

الله الرحمن الرحيم



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

خانم لیلا سرخی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان رسوب نشانی الکتروفورتیک نانو کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت $TiO_2/chitosan$ بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - خوردگی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر تقی شهبازی فراهانی	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر علیرضا صبور روح اقدم	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر پروین علیزاده	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر شاهرخ آهنگرانی	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر پروین علیزاده	دانشیار	

آیین نامه چاپ پایان نامه‌های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه‌های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت‌های علمی - پژوهشی دانشگاه است، بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به "دفتر نشر آثار علمی" دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

"کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد **لیلا سرخی** در رشته **مهندسی مواد - خوردگی و حفاظت مواد** است که در سال **۱۳۹۰** در دانشکده **فنی و مهندسی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر **تقی شهرابی فراهانی** و مشاوره جناب آقای دکتر **علیرضا صبور روح** اقدام از آن دفاع شده است."

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به "دفتر نشر آثار علمی" دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

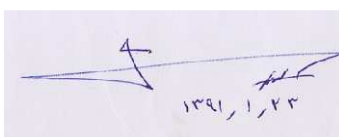
ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **لیلا سرخی** دانشجوی رشته **مهندسی مواد - خوردگی و حفاظت مواد** مقطع **کارشناسی ارشد** تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: **لیلا سرخی**

تاریخ و امضا:



۱۳۹۱، ۱، ۲۳

دستور العمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران لازم است اعضای هیات علمی دانشجویان دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان نامه و رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱: حقوق مادی و معنوی پایان نامه ها / رساله های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هر گونه بهره برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین نامه ها و دستورالعمل های مصوب دانشگاه باشد.

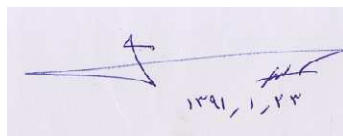
ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی می باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما نویسنده مسئول مقاله باشند.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان نامه / رساله نیز منتشر می شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

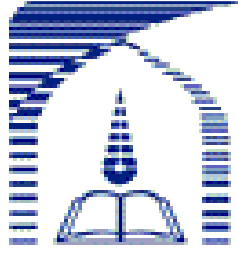
ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آیین نامه های مصوب انجام می شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره های ملی، منطقه ای و بین المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان نامه / رساله و تمامی طرح های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هر گونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.



۱۳۹۱، ۱، ۲۳



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد – خوردگی و حفاظت از مواد

رسوب نشانی الکتروفوریتیک نانو کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/ TiO_2 /chitosan بر روی
فولاد زنگ نزن ۳۱۶L

لیلا سرخی

استاد راهنما:

دکتر تقی شهرابی فراهانی

استاد مشاور:

دکتر علیرضا صبور روح اقدام

۱۳۹۰

تقدیم به

ماور مہربانم

ہمسر عزیزم

و

خولہ نازنینم

تشکر و قدردانی

با امتنان از خداوند متعال در ابتدا بر خود لازم می‌دانم که از زحمات استاد گرانقدر جناب آقای دکتر شهبابی فراهانی که در تمام مدت انجام این پژوهش همواره مرا از راهنمایی‌های ارزشمندشان بهره‌مند نمودند، سپاسگزاری نمایم. همچنین از استاد گرامی جناب آقای دکتر صبور روح اقدم نهایت تشکر و قدردانی را دارم. از جناب آقای مهندس مرتضی فرخی راد که در تمام مدت انجام این کار همواره از تجاربشان استفاده نمودم نهایت تشکر و قدردانی را دارم. در نهایت از آقای مهندس نصیری و تمامی دوستانم در آزمایشگاه خوردگی فلزات سپاسگزارم. همچنین از خانواده‌ی عزیزم که در تمام مراحل زندگی با حمایت‌هایشان در کنار من بودند، نهایت تشکر را دارم.

چکیده

در این پژوهش ابتدا پودر هیدروکسی آپاتیت با روش شیمیایی با ابعاد $30 \pm 5 \text{ nm}$ سنتز شد. سپس پوشش تک جزئی چیتوسان با استفاده از الکل‌های مختلف با غلظت 0.5 g/l چیتوسان ایجاد شد. برای ساخت محلول‌های تک جزئی چیتوسان، چیتوسان به همراه اسید استیک در مخلوط الکل و آب با مقادیر مختلف آب (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰٪) حل شد. پوشش‌های بدست آمده از لحاظ وزن، میکروساختار، چسبندگی و مقاومت به خوردگی بررسی شده و مقدار آب بهینه در هر الکل تعیین شد که برای متانول، اتانول و پروپانول به ترتیب ۵، ۱۵ و ۲۰٪ بدست آمد.

