

بررسی رفتار خوردگی ایمپلنت Ti-6Al-4V پوشش داده شده با نانولایه تانتالوم برای کاربردهای پزشکی*

محبوبه محمودی^(۱) پیمان محمودی هاشمی^(۲) آرمان زارع بیدکی^(۳)

چکیده

در این تحقیق نانولایه تانتالوم با ضخامت 200 nm به روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) با پرتو الکترونی بر روی سطح زیرلایه Ti-6Al-4V به منظور بهبود خواص سطحی و خوردگی پوشش داده شد. میزان سختی و زبری سطح نمونه های بدون پوشش (Ti-6Al-4V) و نمونه های با پوشش تانتالوم (Ti-6Al-4V/Ta) تحت ارزیابی قرار گرفتند. سختی و زبری سطح نمونه ها پس از پوشش دهی نسبت به نمونه شاهد (Ti-6Al-4V) به ترتیب از 345 HV به 371 HV و از $0.055\text{ }\mu\text{m}$ به $0.107\text{ }\mu\text{m}$ افزایش یافت. همچنین با انجام آزمون خوردگی در محلول فیزیولوژیکی هنک مشاهده گردید که چگالی جریان خوردگی در نمونه های Ti-6Al-4V/Ta در مقایسه با نمونه شاهد از $1.9\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ به $0.7\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ کاهش می یابد که بیانگر بهبود قابل توجه مقاومت به خوردگی تا دو برابر می باشد. پس از آزمون خوردگی با بررسی میزان رهایش یون های V، Al و Ti، غلظت عناصر آزاد شده پس از پوشش دهی به نصف میزان آن ها در قبل از پوشش دهی کاهش می یابد. نهایتاً، آزمون های پراش اشعه ایکس (XRD)، بررسی های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری (EDS) به ترتیب برای شناسایی فازها، بررسی مورفولوژی و تعیین درصد عناصر نمونه ها انجام گردید. نتایج نشان دادند که آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده با تانتالوم با توجه به مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی عالی گزینه مناسبی برای کاربرد در ایمپلنت های دندانپزشکی و ارتوپدی می باشد.

واژه‌های کلیدی تانتالوم؛ Ti-6Al-4V؛ پرتو الکترونی؛ رسوب فیزیکی بخار (PVD)؛ مقاومت به خوردگی؛ زیست سازگاری؛ پوشش دهی.

Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Implant Coated with a Tantalum Nanolayer for Medical Applications

M. Mahmoodi P. Mahmoodi Hashemi A.Zare Bidoki

Abstract

In this study, Ti-6Al-4V alloy was coated with a 200 nm thick tantalum nanolayer using physical vapor deposition method with electron beam in order to improve its surface and corrosion properties. The surface hardness and roughness of the control sample (Ti-6Al-4V) and those with tantalum coating (Ti-6Al-4V/Ta) were assessed. After coating, the surface hardness and roughness of the samples increased from 345 HV to 371 HV and from 0.055 μm to 0.107 μm , respectively. Moreover, the corrosion test in Hank's solution revealed that the corrosion current density of Ti-6Al-4V/Ta decreased from 1.9 $\mu\text{A/cm}^2$ vs. 0.7 $\mu\text{A/cm}^2$ for control sample. Following the corrosion test, the release rate of V, Al and Ti ions was examined. The results showed that the concentration of the released elements was halved after coating. Finally, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray analysis (EDS) were conducted to determine the phases, microstructures, and percentage of elements in the samples, respectively. The test results indicated that tantalum-coated Ti-6Al-4V alloy has desirable corrosion resistance and excellent mechanical properties and can thus be employed in dental and orthopedic implants.

Key Word Tantalum; Ti-6Al-4V; Electron Beam; Physical Vapor Deposition; Corrosion Resistance; Biocompatibility; Coating.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۲/۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱۱/۱۴ به دفتر نشریه رسیده است

(۱) نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(۲) دانشجو، گروه مهندسی پزشکی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

