

پوشش دو لایه HA/TiO<sub>2</sub> بر روی زیر لایه Ti-6Al-4V به روش کند و پاش

## مگنترون RF

حمید جعفری<sup>۱</sup>، مرتضی تمیزی فر<sup>۲\*</sup>، علی نعمتی<sup>۳</sup><sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت<sup>۳</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

\* tamizifar@iust.ac.ir

## چکیده:

در تحقیق حاضر، لایه‌هایی از HA، TiO<sub>2</sub> و HA/TiO<sub>2</sub> با روش کند و پاش مگنترون AC و DC بر روی زیر لایه Ti-6Al-4V پوشش داده شدند. در این جا با تعیین پارامترهای بهینه پوشش‌دهی که برای هیدروکسی آپاتیت توان ۱۷۵ W و برای تک لایه تیتانیا نسبت آرگون به اکسیژن (Ar/O<sub>2</sub>) ۳۰/۷۰ بود، نمونه دو لایه HA/TiO<sub>2</sub> پوشش‌دهی گردید. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده، مورفولوژی و زبری سطح به ترتیب از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) بهره گرفته شد. همچنین اثر دما در عملیات حرارتی بر رشد لایه هیدروکسی آپاتیت مورد بررسی قرار گرفت. با غوطه‌وری نمونه‌ها درون مایع شبیه‌سازی بدن (SBF) آزمایش خوردگی نیز انجام شد. نتایج XRD وجود فازهای HA و TiO<sub>2</sub> را در پوشش‌های مربوطه تأیید می‌کنند. ضمن این که مشاهده گردید با انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه چند لایه، پیک‌های مربوط به HA رشد داشته و نیز مقاومت به خوردگی بهبود یافته است؛ به طوری که شاخص دانسیته جریان خوردگی از مقدار  $0.041 \mu A.cm^{-2}$  برای نمونه تک لایه هیدروکسی آپاتیت، به مقدار  $0.015$ ،  $0.007$  و  $0.003$  به ترتیب برای نمونه با پوشش چند لایه عملیات حرارتی نشده و نمونه‌های چند لایه عملیات حرارتی شده در  $500^{\circ}C$  و  $800^{\circ}C$  کاهش یافت. بدین ترتیب نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده در  $800^{\circ}C$  بهترین مقاومت به خوردگی را دارا بود. همچنین تصاویر SEM حاکی از تشکیل لایه نازکی از HA و TiO<sub>2</sub> با ضخامت در حدود  $300nm$  دارد. داده‌های AFM بیان می‌دارند که زبری سطح زیر لایه بدون پوشش با اعمال پوشش‌های تک لایه HA و TiO<sub>2</sub> و چند لایه HA/TiO<sub>2</sub> بهبود یافته است. طبق این داده‌ها نمونه‌های تک لایه TiO<sub>2</sub> و HA زبری سطح تقریباً یکسان (در حدود  $64 \text{ \AA}$ ) داشتند. در مورد نمونه چند لایه عملیات حرارتی نشده، عدد  $73/5 \text{ \AA}$  بهبود خوبی در زبری سطح را نشان می‌دهد. برای نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده در  $800^{\circ}C$  این عدد به شدت افزایش یافته و شاهد رشد شدیدی بوده است که نشان از اثر بسیار مثبت انجام عملیات حرارتی بر خواص سطحی پوشش هیدروکسی آپاتیت می‌باشد.

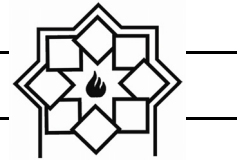
## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ دی ۱۳۹۵

پذیرش: ۷ شهریور ۱۳۹۶

## کلید واژه:

هیدروکسی آپاتیت، لایه نازک، Ti-6Al-4V، کند و پاش مگنترون



## ۱- مقدمه

در حال حاضر، کند و پاش مگنترون مؤثرترین فرآیند برای لایه‌نشانی طیف وسیعی از مواد لایه نازک می‌باشد. نیروی محرکه اصلی در توسعه این روش تقاضای روز افزون برای لایه‌های نازک کاربردی و با کیفیت بالا در صنایع گوناگون می‌باشد. در بسیاری از موارد، لایه‌های ایجاد شده با روش کند و پاش مگنترون نسبت به لایه‌هایی که با سایر فرآیندهای PVD ایجاد شده‌اند، برتری‌هایی داشته است.

در سیستم کند و پاش مگنترون، یک میدان مغناطیسی قوی در نزدیکی سطح تارگت ایجاد می‌شود که باعث انتقال الکترون‌ها به سمت شارهای مغناطیسی مارپیچ گونه<sup>۱</sup> می‌شود. این شرایط ایجاد پلاسما در نزدیکی سطح تارگت را در پی دارد بدون این که به لایه تشکیل شده بر روی سطح زیرلایه آسیب رسانده و تغییری در شرایط استکیومتری و یکنواختی ضخامت لایه نازک نشانداده شده ایجاد کند. مضافاً این که در یک سیستم کند و پاش مگنترون RF، الکترون‌های تولید شده مسافتی را طی می‌کنند؛ بنابراین احتمال یونیزاسیون بیشتر اتم‌های گاز خنثی (معمولاً  $\text{Ar}^+$ ) و تولید یک پلاسما با تراکم بالای پایدار افزایش می‌یابد. به طور خلاصه، اتم‌های آرگون یونیزه شده سطح تارگت را بمباران کرده و آزادسازی مولکول‌ها / اتم‌ها و تشکیل لایه نازک بر روی زیرلایه را موجب می‌گردند [۱-۳].

کند و پاش مگنترون RF مزایای مضاعفی را نیز به همراه دارد از قبیل استفاده از تارگت‌های نارسانا، اثرات باردهی<sup>۲</sup> و کاهش تشکیل قوس<sup>۳</sup> به دلیل بهره‌گیری از میدان

الکتریکی متغیر (فرکانس RF). ذکر این نکته ضروری است که کند و پاش مگنترون RF به طور ویژه‌ای در لایه‌نشانی لایه‌های نازک با تارگت‌هایی از مواد نارسانا مزیت دارد. این امر به منبع تغذیه RF و یک شبکه هماهنگ امپدانس<sup>۴</sup> میان مولد RF و تارگت برمی‌گردد. همچنین بایستی متذکر شد که بدون استفاده از یک مگنترون، ممکن است در تشکیل لایه نازک از مواد نارسانا مشکلات متعددی ایجاد گردد مانند واکنش شیمیایی میان ماده تارگت و گاز خنثی درون محفظه خلاء دستگاه. ترکیبات اکسیدی و نیتریدی نمونه‌هایی از لایه‌های نازک توسعه یافته با کند و پاش واکنشی<sup>۵</sup> هستند به طوری که ترکیبات لایه نازک آن‌ها با تنظیم فشار نسبی گازهای خنثی و واکنشی داخل محفظه خلاء، قابل کنترل می‌باشد [۱].

در لایه‌نشانی بیوسرامیک‌ها روش‌های متعددی وجود دارد، مانند پلاسما اسپری، اسپری الکترواستاتیک، لیزر پالسی<sup>۶</sup>، اکسیداسیون میکرووقوسی<sup>۷</sup>، لایه نشانی سل - ژل و نیز کند و پاش مگنترون [۷-۵ و ۴]. از آنجایی که پوشش‌دهی یک کاشتنی فلزی با سرامیک‌ها، کاهش آزادسازی یون از آلیاژ فلزی به بدن و به نوعی مقاومت به خوردگی بالاتر را به همراه دارد که خود یک مزیت است، استفاده از کند و پاش مگنترون در پوشش‌دهی کلسیم فسفات‌ها، یک روش ایده‌آل برای ایجاد لایه سرامیکی زیست‌سازگار بر روی کاشتنی‌های فلزی می‌باشد. در این جا با انتخاب پارامترهای لایه‌نشانی مناسب امکان ایجاد یک پوشش کلسیم فسفات (CaP) مطلوب و حتی پوشش‌های کامپوزیت وجود دارد.

<sup>4</sup> Impedance matching network

<sup>5</sup> Reactive sputtering

<sup>6</sup> Pulsed laser

<sup>7</sup> Micro-arch oxidation

<sup>1</sup> Spiral

<sup>2</sup> Charge-up effects

<sup>3</sup> Arching



کامپوزیت HA/Ti را مورد مطالعه قرار دادند. ایشان مشاهده کردند که با افزودن ۱۰ درصد حجمی از پودر Ti در تارگت، بهینه‌ترین خواص مکانیکی از قبیل صافی سطح، چسبندگی پوشش به زیرلایه و عدم وجود ترک بدست آمد [۱۰].