سپس پوشش‌های دو جزئی هیدروکسی آپاتیت- چیتوسان با استفاده از سوسپانسیون‌های 0.5 g/l چیتوسان و 5.2 g/l و 10 g/l HA با غلظت بهینه آب در سه الکل فوق و در ولتاژ ۲۰ ولت و در زمان‌های مختلف ایجاد شدند، در این ولتاژ از سوسپانسیون‌های ایزوپروپانول پوشش تشکیل نشد به همین دلیل در مرحله بعدی پوشش نانو کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- چیتوسان- اکسید تیتانیوم فقط با استفاده از سوسپانسیون‌های اتانول و متانول با غلظت‌های تیتانیای 2 g/l ، 5 و 10 g/l HA و تیتانیای 5 g/l و 2 g/l با 10 g/l HA در ولتاژ ۲۰ و زمان‌های مختلف بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن $316L$ ایجاد شد.

کلید واژه:

الکتروفورسیک، نانو کامپوزیت، هیدروکسی آپاتیت، چیتوسان

ج	فهرست جدول‌ها
د	فهرست شکل‌ها
۱	فصل ۱- مقدمه
۱	۱-۱- مقدمه
۳	فصل ۲- مروری بر منابع
۳	۱-۲- مقدمه
۴	۲-۲- رسوب نشانی الکتروفورتیک (EPD)
۵	۱-۲-۲- سینتیک رسوب نشانی الکتروفورتیک
۶	۲-۲-۲- عوامل مؤثر بر EPD
۱۲	۳-۲- هیدروکسی آپاتیت
۱۲	۱-۳-۲- خواص فیزیکی و مکانیکی هیدروکسی آپاتیت
۱۳	۲-۳-۲- تولید هیدروکسی آپاتیت
۱۸	۴-۲- چیتوسان
۲۲	۵-۲- پوشش‌های دو جزئی هیدروکسی آپاتیت- چیتوسان
۲۲	۱-۵-۲- پوشش‌های دو جزئی هیدروکسی آپاتیت- چیتوسان
۲۸	۲-۵-۲- پوشش‌های دو جزئی هیدروکسی آپاتیت- تیتانیا
۲۹	۶-۲- پوشش‌های سه جزئی
۳۴	فصل ۳- روش انجام پژوهش
۳۴	۱-۳- مقدمه
۳۴	۲-۳- سنتز هیدروکسی آپاتیت
۳۵	۳-۳- پوشش‌دهی چیتوسان
۳۸	۴-۳- رسوب نشانی پوشش‌های نانو کامپوزیتی چیتوسان- هیدروکسی آپاتیت
۳۸	۱-۴-۳- تهیه سوسپانسیون‌ها
۳۸	۲-۴-۳- بررسی سوسپانسیون‌ها
۳۹	۳-۴-۳- بررسی پوشش‌ها
۴۰	۵-۳- رسوب نشانی کامپوزیت چیتوسان- هیدروکسی آپاتیت- تیتانیا
۴۰	۱-۵-۳- تهیه سوسپانسیون

۴۱	رسوب نشانی الکتروفورتیک	۲-۵-۳
۴۱	بررسی پوشش‌ها	۳-۵-۳
۴۳	فصل ۴- نتایج و بحث	
۴۳	نتایج آنالیز پودر	۱-۴
۴۳	XRD	۱-۱-۴
۴۳	تصاویر SEM	۲-۱-۴
۴۴	طیف FTIR	۳-۱-۴
۴۵	پوشش دهی چیتوسان تک جزئی و تعیین آب بهینه	۲-۴
۴۵	بررسی محلول‌ها	۱-۲-۴
۴۷	پوشش دهی	۲-۲-۴
۵۶	خواص پوشش‌ها	۳-۲-۴
۶۱	تعیین درصد آب بهینه	۴-۲-۴
۶۲	رسوب نشانی کامپوزیت چیتوسان - هیدروکسی آپاتیت	۳-۴
۶۲	بررسی سوسپانسیون‌ها	۱-۳-۴
۶۵	رسوب نشانی الکتروفورتیک پوشش‌ها	۲-۳-۴
۶۹	بررسی پوشش‌ها	۳-۳-۴
۷۲	رسوب نشانی کامپوزیت چیتوسان - هیدروکسی آپاتیت - TiO ₂	۴-۴
۷۲	جریان پوشش دهی	۱-۴-۴
۷۳	سینتیک پوشش دهی	۲-۴-۴
۷۵	بررسی ریزساختار پوشش‌ها	۳-۴-۴
۷۹	تصاویر SEM	۴-۴-۴
۸۲	آنالیز FTIR	۵-۴-۴
۸۳	تست خوردگی	۶-۴-۴
۸۷	فصل ۵- نتیجه گیری	
۸۷	نتیجه گیری	۱-۵
۸۷	پیشنهادات	۲-۵
۸۸	فهرست مراجع	