(۳) استادیار، گروه مواد، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

مقدمه

تقاضای روز افزون ایمپلنت‌ها، پیشرفت‌های سریع در زمینه بیومواد را ضروری ساخته است، از این رو در سال‌های اخیر، مطالعه و تحقیق در حوزه بیومواد به طور قابل توجهی افزایش یافته است [1-6]. مشخصه اصلی یک بیوماده، زیست‌سازگاری آن است، به این معنی که آنها نباید سمی و یا سرطان‌زا باشند و از لحاظ شیمیایی با سیال‌های بدن واکنش نامطلوب بدهند [7-9]. همچنین، باید از لحاظ مکانیکی مقاوم و دارای عمر خستگی طولانی و چگالی مناسب باشند. ایمپلنت ایده‌آل برای کاربردهای ارتوپدی باید مدول الاستیسیته متناسب با مدول استخوان و مقاومت به خوردگی بالا داشته باشد [10-13]. در حال حاضر کاربرد ایمپلنت‌های فلزی مانند فولادهای ضد زنگ، آلیاژهای کبالت-کروم و آلیاژهای تیتانیوم بسیار رایج می‌باشد [14]. در میان ایمپلنت‌های فلزی موجود، کاربرد تیتانیوم و آلیاژهایش در پزشکی به دلیل خواص برجسته آن از جمله استحکام بالا، چگالی پائین، مقاومت به خوردگی بالا، خستگی بودن کامل نسبت به محیط بدن، زیست‌سازگاری بالا، مدول پائین و ظرفیت بالا برای پیوند برقرار کردن با استخوان و سایر بافت‌ها به طور چشمگیری افزایش یافته است. همچنین، با توجه به اینکه آلیاژهای Ti، مدول پائین تری (۵۵ تا ۱۱۰ Gpa) در مقایسه با فولاد ضد زنگ ۳۱۶L (۲۱۰ Gpa) و آلیاژهای کبالت-کروم (۲۴۰ Gpa) دارند در سالهای اخیر کاربردهای افزایش یافته است [15]. فلزات و آلیاژها وقتی با مایع موجود در محیط بدن مواجه می‌شوند به دلیل حضور یون‌های کلرید و پروتئین‌ها بسیار مهاجم در معرض خوردگی قرار می‌گیرند. مقاومت به سایش و خوردگی پایین بعضی از مواد باعث رهاش یون‌های فلزی از ایمپلنت‌ها و ایجاد واکنش‌های ناخواسته آن‌ها در بدن می‌گردد. [3]. گرچه آلیاژ تیتانیوم به ویژه آلیاژ Ti-6Al-4V دارای خواص عالی از لحاظ مقاومت خوردگی و زیست‌سازگاری می‌باشد، اما کارایی بلند مدت این

آلیاژها نگرانی‌هایی از جمله رهاش عناصر آلومینیم و وانادیوم را دارا می‌باشد که آزاد شدن آن‌ها از ایمپلنت در درازمدت سبب بروز مشکلات و بیماری‌هایی مثل آلزایمر و نوروپاتی می‌شود [15]. برای حل این مشکلات، فلز زیست‌سازگار تانتالوم (Ta) توجه خاصی را به خود جلب کرده است [10,16,17]. این فلز دارای ویژگی‌های جذابی مثل رادیوآپسیته بالا [18]، چقرمگی شکست بالا، کارپذیری بالا [19] و مقاومت به خوردگی بالا [20] می‌باشد. تانتالوم در بسیاری از کاربردها نظیر سنسورها [21]، رزیستورهای الکتریکی، خازن‌ها [22] استنت [23]، دریچه مصنوعی قلب [24] و تصویربرداری پزشکی [17] کاربرد چشمگیری دارد. متأسفانه کاربرد فلز تانتالوم علی‌رغم نتایج بالینی عالی دارای محدودیتهایی از جمله چگالی بسیار بالا، تخلخل حجمی پایین، مدول نسبی بالای الاستیسیته، مشخصات اصطحاکایی پایین می‌باشد. به همین دلیل کاربرد روش‌هایی مانند کندوپاش [25]، پرتو الکترونی [26] و کاشت یونی [27] برای ایجاد لایه‌های تانتالوم و اکسید آن بر روی زیرلایه‌های سیلیکونی، تیتانیوم و آلیاژهای آن گسترش یافته است.