در جهت ارتقاء و بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت بر روی آلیاژهای تیتانیوم، محققان به سمت استفاده از پوشش‌های چند لایه رفتند که در آن‌ها لایه بیرونی HA توسط یک لایه میانی به زیرلایه تیتانیومی متصل می‌گردد. در تحقیقی که توسط Nelea و همکارانش انجام گرفت، پوششی از هیدروکسی آپاتیت بر روی زیرلایه Ti-5Al-2.5F به روش کند و پاش RF ایجاد گردید. در این جا اثر وجود و عدم وجود لایه میانی<sup>۴</sup> TiN بر خواص مکانیکی این پوشش مورد مطالعه بوده است. ایشان دریافتند که وجود لایه میانی TiN موجب بهبود و ارتقاء خواص مکانیکی پوشش به ویژه سختی، سفتی و نیز رسیدن به پوششی با تراکم بالاتر شده است [۱۵].

در همین زمینه Lin و همکارش پوشش دو لایه‌ای از HA و TiO<sub>2</sub> را با روش تراسب الکترولیت<sup>۵</sup> بر روی زیرلایه تیتانیومی ایجاد کردند. آن‌ها مشاهده کردند که وجود لایه میانی TiO<sub>2</sub> موجب پایدار شدن پوشش هیدروکسی آپاتیت و جلوگیری از استحاله فاز در دماهای بالا می‌گردد و نیز زیست‌فعالی بیشتری را نسبت به زیرلایه تیتانیومی موجب می‌گردد. همچنین مشاهده گردید وجود لایه میانی TiO<sub>2</sub> موجب افزایش چشمگیر استحکام چسبندگی پوشش HA از ۱۱/۳ MPa به ۴۶/۷ MPa شده است [۱۶].

در مطالعه دیگری، مقایسه‌ای میان انواع پوشش تک لایه

بنابراین، کاشتنی‌هایی (عمدتاً آلیاژ تیتانیوم) با پوشش‌های سرامیکی بسیار خوبی برای کاربردهای دائمی دندانی و اورتوپدی در دسترس خواهد بود [۴].

در همین راستا، در برخی از مطالعات، با پوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی زیر لایه تیتانیومی به روش کند و پاش RF<sup>۱</sup> در فشارهای مختلف آرگون نشان داده شده است که در فشارهای بالا، اثر متناقضی بروز می‌کند. از یک طرف، افزایش میزان گاز یونیزه آرگون و در پی آن ایجاد پوششی دهی بهتر و بیشتر صورت می‌گیرد. از طرف دیگر، این افزایش فشار منجر به تجزیه HA به فازهای دیگری مانند  $\beta$ -TCP و TTCP و  $\beta$ -PYR و CaO می‌گردد. در این میان، CaO به دلیل واکنش در بدن موجود زنده و ایجاد مشکلاتی نظیر التهاب، سوزش و مسمومیت<sup>۲</sup> (عدم زیست‌سازگاری) در بدن، فازی نامطلوب در پوشش‌های فسفات کلسیم می‌باشد. به منظور شناسایی فازهای متعدد تشکیل شده در پوشش به روش کند و پاش، از پراش اشعه ایکس (XRD) بهره گرفته می‌شود. اما از آنجایی که شناسایی فاز و به ویژه فاز نامطلوب CaO در اسکن نرمال به دلیل نازک بودن پوشش دشوار است، از XRD در زوایای پایین<sup>۳</sup> استفاده می‌گردد [۸].

همچنین مشاهده شده است که پوشش‌های HA خواص مکانیکی ضعیف داشته و ترد و شکننده می‌باشند [۹-۱۴] و در ضخامت‌های کمتر از ۱  $\mu\text{m}$  سرعت انحلال آن‌ها در بافت موجود زنده بالاتر است که این مطلوب نیست [۹]. در همین راستا، Ding و همکارانش ایده بهره‌گیری از

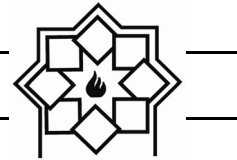
<sup>1</sup> Radio Frequency

<sup>2</sup> Poisoning of Cells

<sup>3</sup> Low-Angle X-Ray Diffraction

<sup>4</sup> Buffer layer

<sup>5</sup> Electrolytic deposition



درون خشک کن قرار داده شد تا اتانول باقی مانده بر سطح آن‌ها حذف گردد.

جهت ساخت تارگتی از HA، از پودر هیدروکسی آپاتیت ساخت شرکت آمریکایی Berkeley Advanced Biomaterials (کد BABI-HAP-SP) با متوسط اندازه ذرات  $5 \mu m$  و سطح ویژه  $10 m^2/g$  استفاده گردید. پس از پرس پودر HA در فشار  $20 \text{ bar}$ ، قرص خام HA درون کوره الکتریکی قرار داده شد تا در دمای  $500^\circ C$  زینترینگ آن انجام گردد.

در ادامه زیرلایه‌های تیتانیومی و تارگت HA درون محفظه دستگاه کند و پاش مگنترون RF (ساخت شرکت یار نیکان صالح، ایران) قرار داده شدند. سپس با ایجاد خلاء  $10^{-7} \text{ Torr}$  و تزریق گاز آرگون با فشاری برابر با  $10^{-7} \times 0.5 \text{ Torr}$  شرایط برای آغاز فرآیند کند و پاش فراهم گردید.

در این جا چند نمونه پوشش داده شده مد نظر بوده است. سه نمونه پوشش HA تنها<sup>۳</sup> بر روی زیرلایه تیتانیومی در سه توان مختلف  $150 \text{ W}$ ،  $175 \text{ W}$  و  $200 \text{ W}$  ایجاد گردید (H1، H2 و H3). همچنین برای تعیین شرایط بهینه برای ایجاد پوشش  $TiO_2$  به عنوان لایه میانی برای نمونه نهایی چند لایه<sup>۴</sup>، یک تارگت از تیتانیوم خالص (ساخت شرکت یار نیکان صالح، ایران) درون دستگاه کند و پاش مگنترون قرار داده شد و با اعمال جریان مستقیم (DC)  $18 \text{ A}$  فرآیند ایجاد پوشش تیتانیا بر روی زیرلایه تیتانیومی انجام گردید. بر خلاف فرآیند RF، در این جا با اعمال جریان DC و اعمال اتمسفری از مخلوط دو گاز آرگون و اکسیژن فرآیند

HA، دو لایه  $HA/TiO_2$  و پوشش functional graded از  $TiO_2$ ،  $HA/TiO_2$  و HA که با روش رسوبدهی الکتروفوریتیک<sup>۱</sup> پوشش دهی شدند، انجام گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که پوشش functional graded متشکل از  $TiO_2$ ،  $HA/TiO_2$  و HA از استحکام چسبندگی بیشتری نسبت به دو پوشش دیگر برخوردار بوده است ( $31 \text{ MPa}$  به ترتیب در مقایسه با  $24 \text{ MPa}$  و  $11 \text{ MPa}$ ) [۱۷].

در تحقیق حاضر، نمونه‌های مختلفی با زیرلایه Ti-6Al-4V و پوشش‌های اکسید تیتانیوم و هیدروکسی آپاتیت با روش کند و پاش مگنترون و در اتمسفری با نسبت‌های مختلفی از آرگون و اکسیژن تهیه گردیدند تا بدین طریق اثر انواع پوشش‌ها و به ویژه وجود لایه میانی در خواص پوشش هیدروکسی آپاتیت بر آلیاژ مذکور مورد بررسی قرار گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه و سنتز نمونه‌ها

در این تحقیق، هدف ایجاد لایه‌های نازکی از هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V با روش کند و پاش مگنترون RF و DC می‌باشد. بدین منظور و با استفاده از روش Wire-Cut زیرلایه‌هایی به شکل قرصی‌هایی با قطر  $18 \text{ mm}$  و ضخامت  $6 \text{ mm}$  از استوانه‌ای از آلیاژ Ti-6Al-4V (F136, Friadent GmbH, Mannheim, Germany) برش داده شد. پس از آماده‌سازی سطح با پولیش (با کاغذ سمباده  $SiC$  در گریدهای<sup>۲</sup>  $340$ ،  $400$ ،  $600$ ،  $800$  و  $1200$ ) و شستشوی آن‌ها با اتانول، زیرلایه‌ها

<sup>3</sup> Monolithic

<sup>4</sup> Multilayer

<sup>1</sup> Electrophoretic Deposition Technique (EPD)

<sup>2</sup> Grade



اندازه‌گیری ضخامت آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM)<sup>۲</sup> مدل MIRA 3-XMU ساخت شرکت TESCAN (جمهوری چک) مجهز به EDS استفاده شد. همچنین برای بررسی سطوح نمونه‌هایی که جهت شبیه‌سازی شرایط بدن انسان درون مایع SBF قرار داده شده بودند، از SEM مدل VEGAIII ساخت شرکت TESCAN بهره گرفته شد. برای بررسی‌های توپوگرافی و زبری<sup>۳</sup> سطوح پوشش‌ها از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)<sup>۴</sup> مدل AutoProbe CP ساخت شرکت Park Scientific Instruments (آمریکا) استفاده گردید.