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۲-۱- خواص فیزیکی و مکانیکی هیدروکسی آپاتیت [۱۵].....	۱۳
جدول ۳-۱- مواد مورد نیاز برای تهیه ۱۰۰۰ میلی‌لیتر SBF [۳۹].....	۳۷
جدول ۳-۲- غلظت HA و تیتانیا در سوسپانسیون‌های سه جزئی.....	۴۱

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل ۲-۱- سل دو الکترودی که حرکت ذرات با بار مثبت به سمت کاتد را نشان می‌دهد [۵]..... ۵
- شکل ۲-۲- رابطه بین ضخامت و زمان رسوب نشانی پوشش ZnO بر روی الکترود مس در ولتاژهای اعمالی مختلف [۸]..... ۱۰
- شکل ۲-۳- دانسیته جریان بر حسب زمان رسوب نشانی HA در ولتاژهای مختلف (a) ۵۰V (b) ۱۰۰V (c) ۲۰۰V [۸]..... ۱۰
- شکل ۲-۴- وزن رسوب ایجاد شده از HA بر روی زیرلایه Ti_6Al_4V بر حسب ولتاژ اعمالی در زمان‌های مختلف (a) ۳۰ (b) ۱۲۰ ثانیه [۸]..... ۱۱
- شکل ۲-۵- پایداری دانسیته جریان در آن- پروپانول با در ولتاژهای اعمالی مختلف [۸]..... ۱۲
- شکل ۲-۶- الگوهای xrd نانو ذرات HA تولید شده با روش (a) اسید باز (b) استات کلسیم و (c) metathesis [۱]..... ۱۴
- شکل ۲-۷- طیف FTIR بلور هیدروکسی آپاتیت [۲۴]..... ۱۶
- شکل ۲-۸- ساختار شیمیایی چیتوسان [۳۱]..... ۱۸
- شکل ۲-۹- رسانایی و موصلیت محلول‌های رقیق چیتوسان به عنوان تابعی از pH در غلظت ۰/۰۸٪ حجمی [۲۹]..... ۲۰
- شکل ۲-۱۰- تصاویر SEM فیلم چیتوسان تولید شده با میدان الکتریکی متفاوت (a) ۵ V/cm و (b) ۱۰V/cm با زمان پوشش دهی ۷ دقیقه [۲۷]..... ۲۱
- شکل ۲-۱۱- طیف FTIR چیتوسان خالص [۲۷]..... ۲۲
- شکل ۲-۱۲- تصاویر SEM مقطع عرضی پوشش‌های HA-چیتوسان بر روی زیرلایه گرافیت از سوسپانسیون HA ۸g/L در مخلوط اتانول-۱۷٪ حجمی حاوی ۰/۵g/L چیتوسان در دانسیته جریان $۰/۱\text{mA/cm}^2$ و زمان (a) ۳ (b) ۵ (c) ۷ دقیقه [۳]..... ۲۴
- شکل ۲-۱۳- نتایج (a,b) TG (c,d) DTA برای (a,c) چیتوسان اولیه (b,d) رسوب چیتوسان بدست آمده از محلول ۰/۵ g/L چیتوسان [۳]..... ۲۶
- شکل ۲-۱۴- نتایج (a,b,c,d) TG و (e,f,g,h) DTA برای (a,e) پودر اولیه HA و رسوبات کامپوزیتی HA-چیتوسان بدست آمده از سوسپانسیون‌های ۰/۳g/L حاوی (b,f) ۰/۱g/L (c,g) ۰/۵g/L و (d,h) ۰/۷g/L چیتوسان [۳]..... ۲۶

