

## بررسی رفتار خوردگی و زیست سازگاری آلیاژ تیتانیوم پوشش دهی شده با نانولایه کاربید

### تانالوم برای کاربردهای ارتوپدی

محمد مهدی اسماعیلی<sup>۱</sup>، محبوبه محمودی<sup>۲\*</sup>

#### چکیده

در این تحقیق، نانولایه کاربید تانتالوم با ضخامت ۵۰۰ نانومتر بر روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V با روش رسوب دهی فیزیکی از فاز بخار با پرتو الکترونی به منظور اصلاح سطح زیرلایه، پوشش داده شد. با ارزیابی سختی سطح نمونه‌ها، سختی سطح نمونه اصلاح شده با پوشش کاربید تانتالوم (Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C) نسبت به نمونه بدون پوشش (Ti-6Al-4V) به عنوان شاهد از ۳۴۶HV به ۶۴۰HV افزایش یافت. هم‌چنین با انجام آزمون خوردگی در محلول فیزیولوژیکی هنکس مشاهده گردید که چگالی جریان خوردگی در نمونه‌ها در مقایسه با نمونه شاهد از  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  به  $1/5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  کاهش می‌یابد که بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی نمونه اصلاح شده می‌باشد. پس از آزمون خوردگی با بررسی میزان رهائش یون‌های V، Al و Ti، غلظت عناصر آزاد شده پس از پوشش دهی به بیش از نصف میزان آنها در قبل از پوشش دهی کاهش می‌یابد. هم‌چنین افزایش رشد و تکثیر سلول‌های MG-67 (استئوبلاست) و چسبیدن و پهن شدن آنها بر روی سطح نمونه‌های پوشش دهی شده نسبت به نمونه شاهد توسط آزمون‌های برون تنی و سمیت سلولی مشاهده گردید. نهایتاً، آزمون‌های پراش پرتو ایکس، بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز عنصری به ترتیب برای شناسایی فازها، بررسی مورفولوژی و تعیین در صد عناصر نمونه‌ها انجام گرفت. بنابراین نتایج این مطالعه نشان داد که آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده با کاربید تانتالوم با توجه به مقاومت خوردگی و خواص سطحی عالی، گزینه مناسبی برای کاربرد در ایمپلنت‌های ارتوپدی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** کاربید تانتالوم، پرتو الکترونی، رسوب‌دهی فیزیکی از فاز بخار، مقاومت به خوردگی، زیست سازگاری

<sup>۱</sup> - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات یزد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پزشکی، یزد، ایران

<sup>۲</sup> - دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه متالورژی و مکانیک، یزد، ایران

\* - نویسنده مسوول مقاله: m.mahmoodi@aut.ac.ir

## پیشگفتار

در دنیای ایمپلنت‌ها، محققان از گذشته تا به امروز به دنبال یافتن بیوموادى بودند که تمامی ویژگی و فاکتورهای شاخص مکانیکی، بیولوژیکی و زیست سازگاری را در حد قابل قبولی در کنار هم داشته باشد. محققان پس از سال‌ها تحقیق به این نتیجه رسیده‌اند که این امر می‌تواند با ساخت ایمپلنت‌هایی با بیومواد کامپوزیتی محقق گردد. در میان آلیاژهای فلزی، آلیاژ Ti-6Al-4V فاکتورهای منحصر به فردی از قبیل خواص مکانیکی عالی مانند نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خستگی بالا، خنثی بودن، مدول ینگ نزدیک به استخوان و هم‌چنین خواص زیستی فوق‌العاده‌ای از جمله زیست سازگاری بسیار عالی و قابلیت اتصال یکپارچه‌گی استخوانی بالا را دارا می‌باشد [۱]. بنابراین آلیاژ تیتانیومی جزء زیست سازگارترین و پرمصرف‌ترین آلیاژها در میان بیومواد فلزی در صنعت کاشتنی‌ها می‌باشد. طی تحقیقاتی که گیتا و همکارانش انجام دادند، مشاهده شده است که این آلیاژ دارای مشکلاتی از قبیل رهایش یون‌های سمی مانند وانادیوم در محیط فیزیولوژیکی بدن در طولانی مدت می‌باشد که سبب بروز مشکلات و بیماری‌هایی مثل آلزایمر و نوروپتی می‌شود [۲]. هم‌چنین این آلیاژ در مکان‌های تحت بار و سایش، مقاومت به سایش کمی از خود نشان داده و در نهایت موجب بوجود آمدن پدیده نامطلوب شل شدگی کاشتنی در بدن می‌شود [۳]. باید به این موضوع توجه داشت که پدیده‌های سایش و خوردگی که نتیجه آن به انحلال لایه سطحی می‌انجامد، دو فرآیند عمده‌ای می‌باشند که نه تنها تأثیر شدیدی بر افت استحکام مکانیکی ایمپلنت می‌گذارند بلکه موجب ورود یون‌های اضافی به بدن شده و واکنش‌های بیولوژیکی ناخواسته و التهاب را در بدن ایجاد می‌کنند. یکی از بهترین راه‌های مقابله با این مشکلات آلیاژ Ti-6Al-4V، اصلاح و پوشش‌دهی سطح آلیاژ تیتانیوم با بیوسرامیک‌ها از جمله کاربید تانتالوم می‌باشد.