### ۲-۳- آزمون خوردگی

در این جا نمونه‌های مورد نظر درون یک بشر حاوی محلول شبیه‌سازی بدن انسان (SBF)<sup>۵</sup> (با مشخصات جدول ۱) که توسط نگارنده در آزمایشگاه ساخته شد، قرار داده شدند. با قرار دادن یک الکتروود مرجع کالومل (SCE) برای تعیین ولتاژ نسبت به آن، یک کانتراالکتروود<sup>۶</sup> در محلول (پلاتین) و الکتروود کاری (Ti-6Al-4V یا همان زیرلایه) و وصل نمودن همه آن‌ها به دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G 273A و اعمال نرخ ولتاژ ۱ mV/s در بازه پتانسیل ۱۰۰- تا ۵۷۰ mV+ نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP)<sup>۷</sup> این آزمایش انجام گرفت. در این مرحله داده‌هایی به صورت نمودار ولتاژ (E<sub>corr</sub>) بر جریان (I<sub>corr</sub>) بدست می‌آید. سپس

کند و پاش رخ می‌دهد. بدین صورت که در اثر گازهای یونیزه، اتم‌های Ti از سطح تارگت جدا شده و در حین نشستن بر سطح زیرلایه با اکسیژن موجود در اتمسفر واکنش داده و اکسید می‌شوند. بدین ترتیب لایه اکسید تیتانیم بر روی زیرلایه ایجاد می‌گردد.

در این جا سه نمونه پوشش تیتانیای تنها بر روی زیرلایه تیتانیومی در سه نسبت مختلف ۷۰/۳۰، ۵۰/۵۰، ۳۰/۷۰ از دو گاز به ترتیب آرگون و اکسیژن ایجاد گردید (کد نمونه‌ها T1، T2 و T3).

برای پوشش‌دهی نمونه چند لایه که در آن HA لایه نازک بیرونی و TiO<sub>2</sub> به عنوان لایه میانی اتصال دهنده هیدروکسی آپاتیت به زیرلایه Ti-6Al-4V می‌باشد، پارامترهای بهینه پوشش‌دهی بدست آمده برای هر دو ماده اعمال گردیدند (کد نمونه‌ها ML0). در ادامه برای بررسی اثر عملیات حرارتی مجدد بر روی پوشش‌های ایجاد شده، نمونه‌های چند لایه داخل کوره الکتریکی به مدت ۱ ساعت به ترتیب در دماهای ۵۰۰°C و ۸۰۰°C قرار گرفتند (کد نمونه‌ها به ترتیب ML500 و ML800). در انتها تمامی نمونه‌ها با روش‌های متعدد ذیل مورد آنالیز قرار گرفتند.

### ۲-۲- تعیین خواص

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده از دستگاه اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert<sup>۳</sup> MRD ساخت شرکت Panalytical استفاده گردید. این دستگاه دارای قابلیت اسکن نرمال و نیز grazing (به TF-XRD هم خوانده می‌شود)<sup>۱</sup> می‌باشد.

برای بررسی‌های مورفولوژیکی سطوح پوشش‌ها و نیز

<sup>۱</sup> Thin Film XRD

<sup>۲</sup> Field emission scanning electron microscope

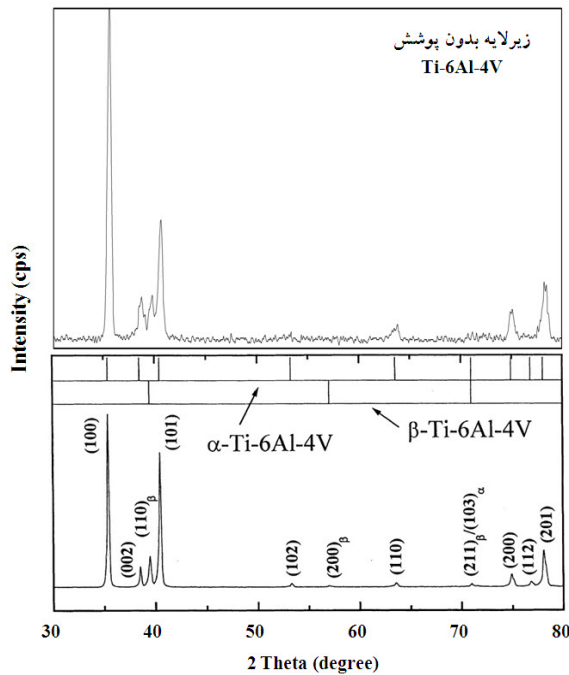
<sup>۳</sup> Roughness

<sup>۴</sup> Atomic Force Microscope

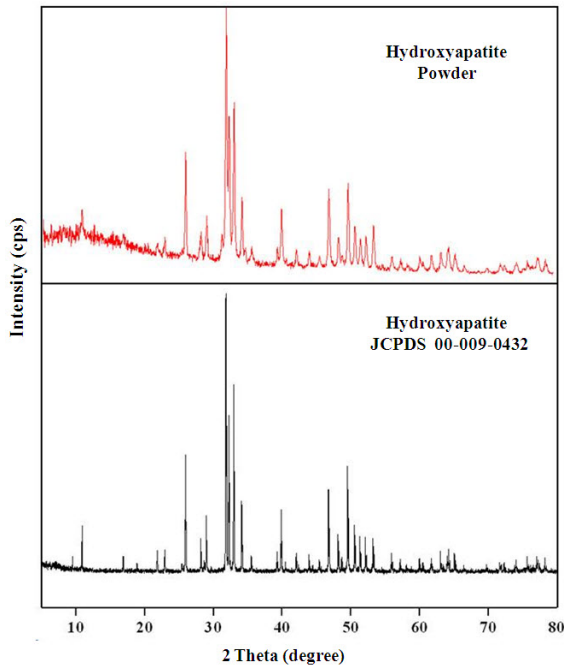
<sup>۵</sup> Simulated Body Fluid

<sup>۶</sup> Counter-electrode

<sup>۷</sup> Open circuit potential



شکل ۱- طیف XRD زیرلایه  $Ti-6Al-4V$ .



شکل ۲- الگوی XRD پودر هیدروکسی آپاتیت.

این داده‌ها با محاسباتی به صورت نمودار ولتاژ بر حسب دانسیته جریان ( $A \cdot cm^{-2}$ ) رسم و گزارش می‌گردند.

جدول ۱- مشخصات محلول SBF مورد استفاده و مقایسه آن با پلاسما خون انسان.

یون	غلظت یون ( $mmol/dm^3$ )	
	پلاسما خون انسان	مایع شبیه‌سازی بدن (SBF)
$Na^+$	۱۴۲/۰	۱۴۲/۰
$K^+$	۵/۰	۵/۰
$Mg^{2+}$	۱/۵	۱/۵
$Ca^{2+}$	۲/۵	۲/۵
$Cl^-$	۱۰۳/۰	۱۴۷/۸
$HCO_3^-$	۲۷/۰	۴/۲
$HPO_4^{2-}$	۱/۰	۱/۰
$SO_4^{2-}$	۰/۵	۰/۵

### ۳- نتایج و بحث

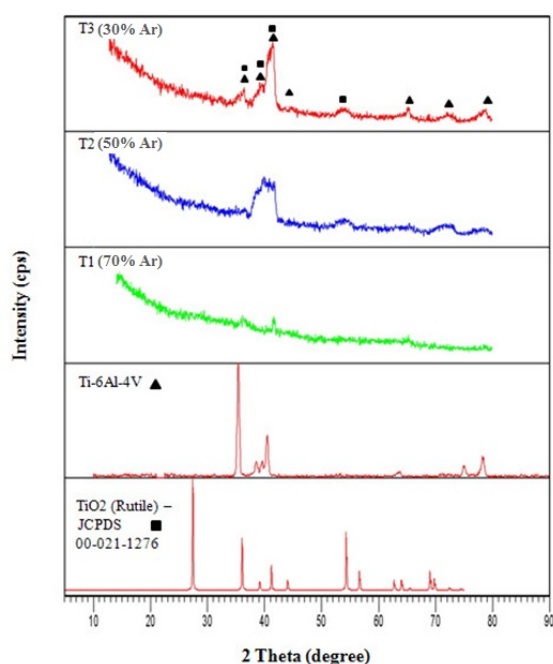
#### ۳-۱- آنالیز فازی (XRD)

شکل (۱) طیف پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به زیرلایه آلیاژ  $Ti-6Al-4V$  را نشان می‌دهد. با توجه به عدم وجود یک الگوی مرجع مشخص برای آلیاژ  $Ti-6Al-4V$  در نسخه پایگاه داده مورد استفاده در این تحقیق، از الگوی ارائه شده در مرجع [۱۸] بهره گرفته شد.