شکل ۲- ۱۵- مقدار (a) HA و (b) چیتوسان در پوشش‌ها برحسب مقادیر HA در سوسپانسیون‌های حاوی ۰/۵ g/L چیتوسان [۳۰].....	۲۷
شکل ۲- ۱۶- طیف FTIR پوشش‌های کامپوزیتی HA- چیتوسان، تهیه شده از سوسپانسیون ۰/۵g/L چیتوسان حاوی ۱g/L HA در ولتاژ رسوب‌نشانی ۲۰V [۳۶].....	۲۷
شکل ۲- ۱۷- تصاویر SEM (a,b) کامپوزیت چیتوسان-CaSiO ₃ و (c,d) کامپوزیت چیتوسان-HA - CaSiO ₃ بر روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن، تهیه شده از سوسپانسیون ۰/۵g/L چیتوسان، ۰/۳ g/L CaSiO ₃ با HA ۰g/L و ۱g/L [۳۰].....	۳۲
شکل ۲- ۱۸- تصاویر SEM سطح رسوب‌های آماده شده از محلول ۰/۵ g/L چیتوسان حاوی ۱g/L HA و ۱g/L HA و ۱mM AgNO ₃ [۳۸].....	۳۳
شکل ۳- ۱- فلوجارت مراحل کاری پروژه.....	۴۲
شکل ۴- ۱- تصویر XRD پودر تولید شده.....	۴۳
شکل ۴- ۲- تصویر SEM پودر سنتز شده.....	۴۴
شکل ۴- ۳- طیف FTIR پودر بدست آمده.....	۴۴
شکل ۴- ۴- pH محلولهای ۰/۵ g/L چیتوسان در الکل‌های مختلف با مقدار آب متفاوت.....	۴۵
شکل ۴- ۵- تغییرات هدایت محلول‌ها با مقدار آب موجود.....	۴۶
شکل ۴- ۶- تأثیر نوع الکل بر جریان پوشش‌دهی در محلول‌های حاوی ۲۰٪ آب در ولتاژ ۶۰ ولت.....	۴۷
شکل ۴- ۷- تأثیر ولتاژ بر جریان پوشش‌دهی چیتوسان از محلول ایزوپروپانول حاوی ۲۰٪ آب و g/L ۰/۵ چیتوسان.....	۴۸
شکل ۴- ۸- اثر مقدار آب موجود در محلول بر روی جریان پوشش‌دهی از محلول‌های اتانول.....	۴۸
شکل ۴- ۹- اثر تغییر ولتاژ بر وزن پوشش‌های بدست آمده از محلول‌های متانول-۰/۵٪ آب حاوی ۰/۵ g/L چیتوسان.....	۵۰
شکل ۴- ۱۰- اثر نوع الکل بر وزن پوشش‌های بدست آمده از محلول‌های ۲۰٪ آب در ۶۰ ولت.....	۵۱
شکل ۴- ۱۱- اثر مقدار آب بر سینتیک پوشش‌دهی از محلول‌های ۰/۵g/L چیتوسان در ایزوپروپانول با مقادیر مختلف آب در ولتاژ ۲۰V.....	۵۱
شکل ۴- ۱۲- اثر مقدار آب بر سینتیک پوشش‌دهی از محلول‌های ۰/۵g/L چیتوسان در متانول در ولتاژ ۲۰.....	۵۲
شکل ۴- ۱۳- اثر مقدار آب بر سینتیک پوشش‌دهی از محلول‌های ۰/۵g/L چیتوسان در اتانول در ولتاژ ۶۰.....	۵۳