بیوماده تانتالوم، جدا از زیست سازگاری بالا [۴]، خواص مطلوبی از جمله مقاومت به خوردگی بالا در محیط فیزیولوژیکی بدن [۵]، کارپذیری و چقرمگی شکست بالا [۶] و ترشوندگی زیاد را دارا می‌باشد. اما متأسفانه، علی‌رغم

نتایج بالینی عالی، تانتالوم به تنهایی به صورت توده‌ای برای کاربردهای زیست پزشکی به ندرت به کار می‌رود، چرا که محدودیت‌های ذاتی آن مثل چگالی بسیار بالا، تخلخل حجمی پایین، مدول الاستیک بالا و از همه مهم‌تر هزینه نسبتاً بالای ساخت، پذیرش وسیع آن را محدود کرده است [۴]. به همین دلیل روش‌هایی مانند لایه نشانی لیزر پالسی<sup>۱</sup> (PLD) [۷]، پرتو الکترونی [۸] و کاشت یون [۹] برای ایجاد لایه‌های تانتالوم و کامپوزیت‌های سرامیکی آن بر روی زیر لایه‌های فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و آلیاژهای تیتانیوم گسترش یافته است.

تحقیقات نشان داده است پوشش‌های کاربردی علاوه بر افزایش مقاومت به خوردگی، سبب افزایش سختی نیز می‌گردند [۱۰]. وجود تانتالوم به عنوان بیوماده زیست سازگار در کاربرد تانتالوم، این ماده را نسبت به دیگر پوشش‌های کاربردی مثل: VC، SiC، WC و TiC برای کاربردهای پزشکی مناسب‌تر کرده است. بنابراین پوشش‌دهی سطح ایمپلنت‌های فلزی توسط بیومواد کامپوزیتی سرامیکی مسیری را برای تلفیق زیست سازگاری و مقاومت به خوردگی و افزایش خواص مکانیکی مثل سختی در ایمپلنت‌های ارتوپدی بافت سخت بوجود می‌آورد.

پوشش‌دهی به روش پرتو الکترونی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که به ساختار پوشش می‌دهد، مورد توجه قرار گرفته است. ایجاد پوشش‌هایی با ساختار متراکم، یکنواخت و پیوسته، چسبندگی عالی پوشش به زیر لایه، کنترل بسیار خوب مورفولوژی پوشش‌ها در حین لایه نشانی، امکان پوشش‌دهی موادی با نقطه ذوب بالا (مانند کاربید تانتالوم با دمای ذوب ۴۷۸۰C) و از همه مهم‌تر امکان لایه نشانی با نرخ‌های متفاوت پوشش‌دهی از یک نانومتر در دقیقه تا چندین میکرومتر در دقیقه از جمله خصوصیات برجسته روش پرتو الکترونی می‌باشد [۱۱]. در این پژوهش به منظور اصلاح سطح آلیاژ تیتانیوم و بهبود خواص خوردگی آن، لایه نشانی نانومتری کاربید تانتالوم بر زیر لایه آلیاژ Ti-6Al-4V توسط رسوبدهی فیزیکی از فاز بخار<sup>۲</sup> (PVD) با پرتو الکترونی انجام گرفت و

<sup>1</sup> - Pulsed Laser Deposition

<sup>2</sup> - Physical Vapor Deposition

### آنالیز ترکیبات فازی سطح

در این تحقیق الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips, X'Pert Pro) با استفاده از روش گریزینگ به منظور شناسایی فازها و بررسی کریستالیت نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C و نمونه شاهد انجام گرفت. توسط نرم افزار (PanaliticalSoft ware X' Pert High Score Plus) و فایل PDF-2، فازهای موجود در نمونه‌ها مشخص گردید.

### ریزسختی سنجی

به منظور بررسی ریزسختی نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C و نمونه شاهد از دستگاه ریزسختی سنج ویکرز (Futcher Tech Crop با مدل FM700 و ساخت کشور ژاپن) استفاده گردید. جهت انجام این آزمون ۵۰ گرم نیرو با زمان توقف ۵ ثانیه در نظر گرفته شد. سختی سنجی در سه نقطه مختلف بر سطح هر نمونه انجام گرفت.

### آزمون خوردگی

ارزیابی میزان مقاومت به خوردگی نمونه شاهد و نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C توسط دستگاه پتانسیوآستات/گالوانواستات (Autolab with PGSTAT12 FRA module) انجام گرفت. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی به روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی در محلول فیزیولوژیکی هنکس (با کد H9269-SIGMA)، در دمای ۳۷°C و pH=۷/۴ مورد بررسی قرار گرفت. جهت گاز زدایی از محلول هنکس، محلول قبل از انجام آزمون به مدت یک ساعت تحت دمش گاز آرگون قرار گرفته و فرآیند دمش در حین آزمون خوردگی نیز انجام گرفت. در این آزمایش، پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده و الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و سطحی از نمونه‌ها به مساحت ۲۵mm<sup>۲</sup> به عنوان الکتروود کاری استفاده گردید. بعد از پایدار شدن پتانسیل مدار باز و رسیدن آن به مقداری ثابت، آزمون از ۲۵۰mV زیر پتانسیل مدار باز تا ۱۰۰۰mV بالای پتانسیل مدار باز در شرایط اتمسفر آزاد انجام گرفت. مدت زمان آزمایش ۳۰ دقیقه و سرعت انجام آزمایش ۱mV/S بود. در نهایت توسط نمودارهای پلاریزاسیون آندی- کاتدی و روش برون یابی تافل، پارامترهای خوردگی برای نمونه‌ها محاسبه گردید.