در شکل (۲) طیف XRD پودر هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده در ساخت تارگت HA نشان داده شده است که با مقایسه آن با الگوی مرجع JCPDS 00-009-0432 مشخص می‌شود که پودر مورد استفاده دقیقاً هیدروکسی آپاتیت بوده و خلوص بسیار بالایی داشته است.



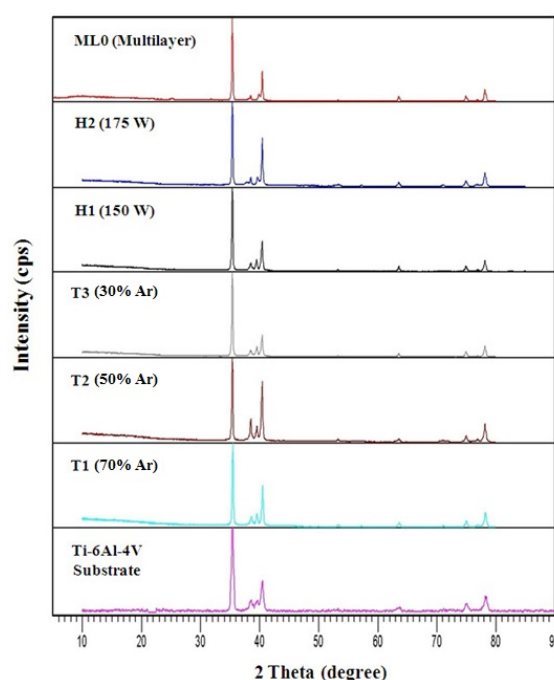
یا این که ناشی از انجام آزمون اشعه ایکس grazing می باشد. در الگوی پراش نمونه T1 که بیشترین میزان آرگون در گاز مخلوط تزریقی به محفظه دستگاه کند و پاش را دارد، هیچ گونه پیک واضحی دیده نمی شود. مشاهده می شود که با کاهش میزان گاز آرگون، پیک های مربوط به زیرلایه Ti-6Al-4V و روتایل به طور واضح تری قابل مشاهده هستند. بنابراین، با این استناد و با توجه به پیک های بلندتر نمونه T3، این نمونه به عنوان نمونه بهینه در تعیین شرایط پوشش دهی تیتانیا به روش کند و پاش بر روی زیرلایه تیتانیومی معرفی می گردد.



شکل ۴- طیف XRD نمونه های با پوشش های تک لایه تیتانیا به همراه طیف XRD مربوط به Ti-6Al-4V و الگوی مرجع روتایل.

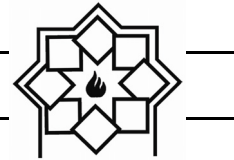
الگوی XRD مربوط به نمونه های دارای پوشش HA یعنی H1، H2 و ML0 و ML500 در شکل (۵) آمده است. در شکل مذکور الگویی برای نمونه H3 وجود ندارد. دلیل این

شکل (۳) الگوی XRD نرمال تمامی نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که در شکل دیده می شود، الگوی همه نمونه ها یکسان است و اثری از فازهایی مانند HA و  $TiO_2$  نیست که می تواند به دلیل ضخامت بسیار کم لایه های نازک پوشش داده شده باشد. از این رو و برای بررسی فازهای محتمل و مورد نظر از پراش اشعه ایکس در زوایای پایین بهره گرفته شد.

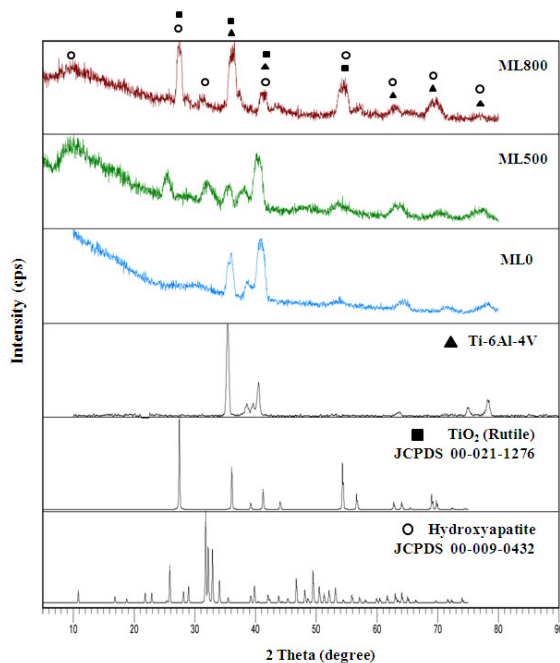


شکل ۳- الگوی XRD نرمال تمامی نمونه ها.

طیف پراش اشعه ایکس در زاویه پایین برای نمونه های با پوشش تک لایه تیتانیا (T1، T2 و T3) به همراه الگوی مربوط به زیرلایه تیتانیومی و الگوی مرجع JCPDS 00-021-1276 در شکل (۴) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، در زوایای کمتر از ۳۳ درجه از الگوی تمامی نمونه ها پیک واضحی دیده نمی شود. این امر می تواند به این دلیل باشد که یا فاز آمورف در پوشش وجود دارد و



الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های چند لایه ML0، ML500 و ML800 در شکل (۶) نشان داده شده است. در این جا با افزایش دمای عملیات حرارتی پیک‌های مربوط به هیدروکسی آپاتیت رشد کرده‌اند که نشان از افزایش بلورینگی و رشد بلورک‌ها و دانه‌های HA دارد.

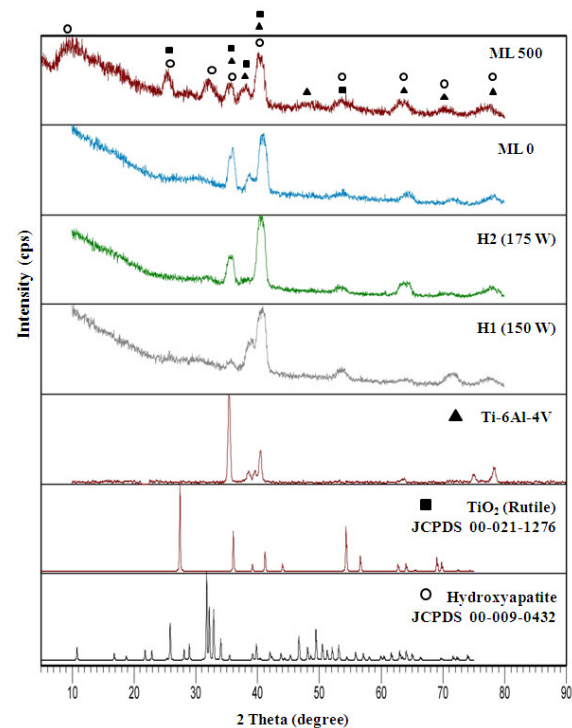


شکل ۶- الگوی XRD نمونه‌های دارای پوشش چند لایه ML0، ML500 و ML800 به همراه الگوی زیرلایه، الگوی مرجع تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت.

### ۳-۲- بررسی مورفولوژی

شکل (۷) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه بهینه T3 و آنالیز EDS را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، نتایج آنالیز EDS تایید کننده نتایج XRD در تشکیل و وجود لایه تیتانیا بر روی زیرلایه تیتانیومی می‌باشد. همچنین از تصاویر SEM می‌توان ادعا کرد که لایه تیتانیا به صورت نسبتاً یکنواخت و نسبتاً متراکم بر روی زیرلایه تشکیل شده است.