- شکل ۴- ۱۴- تغییر هدایت محلول‌های چیتوسان در متانول با درصدهای مختلف آب بدست آمده با هدایت سنج و با استفاده از مولتی متر ۵۴
- شکل ۴- ۱۵- تغییر هدایت محلول‌های چیتوسان در اتانول با درصدهای مختلف آب بدست آمده با هدایت سنج و با استفاده از مولتی متر ۵۴
- شکل ۴- ۱۶- تغییر هدایت محلول‌های چیتوسان در ایزوپروپانول با درصدهای مختلف آب بدست آمده با هدایت سنج و با استفاده از مولتی متر ۵۴
- شکل ۴- ۱۷- اثر افزایش درصد آب بر روی شکل ظاهری و میزان حباب‌ها در اتانول با ولتاژ ۶۰ ولت و زمان ۱۰ دقیقه (a) (b) (c) (d) (e) (f) و ۷۵٪ آب ۵۶
- شکل ۴- ۱۸- اثر نوع الکل بر میزان حباب‌ها در پوشش‌های بدست آمده از محلول حاوی ۷۵٪ آب در ولتاژ ۶۰ و زمان ۶ دقیقه (a) متانول (b) اتانول (c) پروپانول ۵۷
- شکل ۴- ۱۹- تأثیر ولتاژ اعمالی بر سطح پوشش‌های بدست آمده از محلول ۰/۵g/L چیتوسان در متانول ۷۵٪ آب (a) ۲۰ و (b) ۶۰ ولت ۵۷
- شکل ۴- ۲۰- اثر مقدار آب بر چسبندگی پوشش‌های بدست آمده از اتانول در ۲۰ ولت و ۸ دقیقه (a) (b) (c) (d) (e) و ۵۰٪ آب ۵۸
- شکل ۴- ۲۱- اثر مقدار آب بر چسبندگی پوشش‌های بدست آمده از ایزوپروپانول در ۲۰ ولت و ۸ دقیقه ۵۸
- شکل ۴- ۲۲- اثر مقدار آب بر چسبندگی پوشش‌های بدست آمده از متانول در ۲۰ ولت و ۸ دقیقه (a) (b) (c) (d) (e) ، ۲۰ (f) و ۷۵٪ آب ۵۸
- شکل ۴- ۲۳- اثر مقدار آب موجود در محلول پروپانولی بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های تشکیل شده در ۲۰ ولت و ۱۰ دقیقه در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C ۵۹
- شکل ۴- ۲۴- اثر مقدار آب در محلول اتانول حاوی ۰/۵ g/L چیتوسان بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های تشکیل شده در ۲۰ ولت و ۱۰ دقیقه، در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C ۶۰
- شکل ۴- ۲۵- اثر مقدار آب در محلول متانول حاوی ۰/۵ g/L چیتوسان بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های تشکیل شده در ۶۰ ولت و ۱۰ دقیقه، در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C ۶۰
- شکل ۴- ۲۶- تأثیر ولتاژ اعمالی بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های بدست آمده از محلول متانول ۵٪ آب حاوی ۰/۵g/L چیتوسان در ۱۰ دقیقه، در محلول SBF در دمای ۳۷ °C ۶۱
- شکل ۴- ۲۷- طیف FTIR پودر جدا شده از سوسپانسیون‌های اتانول، متانول و ایزوپروپانول حاوی چیتوسان و ۱۰g/l HA ۶۳
- شکل ۴- ۲۸- آنالیز TG (a,b,c) و DTA (d,e,f) پودر ته نشین شده از سوسپانسیون‌های ۰/۵g/L چیتوسان و ۱۰ g/L HA در متانول (a,e)، اتانول (b,f) و ایزوپروپانول (c,d) ۶۳

- شکل ۴- ۲۹- مقایسه جریان پوشش‌دهی از سوسپانسیون‌های چیتوسان در اتانول ۱۵٪ آب با مقادیر مختلف HA ۶۵
- شکل ۴- ۳۰- مقایسه جریان پوشش‌دهی برای سوسپانسیون‌های چیتوسان در متانول ۵٪ آب با مقادیر مختلف HA ۶۵
- شکل ۴- ۳۱- تأثیر میزان HA بر وزن پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های متانول ۵٪ آب در ولتاژ ۲۰۷ ۶۶
- شکل ۴- ۳۲- تأثیر میزان HA بر وزن پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های اتانول ۱۵٪ آب در ولتاژ ۲۰۷ ۶۶
- شکل ۴- ۳۳- آنالیز (a,b) TG و (c,d) DTA رسوب ایجاد شده از سوسپانسیون‌های ۰/۵g/L چیتوسان و ۱۰ g/L HA در (a,d) اتانول و (c,b) متانول ۶۸
- شکل ۴- ۳۴- تأثیر زمان بر سطح پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های ۰/۵ g/L چیتوسان و ۵g/L HA در متانول (a) ۲(b) ۴(c) ۶(d) ۸ و (e) ۱۰ دقیقه ۶۹
- شکل ۴- ۳۵- تأثیر نوع حلال بر پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های ۰/۵ g/L چیتوسان و ۱۰g/L HA در زمان ۴ دقیقه (a) اتانول-۱۵٪ آب (b) متانول-۵٪ آب ۷۰
- شکل ۴- ۳۶- اثر زمان بر مقاومت خوردگی پوشش‌های ایجاد شده در ولتاژ ۲۰۷ از سوسپانسیون‌های متانول حاوی HA، ۱۰g/L در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C ۷۱
- شکل ۴- ۳۷- تأثیر غلظت HA بر مقاومت به خوردگی پوشش‌های اتانول ۰/۵g/L چیتوسان و HA در دمای ۳۷ °C در محلول SBF ۷۱
- شکل ۴- ۳۸- تفاوت نوع الکل بر جریان پوشش‌دهی از سوسپانسیون‌های حاوی HA ۱۰g/L و TiO₂ ۵g/L ۷۲
- شکل ۴- ۳۹- تأثیر غلظت تیتانیا بر وزن پوشش‌ها در سوسپانسیون‌های حاوی ۱۰g/L هیدروکسی آپاتیت (الف) اتانول (ب) متانول ۷۳
- شکل ۴- ۴۰- تأثیر غلظت تیتانیا بر وزن پوشش‌ها در سوسپانسیون‌های حاوی ۵g/L هیدروکسی آپاتیت (الف) اتانول (ب) متانول ۷۳
- شکل ۴- ۴۱- تأثیر غلظت تیتانیا بر وزن پوشش‌ها در سوسپانسیون‌های حاوی ۲g/L هیدروکسی آپاتیت (الف) اتانول (ب) متانول ۷۴
- شکل ۴- ۴۲- اثر زمان بر پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون ۰/۵g/L چیتوسان/۱۰g/L HA و ۱۰ g/L تیتانیا در اتانول (a) ۳۰ ثانیه (b) ۲(c) ۴(d) ۶(e) ۸ و (f) ۱۰ دقیقه ۷۶
- شکل ۴- ۴۳- اثر زمان بر پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون ۰/۵g/L چیتوسان/۱۰g/L HA و ۵ g/L تیتانیا در اتانول (a) ۳۰ ثانیه (b) ۲(c) ۴(d) ۶(e) ۸ و (f) ۱۰ دقیقه ۷۷