تأثیر لایه کاربید تانتالوم بر خواص آن مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

### مواد و روش آزمایش‌ها

#### آماده سازی نمونه‌ها

در این تحقیق ابتدا زیرلایه دایره‌ای شکل به قطر ۱۸mm و ضخامت ۲ mm از آلیاژ Ti-6Al-4V (ASTM F136, Friadent GmbH, Mannheim, Germany) آماده گردید. برای ایجاد سطحی صاف و صیقلی جهت دستیابی به پوشش یکنواخت قبل از عملیات لایه نشانی، آلیاژ Ti-6Al-4V تحت عملیات سمباده زنی با مش ۴۰۰ تا ۱۲۰۰ قرار گرفت و سپس در حمام حاوی استون، چربی زدایی و با آب دوبار تقطیر شسته و خشک گردید. هم‌چنین نانو ذرات کاربید تانتالوم (۳-۰۶-۱۲۰۷۰) با اندازه ذرات ۵۰ نانومتر و خلوص ۹۹٪ از شرکت American Elements خریداری شد و سپس به صورت قطعات دیسکی به قطر ۱۸ mm جهت لایه نشانی بر سطح زیرلایه آماده گردید.

#### پوشش دهی کاربید تانتالوم بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم

با توجه به دمای ذوب بالای کاربید تانتالوم، روش رسوب دهی فیزیکی از فاز بخار توسط پرتو الکترونی برای پوشش دهی انتخاب گردید. در این روش از تفنگ الکترونی (EDS160) با توان ۳۰۰۰W استفاده شد. پوشش دهی در خلا با فشار ۵×۱۰<sup>-۵</sup> mbar، مدت زمان ۲۰ دقیقه و نرخ رسوب دهی ۲A<sup>۰</sup>/S با اعمال دمای ۵۰۰°C انجام گرفت. در نهایت کاربید تانتالوم با ضخامت ۵۰۰ نانومتر بر سطح زیر لایه پوشش داده شد.

#### ارزیابی مورفولوژی سطح

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (USA) و VEGA II TESCAN-LMU جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه شاهد (Ti-6Al-4V) و نمونه پوشش داده شده با کاربید تانتالوم (Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C) به کار گرفته شد. هم‌چنین ارزیابی عناصر موجود در ترکیب پوشش اعمال شده و سطح نمونه شاهد توسط طیف سنجی توزیع پرتو ایکس (EDXA) انجام گرفت.

### آزمون سنجش رهایش یون

در این آزمون جهت بررسی نقش پوشش سرامیکی کاربرد تانتالوم در ممانعت از رهایش عناصر سمی آلیاژ تیتانیوم، میزان غلظت عناصر آزاد شده مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت. پس از اتمام آزمون خوردگی، نمونه‌های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C از محلول هنکس خارج گردید و محلول باقی مانده به منظور بررسی و اندازه‌گیری غلظت یون‌های رهایش یافته توسط طیف سنج ICP (طیف سنج نشری نوری توسط پلاسما جفت شده القایی) (ICP-OES, Varian Vista-Pro) مورد تحلیل کمی قرار گرفت.

### آزمون In vitro

جهت انجام فرآیند تست سمیت سلولی و تعیین تکثیر سلولی، از رده سلولی MG67 تهیه شده از انیستیتو پاستور ایران استفاده شد. با توجه به ابعاد نمونه‌ها از ظرف کشت سلول که دارای ۲۴ چاهک بود، استفاده گردید. محیط کشت سلول مورد استفاده DMEM<sup>۱</sup> بود که ۱۰ درصد سرم جنین گاوی<sup>۲</sup> به آن اضافه شد. ابتدا ۱ میلی لیتر از محیط کشت حاوی سرم درون چاه‌های مورد نظر ریخته شد و سپس نمونه‌های Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C و شاهد که از قبل استریل شده، درون این چاهک‌ها قرار داده شدند. پس از اطمینان از غوطه‌وری کامل آنها درون محیط کشت و قرار گرفتن صحیح نمونه‌ها به نحوی که حداکثر فضای ممکن از کف چاهک را بپوشانند، تعداد ۳۰۰۰۰ سلول به همراه ۱ میلی لیتر محیط کشت حاوی سرم به چاهک‌ها اضافه گردید. یک چاهک بدون نمونه و حاوی همین تعداد سلول به عنوان کنترل منفی نیز در نظر گرفته شد. نمونه‌ها به همراه سلول‌ها به مدت ۷۲ ساعت درون انکوباتور CO<sub>2</sub> ۵٪ با رطوبت نسبی ۹۸٪ و دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار داده شدند.

پس از مدت ۳ روز کشت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، مورفولوژی سلول‌های روی سطح نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این آزمون، پس از طی زمان ۷۲ ساعت از تماس نمونه‌ها و سلول‌ها، محیط کشت

خالی شده و نمونه‌ها تحت شرایط استریل از درون ظرف کشت خارج گردید و به ظرف دیگری جهت انجام فرآیند تثبیت سلول‌ها منتقل گردید. جهت تثبیت سلول‌ها از محلول گلوکارآلدئید ۲/۵٪ استفاده شد. ابتدا نمونه‌ها با بافر فسفات استریل دو مرتبه شستشو داده شدند. سپس هر نمونه درون ۲ میلی لیتر محلول گلوکارآلدئید به مدت ۱/۵ ساعت قرار داده شد. پس از خروج نمونه از گلوکارآلدئید، مجدداً با بافر فسفات مورد شستشو قرار گرفت و در ادامه فرآیند آبیگری از نمونه‌ها انجام شد. آبیگری از نمونه‌ها با استفاده از محلول الکل اتانول با غلظت به ترتیب ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ درصد انجام شد. نمونه‌ها به ترتیب در ۲ میلی لیتر از محلول‌های الکل به مدت ۵ دقیقه قرار گرفته و در نهایت در الکل ۱۰۰٪ به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از آبیگری، رطوبت سطحی نمونه‌ها در هوای محیط گرفته شد و نمونه‌ها در دمای ۴ درجه سانتیگراد تا زمان تست نگهداری شدند [۱۲].