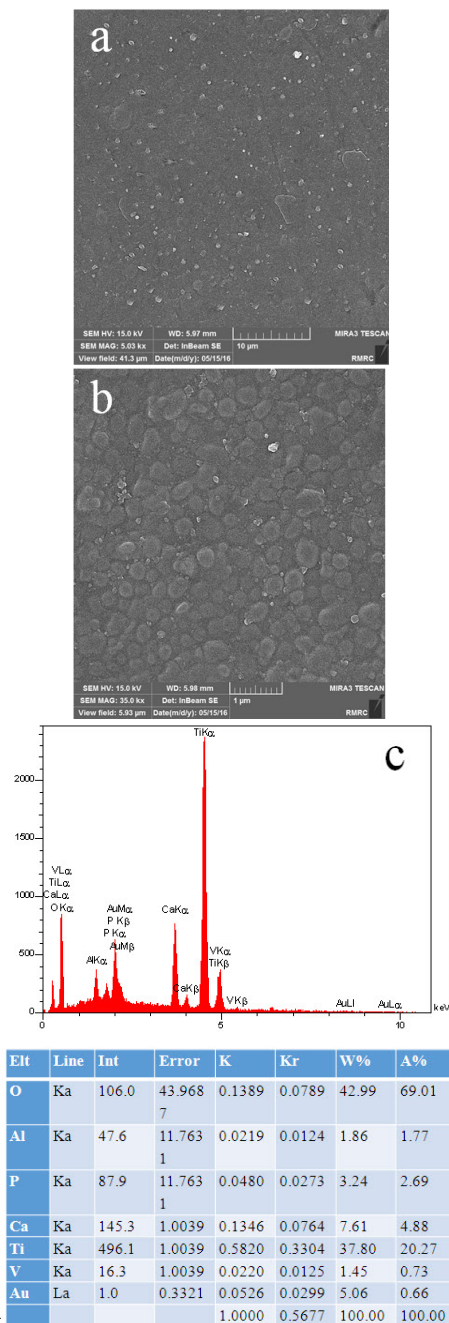
امر از بین رفتن تارگت هیدروکسی آپاتیت در توان ۲۰۰ W در طی فرآیند کند و پاش می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که برای نمونه‌هایی که فقط پوشش‌دهی در مورد آن‌ها انجام پذیرفته است، فاز هیدروکسی آپاتیت (HA) به طور واضحی دیده نمی‌شود. دلیل این امر می‌تواند وجود فاز آمورف یا فازی با بلورینگی<sup>۱</sup> پایین (اندازه بلورک‌های نانو) باشد. اما برای نمونه ML500 که در دمای ۵۰۰°C به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است، پیک‌های مربوط به فاز هیدروکسی آپاتیت به خوبی به وجود آمده، رشد کرده و قابل مشاهده است.



شکل ۵- الگوی XRD نمونه‌های دارای پوشش HA به همراه الگوی زیرلایه، الگوی مرجع تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت.

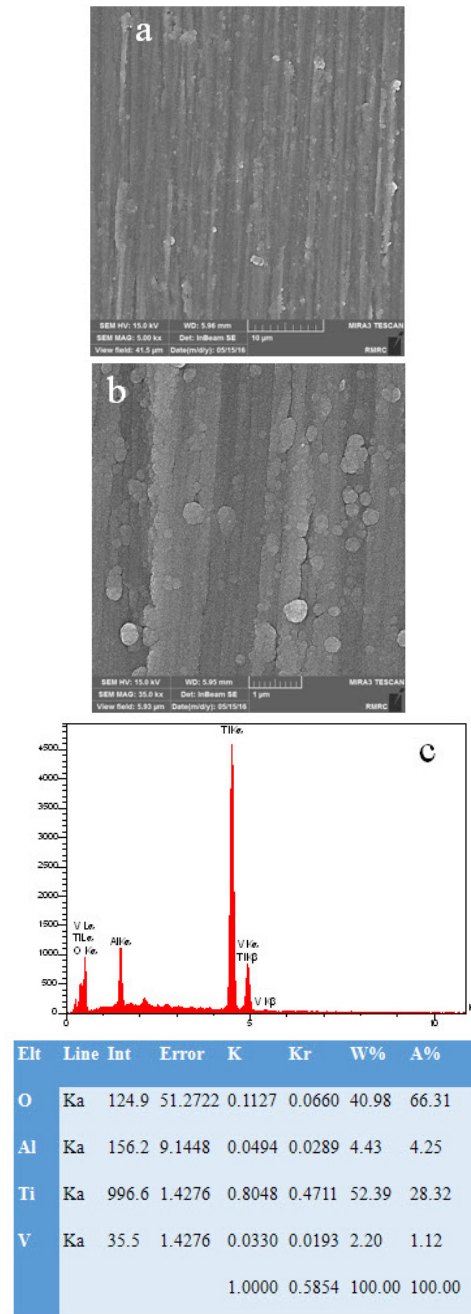
<sup>۱</sup> Crystallinity





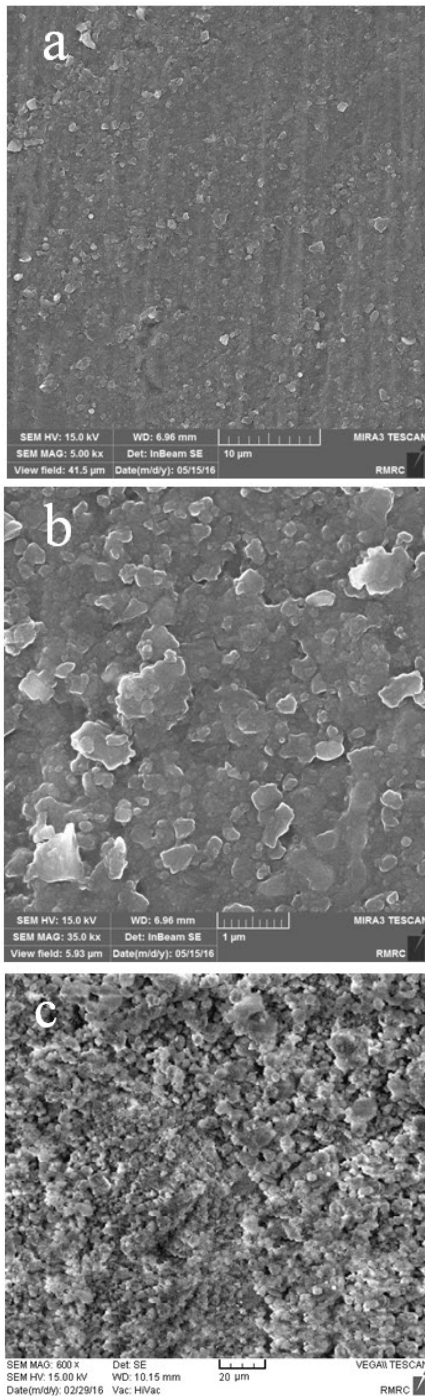
شکل ۸- تصاویر FE-SEM از سطح نمونه دارای پوشش بهینه هیدروکسی آپاتیت (کد H2) در بزرگنمایی‌های مختلف و به همراه آنالیز EDS.

تصاویر SEM مذکور از تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت حکایت دارند. ولی این لایه از تراکم عالی برخوردار نبوده و



شکل ۷- تصاویر FE-SEM از سطح نمونه پوشش داده شده با تیتانیا (کد T3) در بزرگنمایی‌های مختلف و به همراه آنالیز EDS.

تصاویر FE-SEM از نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت به همراه آنالیز EDS مربوط به آن‌ها در شکل (۸) نشان داده شده است.