شکل ۴- ۴۴- اثر زمان بر پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون ۰/۵g/L چیتوسان/HA ۱۰g/L و ۲ g/L تیتانیا در اتانول (a) ۳۰ ثانیه (b) ۲ (c) ۴ (d) ۶ (e) ۸ و (f) ۱۰ دقیقه..... ۷۸

شکل ۴- ۴۵- اثر زمان بر سطح ظاهری پوشش‌های اتانول حاوی ۰/۵g/L چیتوسان/HA ۱۰g/L و ۱۰ g/L تیتانیا (a) ۳۰ ثانیه (b) ۲ (c) ۴ (d) ۶ (e) ۸ و (f) ۱۰ دقیقه..... ۷۸

شکل ۴- ۴۶- اثر نوع الکل بر سطح پوشش و ترک‌ها در پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون چیتوسان حاوی ۱۰g/L HA و ۲g/L TiO₂ در زمان پوشش دهی ۲ دقیقه (a) اتانول (b) متانول..... ۷۹

شکل ۴- ۴۷- تصاویر SEM پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های اتانول حاوی چیتوسان ۰/۵g/L و ۱۰ g/L HA با غلظت تیتانیای (a) ۰ (b) ۲ (c) ۵ و (d) ۱۰g/L..... ۸۰

شکل ۴- ۴۸- تصاویر SEM پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های اتانول حاوی چیتوسان ۰/۵g/L و تیتانیای ۵ g/L با غلظت HA (a) ۲ (b) ۵ و (c) ۱۰g/L..... ۸۱

شکل ۴- ۴۹- تصاویر SEM پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های حاوی HA ۵g/L و ۲g/L تیتانیا در الکل‌های مختلف (a) متانول (b) اتانول..... ۸۲

شکل ۴- ۵۰- طیف FTIR پوشش تشکیل شده از سوسپانسیون سه جزئی..... ۸۳

شکل ۴- ۵۱- اثر افزایش غلظت تیتانیا بر مقاومت خوردگی پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های اتانول حاوی ۱۰g/L HA و ۰/۵g/L چیتوسان در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C..... ۸۴

شکل ۴- ۵۲- اثر افزایش غلظت تیتانیا بر مقاومت خوردگی در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C برای پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های HA ۱۰g/L و چیتوسان در متانول..... ۸۴

شکل ۴- ۵۳- اثر غلظت HA بر مقاومت خوردگی در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های متانول حاوی ۰/۵ g/L چیتوسان، ۲ g/L تیتانیا و مقادیر مختلف HA..... ۸۵

شکل ۴- ۵۴- اثر زمان بر روی مقاومت خوردگی پوشش‌های بدست آمده از سوسپانسیون‌های ۱۰g/L HA و ۲ g/L تیتانیا، در محلول SBF و در دمای ۳۷ °C..... ۸۵