### آزمون MTT<sup>۳</sup>

میزان تکثیر و زنده ماندن سلول‌های MG67 روی سطح نمونه‌ها توسط آزمون MTT<sup>۳</sup> مورد ارزیابی قرار گرفت. به همین منظور ۲۰ میکرولیتر محلول MTT با غلظت ۵ میلی گرم در میلی لیتر به چاهک‌های حاوی نمونه‌ها و کنترل منفی اضافه شد. پس از طی ۴ ساعت زمان انکوباتور، محیط کشت تخلیه شده و ۲۰۰ میکرولیتر DMSO<sup>۴</sup> جایگزین گردید. ۱۰ دقیقه زمان جهت حل شدن کریستال‌های رنگ تشکیل شده کافی است و پس از گذشت ۱۰ دقیقه، از هر چاهک ۲۰۰ میکرولیتر محلول برداشته شده و درون ظرف کشت سلولی ۹۶ چاهکی قرار گرفته و جذب نوری چاهک‌ها توسط دستگاه الایزایدر (BioTek, Elx808, USA) در طول موج ۵۷۰ نانومتر خوانده شد [۱۳]. جهت محاسبه میزان زنده ماندن نسبی سلول‌ها<sup>۵</sup> در تماس با نمونه‌ها در مقایسه با نمونه کنترل منفی از معادله (۱) استفاده گردید:

<sup>۳</sup>- Methyl Thiazol Tetrazolium

<sup>۴</sup>- Dimethyl Sulfoxide

<sup>۵</sup>- Viability

<sup>۱</sup>- Dulbecco's Modified Eagle's Medium

<sup>۲</sup>- Fetal Bovine Serum

در جدول ۱ درصد وزنی عناصر شیمیایی (EDXA) برای نمونه‌ها مشاهده می‌گردد. عناصر Al, Ti, و V مربوط به زیر لایه‌ی تیتانیومی و عناصر O, C و Ta مربوط به پوشش کاربید تانتالوم می‌باشد. در سطح نمونه Ti-Ta<sub>2</sub>C 6Al-4V درصد وزنی تانتالوم، کربن و اکسیژن به ترتیب ۲۷/۵۴، ۲۲/۲۱ و ۱۷/۷ می‌باشد. بنابراین با وجود این عناصر در سطح نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C، درصد وزنی تیتانیوم، آلومینیوم و وانادیوم نسبت به عناصر در سطح نمونه شاهد به ترتیب به مقادیر ۲۹/۴۲، ۲/۵۸ و ۱/۳۷ کاهش یافته است.

آنالیز فازی و میزان کریستالیت‌ها مربوط به نمونه شاهد و نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C توسط آزمون XRD باروش گریزینگ در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۲(a) مشاهده می‌شود، زوایای ۸۲/۵°، ۸۷/۵°، ۳۸/۵°، ۴۰/۴°، ۵۳/۲°، ۶۳/۵°، ۷۰/۹°، ۷۴/۹°، ۷۶/۸°، ۷۸/۱° و [۲θ] = ۳۵/۴° و صفحات به ترتیب (۱۰۴)، (۰۰۴)، (۲۰۱)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۳)، (۱۱۰)، (۱۰۲)، (۱۰۱)، (۰۰۲) و (۱۰۰) با فاز Ti-α و زوایای ۷۲/۲°، ۸۵/۸° و [۲θ] = ۵۷/۵° و [۲θ] = ۳۹/۸° و صفحات به ترتیب (۲۲۰)، (۲۱۱)، (۲۰۰) و (۱۱۰) با فاز Ti-β مطابقت داشته و این اعداد با مراجع موجود در این زمینه تطابق دارد [۱۵ و ۱۶]. پیک‌های بلند در زوایای ۷۸/۱°، ۴۰/۴° و [۲θ] = ۳۵/۴° که مربوط به فاز Ti-α می‌باشد، میزان کریستالیت بالاتر را نشان می‌دهد. شکل ۲(b) فازهای موجود در پوشش (فازهای TaO-TiC-Ta<sub>2</sub>C) و تشکیل لایه کاربید تانتالوم را بر روی سطح را نشان می‌دهد. طیف XRD پوشش، در زوایای ۷۱/۸°، ۳۸°، ۳۶/۴° و [۲θ] = ۳۳/۳° و صفحات به ترتیب (۱۱۲)، (۱۰۱)، (۰۰۲) و (۱۰۰) با فاز کاربید تانتالوم مطابقت دارد که این اعداد با مراجع موجود در این زمینه نیز تطابق دارد [۲۰-۱۷]. هم‌چنین فاز TiC در زوایای ۸۲/۵°، ۳۸/۵° و [۲θ] = ۳۳/۳° و فاز TaO در زوایای ۴۰/۱° و [۲θ] = ۳۳° می‌باشد.

یکی از فاکتورهای تعیین کننده در میزان استحکام مکانیکی و مقاومت سایشی کاشتنی‌های درون بدن، تعیین میزان سختی مواد مورد استفاده در کاشتنی می‌باشد. شکل ۳ نمودار ریزسختی ویکرز نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C و نمونه شاهد را نشان می‌دهد. میانگین مقدار سختی برای

$$\% \text{ viability} = A_s / A_c \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، A<sub>s</sub> میزان جذب نمونه و A<sub>c</sub> میزان جذب کنترل منفی می‌باشد.