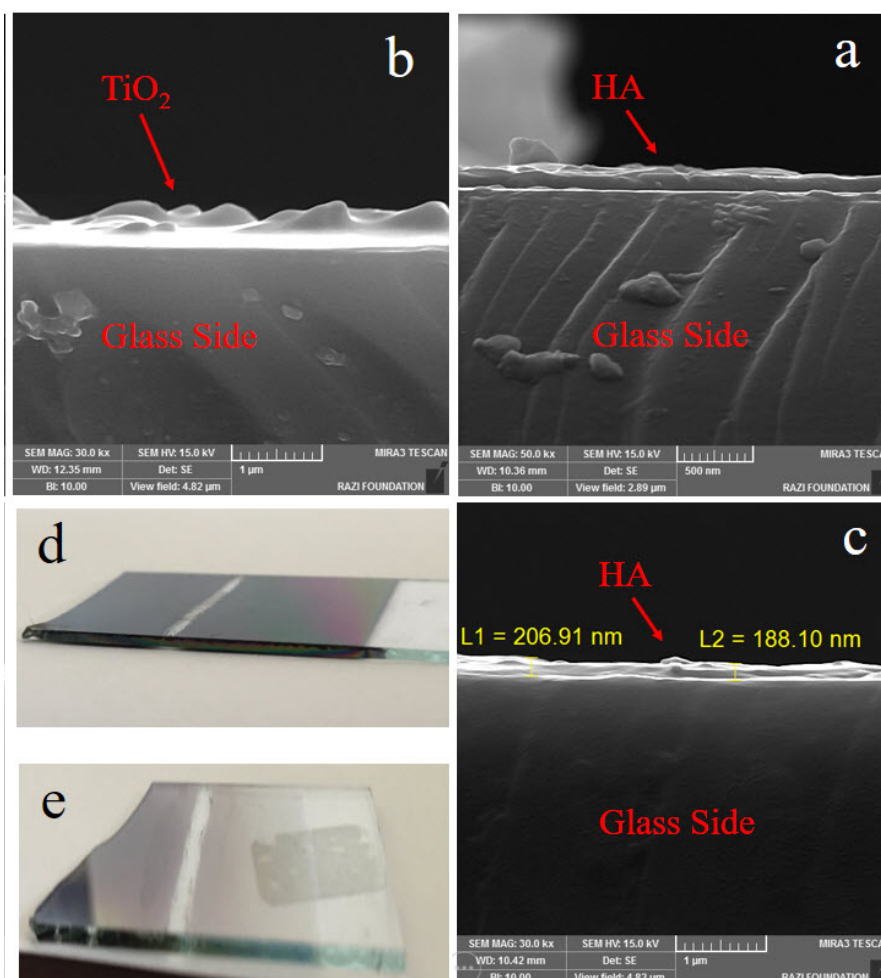


شکل ۹- (a) و (b) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه ML0 در بزرگنمایی‌های مختلف و (c) تصویر SEM از سطح نمونه ML500

در برخی قسمت‌ها فواصلی میان دانه‌های هیدروکسی آپاتیت دیده می‌شود که این امر می‌تواند ناشی از رفتار ذاتی HA باشد که در هنگام پوشش‌دهی به صورت جزیره‌ای (کلونی) بر روی زیرلایه می‌نشیند. دلیل محتمل دیگری که می‌توان در نظر گرفت، تنش به وجود آمده در پوشش‌دهی HA طی فرآیند کند و پاش RF می‌باشد.

در شکل (۹) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه چند لایه ML0 در دو بزرگنمایی متفاوت و نیز تصویر SEM مربوط به سطح نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده ML500 آورده شده است. همان طور که ملاحظه می‌گردد با انجام عملیات حرارتی، دانه‌ها رشد کرده و بلورینگی پوشش هیدروکسی آپاتیت افزایش یافته است.

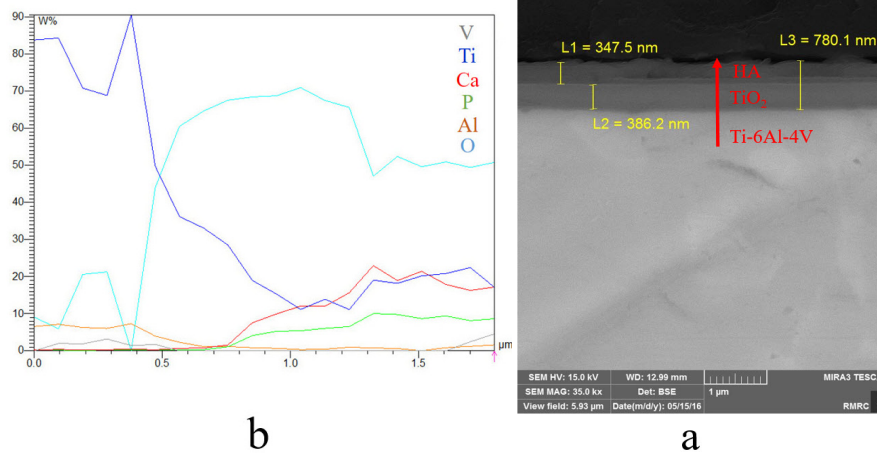
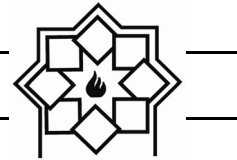
تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های تک لایه HA و  $TiO_2$  در شکل (۱۰) نمایش داده شده است. این تصاویر مربوط به نمونه‌های دارای زیرلایه شیشه‌ای است که همزمان در کنار نمونه‌های با زیرلایه تیتانیومی پوشش‌دهی شده‌اند. مطابق این تصاویر، پوشش HA از ضخامت متوسطی در حدود ۲۰۰ nm برخوردار است. این تصاویر نشان می‌دهند که پوشش تیتانیا دارای پستی و بلندی بسیاری می‌باشد که این خود می‌تواند در افزایش استحکام مکانیکی (چسبندگی) پوشش HA بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V به عنوان یک لایه میانی نقش ایفا کند. این در حالی است که لایه هیدروکسی آپاتیت سطح صاف‌تری داشته است. اما از آن جایی که پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت بسیار ترد و شکننده‌اند، از این رو نقش یک لایه میانی در استحکام بخشیدن به این اتصال حائز اهمیت می‌باشد.



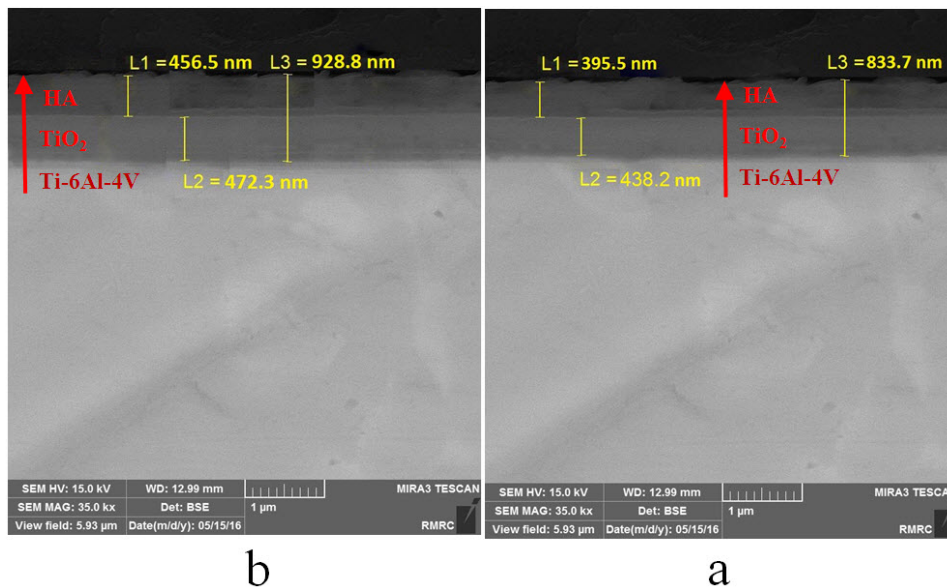
شکل ۱۰ - تصاویر FE-SEM از سطح مقطع پوشش‌های HA و  $TiO_2$  بر زیرلایه شیشه‌ای.

شکل (۱۱) تصویر SEM از سطح مقطع پوشش چند لایه  $HA/TiO_2$  بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V (نمونه ML0) را به همراه آنالیز EDS (شکل ۱۲) نیز تصویر SEM از سطح مقطع نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده در دماهای به ترتیب  $500^\circ C$  (ML500) و  $800^\circ C$  (ML800) را نشان می‌دهد. در این جا ملاحظه می‌گردد که برای نمونه ML0 ضخامت پوشش تیتانیا در حدود  $386 nm$  و ضخامت لایه HA در حدود  $347 nm$  می‌باشد. همچنین برای نمونه ML500 ضخامت پوشش تیتانیا در حدود

$441 nm$  و ضخامت لایه HA در حدود  $393 nm$  و برای نمونه ML800 ضخامت تیتانیا در حدود  $472 nm$  و ضخامت لایه HA در حدود  $456 nm$  می‌باشد. این افزایش ضخامت هر چند در مقیاس نانو، می‌تواند ناشی از حرارت‌دهی بوده باشد. روند تغییر میزان عناصر در آنالیز EDS به خوبی نشان دهنده این است که پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V تشکیل شده‌اند.