فصل ۱ - مقدمه

۱-۱- مقدمه

هیدروکسی آپاتیت^۱ ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{HA})$) مهم‌ترین جزء معدنی استخوان است که به دلیل شباهت ترکیب شیمیایی فرم مصنوعی آن با ترکیب معدنی استخوان، زیست سازگاری، زیست فعالی و توانایی پیوند مناسب با استخوان ماده‌ای مهم برای ایمپلنت‌های زیست پزشکی و دندان پزشکی می‌باشد. همچنین این ماده در بسیاری صنایع مانند ستون‌های مایع کروماتوگرافی، تقویت کاتالیست، مواد رنگی، حامل‌های پودری، سنسورهای شیمیایی، رساناهای یون و کندکننده‌های سلول‌های سرطانی و غیره هم کاربرد دارد. ولی با توجه به اینکه HA دارای خواص مکانیکی ضعیفی است، برای کاربردهایی که نیازمند بارگذاری بالا هستند، مناسب نمی‌باشد. محدودیت‌های دیگر این ماده استحکام کششی ضعیف، مقاومت به خستگی کم، ناهم‌انگهی مدول الاستیک می‌باشد. یکی از راه‌های غلبه بر این موضوع ایجاد پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح ایمپلنت‌های فلزی می‌باشد. ایمپلنت‌های پوشش داده شده با HA، مجموعه‌ای از خواص مکانیکی بالای فلز و زیست سازگاری^۲ و زیست فعالی^۳ بالای HA را داشته و برای کاربرد در ایمپلنت‌های تحت بار مناسب می‌باشد [۱، ۲، ۳ و ۴].

هیدروکسی آپاتیت با روش‌های مختلفی نظیر سل ژل، هیدروترمال و روش شیمیایی تر تولید می‌شود. در بین این روش‌ها، روش شیمی تر، روشی سریع و ارزان قیمت است و پودر حاصل از این روش با ابعاد نانو می‌باشد. یکی از مهم‌ترین روش‌های تولید پوشش HA بر روی ایمپلنت‌ها، روش رسوب نشانی الکتروفوریتیک است. این روش به علت تجهیزات ساده و ارزان قیمت و قابلیت پوشش‌دهی اجسام با اشکال پیچیده، گستردگی فراوانی دارد. در این روش با کنترل پارامترهای مختلف نظیر زمان، ولتاژ اعمالی، فاصله بین الکترودها و پارامترهای مربوط به سوسپانسیون نظیر ویسکوزیته و پتانسیل ذرات می‌توان کیفیت پوشش‌های مورد نظر را تغییر داد [۵ و ۶].

¹ Hydroxy apatite

² biocompatible

³ bioactivite

امروزه به منظور بهبود خواص هیدروکسی آپاتیت از پوشش‌های کامپوزیتی HA بر روی ایمپلنت‌ها استفاده می‌شود. ولی بایستی توجه شود که مواد مورد استفاده در کامپوزیت اثر منفی بر خواص بیولوژیکی و زیست سازگاری HA نداشته باشند. در بسیاری از موارد به دلیل زیست فعالی ضعیف و یا خشی فازهای تقویت کننده، پوشش‌های نانو کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت خواص بیولوژیکی بسیار پایین‌تری نسبت به پوشش‌های غیرکامپوزیتی دارا می‌باشند. به دلیل خواص بیولوژیکی بسیار مطلوب اکسید تیتانیم و مقاومت به خوردگی بالای این ماده در محیط فیزیولوژیک، امروزه ساخت پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- اکسید تیتانیم رو به افزایش می‌باشد. به منظور افزایش چسبندگی پوشش‌های الکتروفوریتیک هیدروکسی آپاتیتی، این پوشش‌ها در دمای بالا سینتر می‌شوند؛ اما به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه، سینترینگ منجر به افزایش ترک‌های سطحی می‌شود. یکی از روش‌های افزایش چسبندگی پوشش‌ها استفاده از مواد پلیمری است، که مزیت کارکرد در دمای محیط را به همراه داشته و از ترک خوردن سطح جلوگیری می‌شود. توجهات زیادی بر تولید پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - چیتوسان شده است [۷ و ۳].

در این پژوهش به منظور تولید پوششی با خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی بالا و خواص زیستی مطلوب از روش الکتروفوریتیک برای تولید پوشش نانو کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- چیتوسان و نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- چیتوسان- TiO_2 بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L استفاده شد. همچنین به منظور بررسی اثر آب بر روی پوشش دهی چیتوسان از الکل‌های مختلف ابتدا پوشش‌های چیتوسان در الکل‌های با مقادیر آب مختلف با روش الکتروفوریتیک انجام شد. پودر هیدروکسی آپاتیت استفاده شده در این پژوهش با استفاده از روش شیمیایی تر سنتز گردید.