## نتایج و بحث

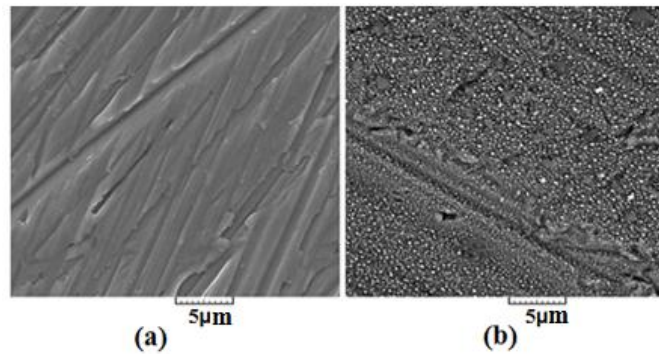
باید توجه داشت، با وجود اینکه تانتالوم خالص بیوماده‌ای است که دارای مقاومت به خوردگی عالی و خواص سطحی از جمله زیست سازگاری مناسب می‌باشد، متأسفانه کاربرد آن به دلیل گرانی و چگالی بالا در پزشکی محدود می‌باشد [۴]. با بررسی گزارشات محققین مشاهده شده است که اصلاح سطح بیومواد توسط پوشش‌های کاربیدی می‌تواند سبب بهبود خواص کاشتنی‌های پزشکی گردد [۱۰]. بنابراین، در این تحقیق نانو لایه کاربید تانتالوم به روش رسوب دهی فیزیکی از فاز بخار با پرتو الکترونی بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V به منظور بهبود خواص سطحی و مقاومت به خوردگی زیرلایه پوشش داده شد.

## مشخصه‌یابی نمونه‌ها

با مشاهده تصاویر SEM ریزساختار و مورفولوژی سطح نمونه‌های با پوشش کاربید تانتالوم و بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱). با مقایسه تصاویر قبل و بعد از پوشش‌دهی مشهود است که پوشش کاربید تانتالومی که بر روی زیرلایه تیتانیومی رسوب کرده است، یکنواخت بوده و پیوستگی پوشش نیز به‌گونه‌ای است که علاوه بر اینکه تمام سطح زیرلایه تیتانیومی را پوشانده، شیارهای زیرلایه نیز تقریباً پر شده و پوششی پیوسته و بدون ترک ایجاد گردیده است. به نظر می‌رسد به دلیل پیش گرم شدن زیر لایه در محفظه در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد هیچ‌گونه تنش حرارتی در فصل مشترک زیر لایه و پوشش کاربید تانتالوم ایجاد نشده است که این خود می‌تواند از پیوسته شدن و تشکیل ترک جلوگیری کند. علاوه بر این می‌بایست به این نکته توجه کرد که پس از اتمام لایه نشانی، نمونه‌ها با گذر زمان در دمای محفظه سرد شدند تا از تنش‌های حرارتی محتمل جلوگیری شود [۱۴].

کاربید تیتانیوم و اکسید تانتالوم که در هنگام پوشش دهی بر روی سطح زیرلایه تشکیل شده می تواند دلیلی بر افزایش سختی نمونه پوشش دهی شده باشد [۲۱-۲۲].

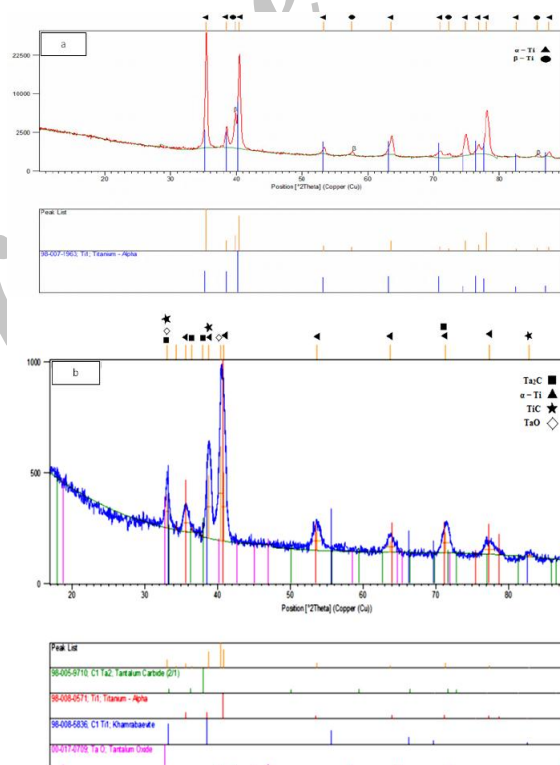
نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C برابر ۶۴۰ HV بدست آمده که بسیار بالاتر از نمونه شاهد با میزان سختی HV ۳۴۶ می باشد. بنابراین ایجاد پوشش سرامیکی باعث افزایش سختی تا دو برابر گردیده است. وجود فازهای کاربید تانتالوم،



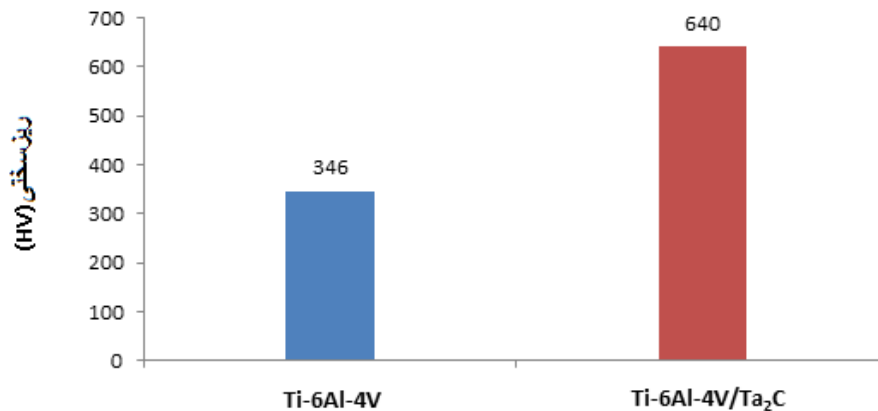
شکل ۱- تصاویر SEM از سطح نمونه های (a) Ti-6Al-4V و (b) Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C.