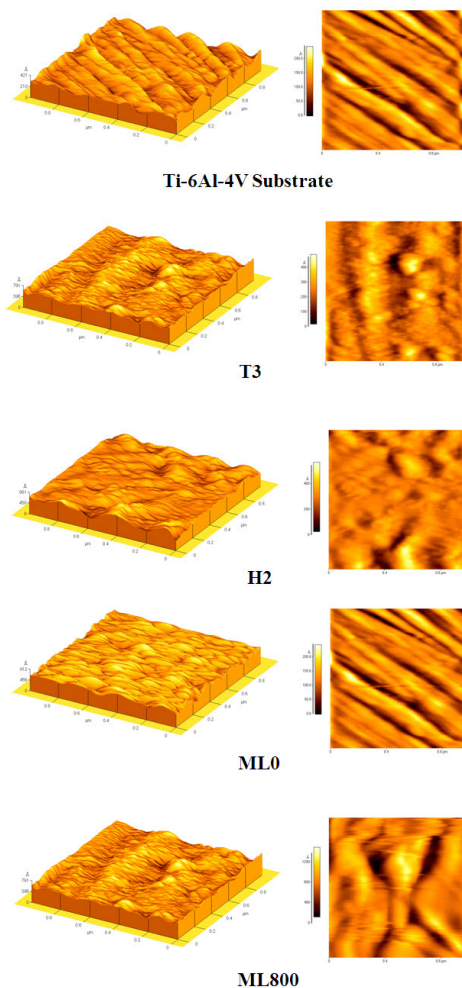
شکل ۱۱- تصویر FE-SEM از سطح مقطع نمونه چند لایه (ML0) به همراه آنالیز EDS آن.



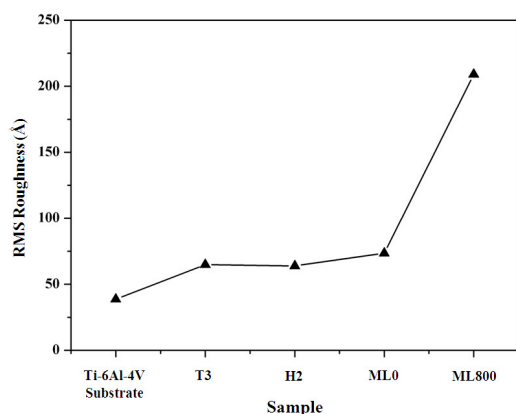
شکل ۱۲- تصویر FE-SEM از سطح مقطع نمونه چند لایه (a) ML500 و (b) ML800.

پوشش‌های تک لایه  $\text{TiO}_2$ ، HA، و  $\text{HA/TiO}_2$  بر زیرلایه تیتانیومی (نمونه ML0)، زبری سطح افزایش داشته است. نتایج عددی گزارش شده در این آزمون در جدول (۲) قابل مشاهده است. در این جا مشاهده گردید که نمونه‌های H2 و T3 وضعیت مشابه (در حدود  $64\text{\AA}$ ) ولی بسیار بهتری نسبت به زیرلایه بدون پوشش ( $38/7\text{\AA}$ ) داشته‌اند؛ به نحوی که زبری سطح زیرلایه  $38/7\text{\AA}$

در ادامه جهت بررسی توپوگرافی سطح نمونه‌ها، از AFM استفاده شد. تصاویر AFM مربوط به زیرلایه تنها، نمونه‌های با پوشش تک لایه از تیتانیا (T3) و هیدروکسی آپاتیت (H2) در شکل (۱۳) نمایش داده شده است. همان‌طور که در این تصاویر دیده می‌شود، زیرلایه  $\text{Ti-6Al-4V}$  از زبری سطح کم‌تری نسبت به نمونه‌های دیگر برخوردار است. این در حالی است که با اعمال



شکل ۱۳- تصاویر AFM از توپوگرافی سطح زیرلایه و نمونه‌های T3، H2 و ML0 و ML800.



شکل ۱۴- روند تغییرات زبری سطح زیرلایه و نمونه‌های T3، H2، ML0 و ML800.

می‌باشد؛ این در حالی است که برای نمونه چند لایه ML0، زبری سطح افزایش معناداری داشته و به مقدار  $73/5 \text{ \AA}$  رسیده است. این افزایش حاکی از کاهش تخلخل در سطح پوشش دو لایه HA/TiO<sub>2</sub> می‌باشد. در مورد نمونه ML800 زبری سطح برابر با  $20.9 \text{ \AA}$  بود که افزایش شدید (نزدیک به ۳ برابر) و قابل توجهی می‌باشد. این افزایش به صورت سطحی منسجم‌تر و یکنواخت‌تر در شکل (۱۳) به خوبی قابل مشاهده است. این بدان معنا است که انجام عملیات حرارتی در دمای بالا به شدت خواص سطحی پوشش هیدروکسی آپاتیت را بهبود می‌بخشد. روند تغییرات فوق‌الذکر به صورت نموداری در شکل (۱۴) نشان داده شده است.

جدول ۲- داده‌های زبری سطح RMS و متوسط مربوط به زیرلایه و نمونه‌های T3، H2 و ML0 و ML800.

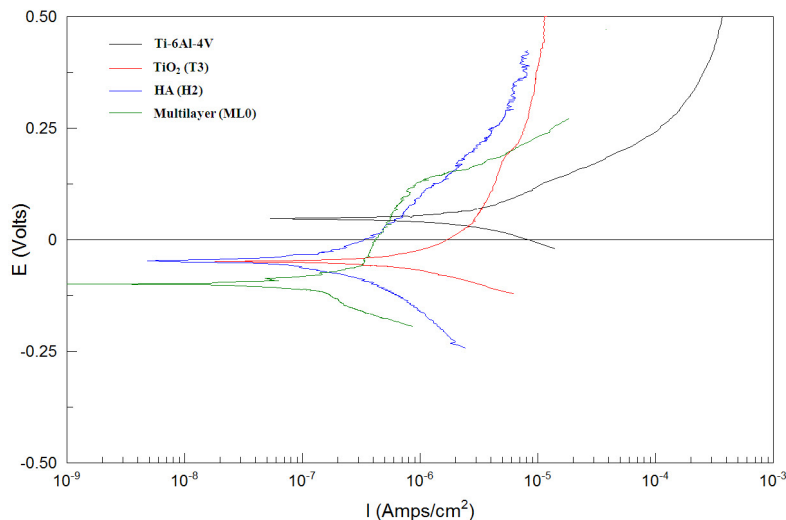
نمونه	Average Rough (Å)	RMS Rough (Å)
زیرلایه Ti-6Al-4V	31/0	38/7
T3	51/4	64/8
H2	46/6	63/9
ML0	56/18	73/5
ML800	160	20.9



### ۳-۳- خوردگی در محلول SBF

می‌یابد. در میان دو پوشش تک لایه تیتانیا (T3) و هیدروکسی آپاتیت ( $H_2$ )، هیدروکسی آپاتیت رفتار خوردگی بهتری را از خود نشان داده است به طوری که نقطه تلاقی فوق‌الذکر برای نمونه  $H_2$  پایین‌تر از نمونه T3 بوده است که اثر مثبت اعمال پوشش هیدروکسی آپاتیت در اصلاح رفتار خوردگی آلیاژ  $Ti-6Al-4V$  را نشان می‌دهد. همچنین مشاهده می‌گردد که با اعمال پوشش چند لایه  $HA/TiO_2$  بر روی آلیاژ تیتانیم، به شدت مقاومت به خوردگی بهبود یافته است.

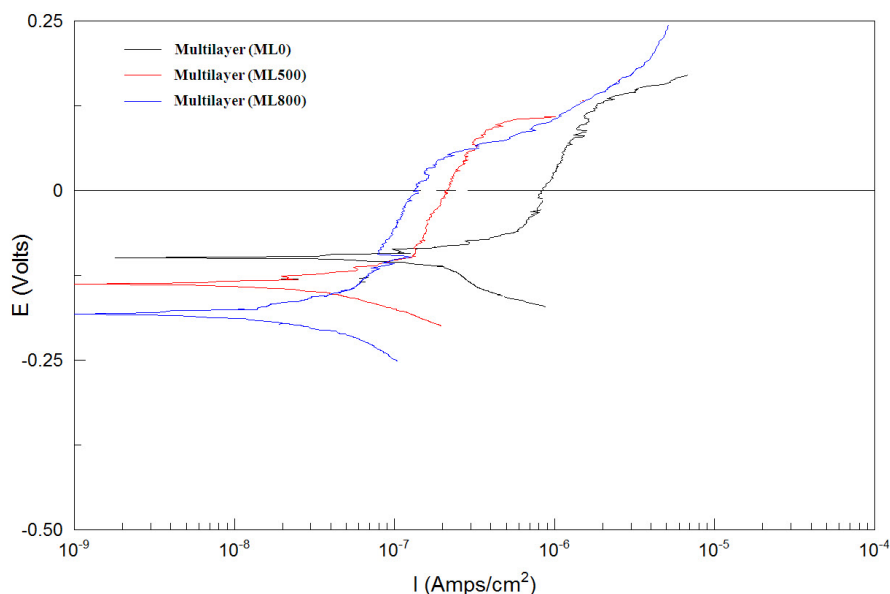
نتایج حاصل از آزمایش خوردگی زیر لایه  $Ti-6Al-4V$  و نمونه‌های T3،  $H_2$ ، ML0 در شکل (۱۵) نشان داده شده است. در این آزمایش نقطه تلاقی شیب دو منحنی ( $I_{corr}$ ) معیار سنجش مقاومت به خوردگی است؛ به طوری که هر چه این نقطه به سمت دانسیته جریان (محور افقی نمودار) پایین‌تری باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر و بهتر خواهد بود. همان‌طور که مشاهده می‌شود با اعمال پوشش بر روی زیر لایه  $Ti-6Al-4V$  مقاومت به خوردگی بهبود



شکل ۱۵- منحنی رفتار خوردگی زیر لایه  $Ti-6Al-4V$  و نمونه‌های T3،  $H_2$  و ML0.