فصل ۲ - مروری بر منابع

۲-۱- مقدمه

هیدروکسی آپاتیت (HA) یکی از مهم‌ترین موادی است که در ساخت ایمپلنت‌های پزشکی و دندان پزشکی استفاده می‌شود. به منظور بهبود خواص مکانیکی این ماده از پوشش‌دهی آن بر روی زیرلایه فلزی استفاده می‌شود. برای افزایش استحکام چسبندگی آن به زیرلایه فلزی از برخی مواد پلیمری نظیر چیتوسان^۱ استفاده می‌گردد. این پوشش‌ها با روش‌های مختلفی نظیر سل ژل، غوطه‌وری، اسپری پلاسمایی، لیزر پالسی و غیره ایجاد شده‌اند. یکی از مهم‌ترین و مؤثرترین روش‌ها برای پوشش‌دهی HA روش رسوب نشانی الکتروفوریتیک^۲ (EPD) می‌باشد که در موارد بسیاری از این روش استفاده شده است. به دلیل مزایای این روش نظیر سادگی و ارزانی دستگاه‌های آن و همچنین قابلیت تشکیل پوشش بر روی زمینه با اشکال پیچیده، استفاده از این روش گسترش یافت. در این روش با کنترل پارامترهای موثر مانند زمان و ولتاژ اعمالی می‌توان کیفیت پوشش حاصله را تغییر داد.

برای بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های ایجاد شده روی ایمپلنت‌ها از کامپوزیت HA با دیگر مواد معدنی نظیر اکسید سیلیسیم (SiO₂)، اکسید تیتانیوم (TiO₂) و غیره استفاده شده است. به عنوان مثال برای بهبود چسبندگی سطح و جلوگیری از ایجاد ترک روی پوشش و جدایش پوشش از زیرلایه، از سینترینگ استفاده می‌شده است که مشکلات کار در دمای بالا نظیر تغییر فاز زمینه و اکسیداسیون فلز را به همراه داشت. امروزه برای ایجاد چسبندگی از کامپوزیت HA- پلیمر استفاده می‌شود که مزیت دمای پایین کاری را به همراه دارد.

¹ chitosan

² Electrophoretic deposition

۲-۲- رسوب نشانی الکتروفوریک (EPD)

روش‌های بسیاری مانند غوطه‌وری^۱، پوشش‌دهی سل ژل، پاشش یون^۲، رسوب نشانی لیزر پالسی، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، پاشش پلاسمایی و رسوب نشانی الکتروفوریک و غیره برای تولید پوشش HA بر روی ایمپلنت‌های فلزی وجود دارد [۵۱]. به علت سادگی و تنوع، پاشش پلاسمایی تنها پروسه تجاری برای تولید پوشش‌های HA بر سطح ایمپلنت‌های فلزی می‌باشد. گرچه، پایداری طولانی مدت پوشش‌های پاشش پلاسمایی به خاطر درجه بالای تخلخل، استحکام پیوند ضعیف، حضور مقدار کمی فاز آمورف با ترکیب غیراستوکیومتری و غیر یکنواختی مشکل می‌باشد و از این نظر روش‌های دیگر تولید ارجح می‌باشند. در بین روش‌های مختلف تولید، EPD یک روش امیدبخش با مزایای زمان کوتاه تشکیل، سادگی و ارزانی دستگاه‌ها و قابلیت پوشش‌دهی ایمپلنت‌های با شکل پیچیده می‌باشد. این روش یک پروسه کوبیدی است که کنترل آسان ضخامت و کیفیت پوشش‌ها از طریق تنظیمات ساده‌ی زمان رسوب نشانی، پتانسیل اعمالی و مورفولوژی پودر میسر می‌باشد.

EPD یک فرایند دو مرحله‌ای است که معمولاً در یک سل دو الکترودی (شکل ۲-۱) انجام می‌شود. در مرحله اول ذرات باردار معلق در سوسپانسیون در اثر اعمال میدان الکتریکی به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت کرده (الکتروفورسیس) و در مرحله بعد ذرات در الکتروود رسوب کرده و فیلم نسبتاً متراکم و یکنواختی ایجاد می‌کنند (رسوب نشانی) [۶]. با توجه به الکتروودی که پوشش در آن ایجاد می‌شود، دو نوع رسوب نشانی الکتروفوریک می‌تواند وجود داشته باشد. زمانی که ذرات به صورت مثبت باردار می‌شوند، رسوب در کاتد ایجاد می‌شود و فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریک کاتدی نامیده می‌شود. رسوب ذرات با بار منفی در آند انجام می‌شود و فرآیند رسوب نشانی الکتروفوریک آندی نامیده می‌شود. با تغییر مناسب بار سطحی ذرات، هر یک از دو نوع رسوب نشانی را می‌توان اجرا نمود [۸].

¹ Dip coating

² Ion sputtering