جدول ۱- درصد وزنی عناصر شیمیایی سطح نمونه ها.

عنصر نمونه	Ti	Al	V	Ta	C	O
Ti-6Al-4V/Ta <sub>2</sub> C	۲۹/۴۲	۲/۵۸	۱/۳۷	۲۷/۵۴	۲۲/۲۱	۱۷/۷
Ti-6Al-4V	۸۶/۳۳	۷/۷۰	۵/۹۶	-	-	-



شکل ۲- الگوی XRD نمونه های (a) Ti-6Al-4V و (b) Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C.



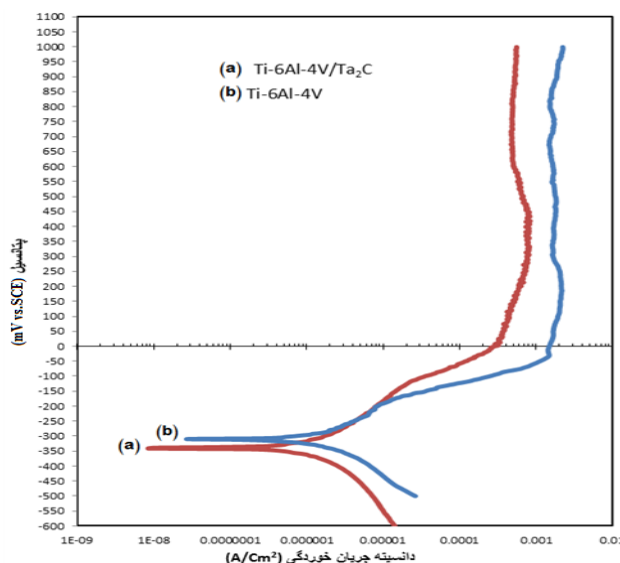
شکل ۳- نمودار ریزسختی سنجی نمونه ها.

### تحلیل رفتار خوردگی

مشخصات خوردگی یک آلیاژ، تحت تأثیر لایه غیرفعال تشکیل شده روی سطح آن می‌باشد. تشکیل لایه اکسید وانادیوم در سطح و رهایش وانادیوم باعث ایجاد خوردگی در کاشتنی‌ها می‌گردد [۲۳]. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C و نمونه شاهد در محلول فیزیولوژیکی هنکس در شکل ۴ مشاهده می‌شود. منحنی تافل نمونه پوشش داده شده مقداری به سمت چپ منتقل و به محور عمودی نمودار نزدیک‌تر شده است که در نتیجه آن دانسیته جریان خوردگی در مقادیر کمتری قرار گرفته است. دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه شاهد از مقدار  $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  به  $1/5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  کاهش یافته است. نتیجه ذکرشده بیان‌گر افزایش مقاومت به خوردگی کاشتنی در اثر اعمال پوشش کاربید تانتالوم می‌باشد که این افزایش مقاومت، شرایطی را برای کاهش آزاد شدن یون‌های مضر فلزی از زیر لایه فراهم می‌کند. البته باید توجه داشت که پتانسیل خوردگی پس از پوشش‌دهی سطح با کاربید تانتالوم به مقدار ناچیز منفی‌تر شده به گونه‌ای که از  $0/3 \text{ V}$  - برای نمونه بدون پوشش به  $0/35 \text{ V}$  - برای نمونه با پوشش تغییر یافته است که این

نتیجه می‌تواند تأثیر بسیار کمی بر مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده، داشته باشد.

برای درک بهتر رفتار تخریب نمونه‌ها در محیط فیزیولوژیکی، پس از انجام آزمون خوردگی از محلول هنکس که در تماس با نمونه‌ها بود، به طور جداگانه ICP گرفته شد. نتایج نشان داد که غلظت یون‌های آزاد شده از نمونه شاهد و نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C با یکدیگر متفاوت می‌باشند. نتایج این آزمون در جدول ۲ مشاهده می‌گردد. نمونه پوشش داده شده با کاربید تانتالوم قادر است با تشکیل لایه فازهای کاربید تانتالوم، کاربید تیتانیوم و اکسید تانتالوم به عنوان یک مانع، میزان رهایش عناصر سمی نظیر وانادیوم را در حین آزمون خوردگی به بیش از نصف کاهش دهد. پس می‌توان چنین نتیجه گرفت که نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C نسبت به نمونه شاهد از پایداری شیمیایی و زیست‌سازگاری بالاتری برخوردار می‌باشد. بنابراین نتایج حاصل از آزمایش‌ها نشان می‌دهند که آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده با کاربید تانتالوم با توجه به مقاومت خوردگی و خواص عالی که دارد، می‌تواند به صورت پوشش بر روی ایمپلنت‌های پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد.



شکل ۴- منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (a) Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C و (b) Ti-6Al-4V.

جدول ۲- غلظت یون های آزاد شده از نمونه های شاهد و پوشش دهی شده.