ML500 می‌باشد. این بدین معنی است که با اعمال دماهای بالاتر در عملیات حرارتی نمونه‌های چند لایه، مقاومت به خوردگی بهبود قابل توجهی می‌یابد. در جدول (۳) اعداد مربوط به پتانسیل ( $E_{corr}$ ) و دانسیته جریان خوردگی ( $I_{corr}$ ) استخراج شده از منحنی‌های شکل‌های (۱۵) و (۱۶) ارائه گردیده است. همان‌طور که در بالا نیز بدان اشاره گردید، هر چه مقدار  $I_{corr}$  کم‌تر باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر خواهد بود.

شکل (۱۶) نمودار رفتار خوردگی نمونه‌های با پوشش چند لایه  $HA/TiO_2$  پس از انجام عملیات حرارتی (نمونه‌های ML500 و ML800) را در مقایسه با رفتار خوردگی نمونه چند لایه بدون عملیات حرارتی (ML0) نشان می‌دهد. در شکل مذکور به خوبی می‌توان مشاهده کرد که انجام عملیات حرارتی بر روی پوشش موجب بهبود مقاومت به خوردگی می‌شود. همچنین می‌توان دید که نمونه ML800 دارای مقاومت به خوردگی بسیار بهتری نسبت به نمونه



شکل ۱۶- منحنی رفتار خوردگی نمونه‌های ML0، ML500 و ML800.

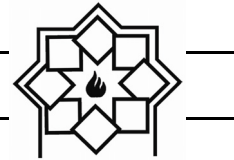
جدول ۳- مقادیر پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی.

نمونه	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$E_{corr}$ (mv. vs SCE)
Ti-6Al-4V	۰/۴۶۲	۴۷
T3	۰/۲۰۲	-۴۸/۵
H2	۰/۰۴۱	-۴۷
ML0	۰/۰۱۵	-۹۸/۵
ML500	۰/۰۰۷	-۱۳۷/۵
ML800	۰/۰۰۳	-۱۸۱

هیدروکسی آپاتیت توان ۱۷۵ W بود. نتایج XRD وجود فاز هیدروکسی آپاتیت در نمونه‌های تک لایه هیدروکسی آپاتیت با توان پوشش‌دهی ۱۷۵ W و چند لایه عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در دماهای به ترتیب  $500^{\circ}C$  و  $800^{\circ}C$  و فاز تیتانیا در نمونه تک لایه تیتانیا و تمامی نمونه‌های چند لایه را نشان داد. همچنین رشد هیدروکسی آپاتیت با اعمال و افزایش دمای عملیات حرارتی

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش‌های تک لایه و چند لایه از تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V با روش کند و پاش مگنترون DC و AC (RF) ایجاد گردیده و پارامترهای بهینه آن‌ها بدست آمد که برای نمونه تک لایه تیتانیا نسبت اتمسفر  $Ar/O_2$  ۳۰/۷۰ و برای نمونه تک لایه



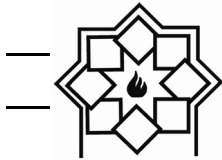
- Engineering, Romania, 2011.
- [5] Lo, W. J., Grant, D. M., Ball, M. D., Welsh, B. S., Howdle, S. M., Antonov, E. N., ... & Popov, V. K., "Physical, chemical, and biological characterization of pulsed laser deposited and plasma sputtered hydroxyapatite thin films on titanium alloy". *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 50, No. 4, pp. 536-545, 2000.
- [6] Ding, S. J., Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings. *Biomaterials*, Vol. 24, No. 23, pp. 4233-4238, 2003.
- [7] Lundin, D., & Sarakinos, K., "An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering". *Journal of Materials Research*, Vol. 27, No. 5, pp. 780-792, 2012.
- [8] Ozeki, K., Yuhta, T., Fukui, Y., & Aoki, H., "Phase composition of sputtered films from a hydroxyapatite target", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 160, No. 1, pp. 54-61, 2002.
- [9] Ozeki, K., Aoki, H., & Fukui, Y., "Effect of pH on crystallization of sputtered hydroxyapatite film under hydrothermal conditions at low temperature", *Journal of materials science*, Vol. 40, No. 11, pp. 2837-2842, 2005.
- [10] Ding, S. J., Ju, C. P., & Lin, J. H. C., "Characterization of hydroxyapatite and titanium coatings sputtered on Ti - 6Al - 4V substrate", *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 44, No. 3, pp. 266-279, 1999.
- [11] Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa, A. R., "Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol. 48, pp. 238-257, 2014.
- [12] Nelea, V., Morosanu, C., Iliescu, M., & Mihailescu, I. N., "Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron

مشاهده گردید. همچنین ملاحظه گردید که فاز هیدروکسی آپاتیت با افزایش دمای عملیات حرارتی و قرارگیری در محلول SBF رشد یافته است. داده‌های AFM از افزایش زبری پوشش از  $64\text{\AA}$  برای نمونه تک لایه هیدروکسی آپاتیت، به  $73/5\text{\AA}$  و  $209\text{\AA}$  به ترتیب برای نمونه‌های چند لایه عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  حکایت دارد که خود بیانگر کاهش تخلخل و افزایش انسجام پوشش می‌باشد. با انجام آزمون خوردگی در SBF دانسیته جریان خوردگی کاهش داشته که این امر نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی با اعمال پوشش چند لایه و نیز اثر به شدت مضاعف عملیات حرارتی در دمای  $800^\circ\text{C}$  بر این پارامتر می‌باشد.

## مراجع

- [1] Maurya, D. K., Sardarinejad, A., & Alameh, K., "Recent developments in RF magnetron sputtered thin films for pH sensing applications—An overview", *Coatings*, Vol. 4, No.4, pp. 756-771, 2014.
- [2] Surmenev, R. A., "A review of plasma-assisted methods for calcium phosphate-based coatings fabrication. *Surface and Coatings Technology*", Vol. 206, No. 8, 2035-2056, 2012.
- [3] Sarakinos, K., Alami, J., & Konstantinidis, S., "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 204, No.11, pp. 1661-1684, 2010.
- [4] Constantin, D. G., Apreutesei, M., Awinte, R., Marin, A., Andrei, O. C., & Munteanu, D., "Magnetron Sputtering Technique Used For Coatings Deposition; Technologies And Applications", In 7th International Conference on Materials Science and





- sputtering: comparative study. *Applied Surface Science*, Vol. 228, No. 1, pp. 346-356, 2004.
- [13] Lynn, A. K., & DuQuesnay, D. L., "Hydroxyapatite-coated Ti-6Al-4V: Part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behavior", *Biomaterials*, Vol. 23, No. 9, pp. 1937-1946, 2002.
- [14] Gu, Y. W., Khor, K. A., & Cheang, P., "In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF). *Biomaterials*, Vol. 24, No. 9, pp. 1603-1611, 2003.
- [15] Nelea, V., Morosanu, C., Iliescu, M., & Mihailescu, I. N., "Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering", *Surface and Coatings technology*, Vol. 173, No. 2, pp. 315-322, 2003.
- [16] Lin, C. M., & Yen, S. K., "Characterization and bond strength of electrolytic HA/TiO<sub>2</sub> double layers for orthopaedic applications", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 16, No. 10, pp. 889-897, 2005.
- [17] Araghi, A., & Hadianfard, M. J., "Fabrication and characterization of functionally graded hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> multilayer coating on Ti-6Al-4V titanium alloy for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 41, No. 10, pp.12668-12679, 2015.
- [18] Da Silva, S. L. R., Kerber, L. O., Amaral, L., & Dos Santos, C. A., "X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 116, pp. 342-346, 1999.