه لمسامات عالية على سطح طبقة الطلاء وهذا غير مرغوب فيه والشكل (6) يبين صور المجهر الضوئي لعينات سبيكة Ti-6Al-4V المطلوبة وغير المطلية ومن الشكل (7) الذي يوضح صور





شكل (6) صور المجهر الضوئي لعينات Ti-6Al-4V المطلية بفولتية (a) فولت 6 (b) فولت 9 فولت (c) 12 فولت (d) غير مطلي



شكل (7) صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تبين طبيعة الهيدروكسيآباتايت المتكون على عينة التيتانيوم الى اليمين و على عينة سبيكة Ti-6Al-4V الى اليسار

وبشكل بلوري حبيبي للهيدروكسيآباتايت المتكون ، وأن انخفاض الفولتية وارتفاعها يؤدي لظهور نواتج جانبية غير مرغوب بها لكل مادة أساس للطلاء بحسب طبيعتها الكهروكيميائية .

#### المصادر:

- [1] Yuan-yuan, Z. 2006. Electrochemical deposition of hydroxyapatite coating on

#### الاستنتاجات :

نستنتج مما سبق بأن ظروف الطلاء تختلف بحسب المادة الأساس المستعملة للطلاء وطبيعتها البلورية المؤثرة في طبيعة المادة المطلية وشكلها البلوري ومساميتها فبالنسبة للتيتانيوم كانت الظروف المثلى هي الطلاء بفولتية 9 فولت و بشكل بلوري صفائحي إيري للهيدروكسيآباتايت المتكون أما بالنسبة لسبيكة Ti-6Al-4V فكانت الظروف المثلى هي الطلاء بفولتية 12 فولت

- [6] Ue-qin, W.2007. HA coating on titanium with nanotubular anodized TiO<sub>2</sub> intermediate layer via electrochemical deposition Trans. Nano ferrus. Met. Soc. China. 18:630-635.
- [7] Girisken, G. 2010. Development of Biominirization Solutions to Facilitate The Transformation of Brushite into Octacalcium Phosphate. IEEE. 978:4244- 6382.
- [8] Eliaz, N. and Sridhar, T.M. 2008. Electrocrystallization of Hydroxyapatite and its dependece on Solution Conditins. Crystal Growth and Design. 8(1): 3965-3977.
- [9] Dan- Li Fu.2012. Flourecence microscopic analysis of bone ossiintegration Strontium substituted hydroxyapatite implants, Biomed. & Biotech. 13: 364-371.
- [10] Jaramillo, Carlos D.2009. Osteoconductive and osseointegration properties of a commercial hydroxyapatite compared to a synthetic product. Rev. Colomb. Cienc. Pecu. 123: 471-483.
- titanium, Transaction of non ferrous Metals Society of China .16: 633- 637.
- [2] Huan , Li-Ye.2000. A Study of the process and kinetics of electrochemical deposition and the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite coating, Jor.of.Mat.Sci. 11:667-663.
- [3] Eliaz, N. and Eliyahu, M.2006.Electrochemical processes of nucleation and growth of hydroxyapatite on titanium supported by real-time electrochemical atomic forcemicroscopy, Jor. of Bio. Mat. Res. part A 10: 623-633.
- [4] Mazze, R.2009. Growth of Hydroxyapatite crystals from solutions with pH controlled by novel vapor diffusion techniques. Effects of temperature and the acidic phosphoprotein osteopontin on crystals growth, Per. Mineral.73:19- 43.
- [5] Shirkhazadeh, M. 1998. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes, Jor. of. Mat. Sci. 9:67-72.

## The Effect of The Electrochemical Deposition Potential Variation on The Coating of Hydroxyapatite on Commercially pure Titanium (CpTi) and Ti-6Al-4V Alloy

*Aqeel F. Hasan\**

*Jamal F. Hammody\**

*Shaymaa H. Anead\*\**

\*Plasma Department, Applied Physics Center, Material Research Directorate, Ministry of Science and Technology.

\*\* College of Science for Women, University of Baghdad

Received 1, October, 2014

Accepted 15, February, 2015

### **Abstract:**

In this research we investigated the corrosion behavior of the commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy that coated with hydroxyapatite by electrochemical deposition with applied voltage (6,9,12) Volt from aqueous solution containing  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 7.0 \text{ gm/l}$  ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 3.5 \text{ gm/l}$  ,  $\text{Na}(\text{NO}_3)_2 = 8.5 \text{ gm/l}$  in order to improve the bonding strength of hydroxyapatite and medical metals and alloys and increasing the biocompatibility. The coating layer morphology was investigated by XRD, Optical microscope , and SEM tests, the corrosion tests was made by use synthetic simulated body fluid (SBF) , and we found that the appropriate voltage for coating on Ti was 9 Volt and for Ti-6Al-4V was 12 Volt.

**Key words:** Medical materials and Alloys, Electrochemical deposition of Hydroxyapatite Biocompatibility Improvements