Ti (ppm/cm <sup>2</sup> )	Al (ppm/cm <sup>2</sup> )	V (ppm/cm <sup>2</sup> )	نمونه
۰/۰۴	۰/۰۸	۰/۰۸	Ti-6Al-4V
۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۳	Ti-6Al-4V/Ta <sub>2</sub> C

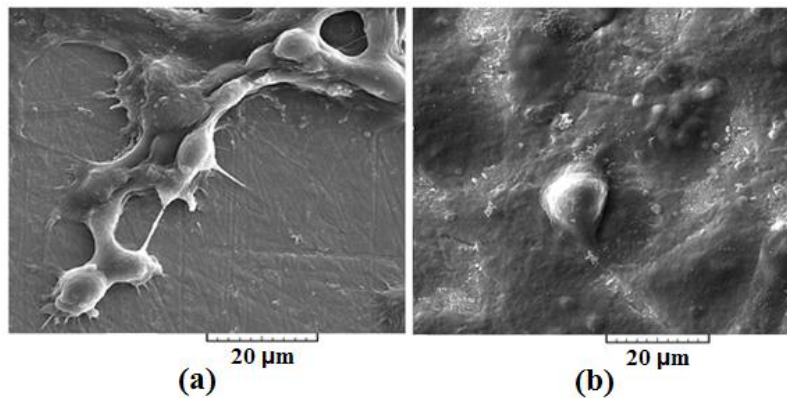
معنای افزایش زیست سازگاری زیرلایه پس از پوشش دهی می باشد.

برای تعیین کمی تکثیر سلول های استخوانی بر روی نمونه ها آزمون MTT انجام گرفت. شکل ۶ مقایسه ای از درصد زنده مانی سلول ها را برای نمونه ها بعد از ۳ روز کشت را با تکثیر ۱۰۰٪ نمونه کنترل منفی نشان می دهد. نتایج بدست آمده با استفاده از آزمون MTT حکایت از افزایش رشد و تکثیر سلول ها بر روی سطح نمونه پوشش داده شده با کاربید تانتالوم داشت. درصد زنده ماندن سلول های MG67 بر روی سطح نمونه ها از مقدار ۸۶ درصد در نمونه ی شاهد به مقدار ۹۲ درصد در نمونه ی پوشش داده شده با کاربید تانتالوم افزایش یافت (شکل ۶). بنابراین با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق می توان پوشش کاربید تانتالوم را به عنوان پوشش مناسبی برای کاشتنی های ارتوپدی به کار برد.

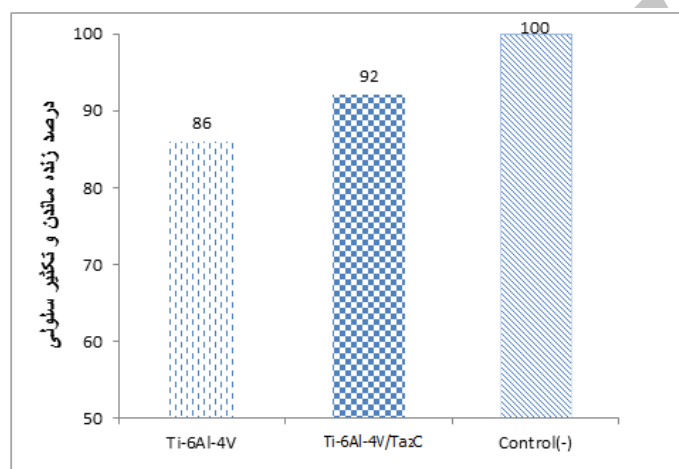
#### بررسی سمیت و زیست سازگاری نمونه ها

مشاهدات SEM در شکل ۵، چسبندگی، رشد، پهن شونده گی و مورفولوژی سلول های MG-67 بر روی نمونه ها را بعد از ۳ روز کشت نشان می دهد. تصاویر نشان می دهد که سلول ها به خوبی بر روی سطح هر دو نمونه گسترش یافتند و سلول ها از طریق ترشحات ریز سلولی مثل فلوپدیا به یکدیگر و به ماده زمینه چسبیده اند. با این تفاوت که درصد تکثیر و چسبندگی سلول ها بر روی سطح نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C بسیار بیش تر از تکثیر و چسبندگی سلول ها در نمونه ی شاهد می باشد. از طرفی پهن شدگی سلول ها بر روی سطح نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C توسط پاهای کاذب به شکل قابل توجهی تمام سطح را پوشانده است، در حالی که بر روی سطح نمونه شاهد قسمت هایی بدون سلول دیده می شود. این نتایج، به





شکل ۵- تصاویر SEM سلول های MG67 رشد یافته روی سطح نمونه های (a) Ti-6Al-4V و (b) Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C



شکل ۶- آزمون MTT سلول ها MG-67 پس از سه روز کشت بر روی نمونه ها.

روی سطح نمونه پوشش دهی شده بعد از سه روز بطور عالی پهن شده اند. بنابراین، بهبود زیست سازگاری، چسبندگی، رشد و تکثیر سلول های استخوانی بر روی سطح نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C نشان داد این ماده می تواند گزینه مناسبی برای کاربرد در کاشتنی های استخوانی باشد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از جناب دکتر آرمان زارع، هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد و سرکار خانم دکتر ایمانی کارشناس آزمایشگاه کشت سلول دانشگاه صنعتی امیرکبیر به لحاظ همکاری و مشاوره در انجام آزمایش ها تشکر می نمایند.

### نتیجه گیری

در این تحقیق کاربرد تانتالوم به صورت لایه نانومتری بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V به وسیله روش رسوب دهی فیزیکی از فاز بخار با پرتو الکترونی پوشش داده شد. پوشش ایجاد شده بدون ترک و تا حدودی پیوسته و یکنواخت بر روی زیرلایه تشکیل گردید. نمونه Ti-6Al-4V/Ta<sub>2</sub>C دارای مقاومت به خوردگی و سختی بالاتری نسبت نمونه بدون پوشش دهی بود که بیان گر پایداری شیمیایی نمونه در محیط فیزیولوژیکی بدن و بهبود خواص سطحی آن می باشد. پوشش کاربرد تانتالوم، دانسیته جریان خوردگی را کاهش می دهد. هم چنین غلظت عناصر آزاد شده در حین آزمون خوردگی برای نمونه های با پوشش بر روی سطح به بیش از نصف کاهش می یابد. نتایج آزمون برون تنی نشان داد که سلول ها بر

- on titanium", Powder Metallurgy Progress, vol. 6, pp. 20-25, 2006.
9. L. Zhongwena, G. Leb, T. Guangzea, M. Xinxinc, and S. Mingren, "Phase evolution of tantalum nitride and tantalum carbide films with PBII parameters", Rare Metals, vol. 30, pp. 142-14, 2011.
  10. R. Haubner, "The history of hard CVD coatings for tool applications at the University of Technology Vienna Roland Haubner", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 41, pp. 22-34, 2013.
  11. J. Singh, and D. E. Wolfe, "Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)", Journal of materials science, vol. 40, pp. 1-26, 2005.
  12. E. Brun, and F. Barreau, "Titanium dioxide nanoparticle impact and translocation through ex vivo, in vivo and in vitro epithelia", Particle and Fibre Toxicology, pp. 1-16, 2014.
  13. P. Tseng, and Y. Wang, "Overcoming Trastuzumab Resistance in HER2-Overexpressing Breast Cancer Cells by Using a Novel Celecoxib-Derived Phosphoinositide-Dependent Kinase-1 Inhibitor", molecular pharmacology, vol. 70, pp. 1534-1541, 2006.
  14. C. A. Johnson, J. A. Ruud, R. Bruce, and D. Wortman, "Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam-physical vapor deposition thermal barrier coatings", Surface and Coatings Technology, vol. 108-109, pp. 80-85, 1998.
  15. S. L. R. Da Silva, L. O. Kerber, L. Amaral, and C. A. Dos Santos, "X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V", Surface and Coatings Technology, vol. 116-119, pp. 342-346, 1999.
  16. L. Facchini, "Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser

## References

1. H. Cimenoglua, M. Gunyuz, G. Torun Kose, and M. Baydogan, "Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical application", Materials Characterization, vol. 62, pp. 304-311, 2011.
2. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review", Progress in Materials Science, vol. 54, pp. 397-425, 2009.
3. G. V. S. Nagesvara, M. Hanumantha, and P. K. Sagar, "Electrochemical characterization of biomedical titanium alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta", International Journal of Advanced Engineering Technology, vol. 3, pp. 217-222, 2012.
4. Y. X. Leng, J. Y. Chen, P. Yang, H. Sun, J. Wang, and N. Huang, "The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition", Nuclear Instruments, and Methods in Physics Research, vol. 242, pp. 30-32, 2006.
5. Y. Cheng, W. Cai, and Y. Zheng, "Surface characterization and immersion tests of TiNi alloy coated with Ta", surface and coatings technology, vol. 190, pp. 428-43, 2005.
۶. ع. شبانی، س. ع. جوانمرد، ن. احمدیان. پیش بینی شکست در شکل دهی تانتالوم. مجله نوین، جلد ۴، شماره ۳، بهار ۱۳۹۳.
7. N. Benchikh, F. Garrelie, and C. Wolski, "Nanocomposite tantalum-carbon-based films deposited by femtosecond pulsed laser ablation", Thin Solid Films, vol. 494, pp. 98-104, 2006.
8. A. Latini, S. M. Barinov, D. Ferro, J. V. Rau, and R. Scandurra, "Electron beam deposited tantalum carbide film

Management Journal, vol. 7, pp. 701-706, 2008.

- melting of prealloyed powders", Rapid Prototyping Journal, pp. 450-459, 2010.
17. J. C. Fernandes, and F. A. C. Oliveira, " Kinetic aspects of reaction between tantalum and carbon material (active carbon or graphite) under solar radiation heating", Solar Energy, vol. 80, pp. 1553-1560, 2006.
  18. A. Rubinshtein, and R. Shneck, "Surface treatment of tantalum to improve its corrosion resistance", Materials Science and Engineering, vol. 302, pp. 128-134, 2001.
  19. L. Massot, and P. Chamelot, "Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metallizing process", Journal of Alloys and Compounds, vol. 471, pp. 561-566, 2009.
  20. C. L. Yeh, and E.W. Liu, "Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta<sub>2</sub>C", Journal of Alloys and Compounds, vol. 415, pp. 66-72, 2006.
  21. D. Ferro, J. V. Rau, V. Rossi Albertini, A. Generosi, R. Teghil, and S. M. Barinov, "Pulsed laser deposited hard TiC, ZrC, HfC and TaC films on titanium: Hardness and an energy-dispersive X-ray diffraction study", Surface & Coatings Technology, vol. 202, pp. 1455-1461, 2008.
  22. Y. H. Chen, T. H. Tsai, and S. C. Yen, "Acetic acid and phosphoric acid adding to improve tantalum chemical mechanical polishing in hydrogen peroxide-based slurry", Microelectronic Engineering, vol. 87, pp. 174-179, 2010.
  23. D. Mareci, D. Sutiman, A. Cailean, and I. Cretescu, "Effect of vanadium replacement by zirconium on the electrochemical behavior of Ti6Al4V alloy in Ringer's solution", Environmental Engineering and