جذب پروتئین‌ها روی سطوح جامد و سخت، اهمیت زیادی در زمینه‌های ایمپلنت‌های پزشکی، بیوسنسورها و بیوشیمی دارد. از این رو نانولایه تانتالوم، علاوه بر افزایش خواص آبدوستی، قادر است با جذب پروتئین سبب تسریع رشد بافت و کاهش واکنش‌های مضر گردد [28]. همچنین این لایه نانومتری می‌تواند از رهاش عناصر آلیاژی سمی نظیر وانادیوم و نیکل از آلیاژهای تیتانیومی در محیط فیزیولوژیکی ممانعت کند. در تحقیقات، مشاهده شده است که تانتالوم از طریق شکل‌گیری یک لایه آپاتیت در سیال شبیه‌سازی شده بدن (SBF) به طور بیولوژیکی با استخوان پیوند برقرار می‌کند [16,19]

محققین، زیست‌سازگاری تانتالوم را بعد از کاشت در بافت پوست موش [29] و مقاومت خوردگی عالی آن را در محیط خیلی اسیدی به اثبات

(EDS160) با توان ۶۰۰۰w استفاده گردید و پوشش دهی در خلأ با فشار 2×10^{-2} mbar انجام شد. فرآیند تبخیر Ta با اعمال دمای 5425°C بر روی هدف تانتالومی آغاز می گردد. در این شرایط، دمای محیط محفظه نیز به 400°C و فشار محفظه به 9×10^{-5} mbar افزایش یافت و لایه نشانی با نرخ $2\text{A}/\text{S}$ به مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام گرفت. در نهایت پوششی با ضخامت متوسط ۲۰۰ nm بر روی سطح زیرلایه اعمال گردید.

بررسی های میکروسکوپ الکترونی. مورفولوژی سطوح نمونه Ti-6Al-4V به عنوان نمونه شاهد و نمونه های پوشش داده شده با تانتالوم (Ti-6Al-4V/Ta) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (چک SEM, VEGA II, Tescan, مورد بررسی قرار گرفت. همچنین آنالیز عنصری پوشش اعمال شده توسط EDS ارزیابی گردید.

بررسی های میکروساختاری. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips, X'PertPro) با هدف شناسایی فازهای تشکیل شده در نمونه Ti-6Al-4V/Ta و نمونه شاهد با استفاده از روش گریزینگ انجام گرفت. فازهای موجود در نمونه ها به کمک نرم افزار (Panalytical Software X' Pert High score Plus) و فایل PDF-2 مشخص گردید [33].

زبری سنجی سطوح. زبری سطح نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta توسط دستگاه زبری سنج سوزنی MAHR مدل M300C ساخت کشور آلمان در مقیاس میکرو طبق استاندارد مرجع DIN EN ISO 4287 (1998) مورد ارزیابی قرار گرفت. شرایط محیطی جهت انجام آزمایش در دمای 25°C و رطوبت % ۴۰ تنظیم گردید.

میکروسختی سنجی. برای ارزیابی میزان سختی سطح نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta از دستگاه میکرو

رساندند [30]. همچنین در مقالات اخیر چسبندگی و تکثیر سلول بر روی سطح تانتالوم نیز مشاهده گردیده است [31]. تاکنون تحقیقات بسیاری پیرامون تشکیل لایه نازک تانتالوم بر روی زیر لایه های مختلف نظیر فولاد ضد زنگ و تیتانیوم خالص توسط روش های گوناگون انجام شده است [32]، اما گزارشی در مورد تشکیل نانولایه تانتالوم بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V توسط پرتو الکترونی ارائه نشده است. در این تحقیق، برای بهبود خواص سطحی آلیاژ تیتانیوم و ارتقای خواص خوردگی آن توسط روش PVD با پرتو الکترونی، لایه نازکی از تانتالوم با ضخامتی در حد نانومتر بر روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V برای کاربرد در ایمپلنت های دندانپزشکی و ارتوپدی پوشش داده شد و خواص مذکور مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش آزمایش ها

در پژوهش حاضر ابتدا زیر لایه های دایره شکل به قطر ۱۸mm و ضخامت ۲mm از آلیاژ Ti-6Al-4V (ASTM F136) آماده گردید. سپس تانتالوم (ASTM F560) با خلوص % ۹۹/۹۵ به صورت بالک با ابعاد $20 \times 10 \times 3$ mm جهت لایه نشانی بر روی سطح زیر لایه Ti-6Al-4V تهیه شد. برای داشتن یک سطح صاف و صیقلی جهت دستیابی به پوششی منظم و پیوسته که حداقل زبری را داشته باشد، قبل از شروع عملیات لایه نشانی، نمونه ها با استفاده از کاغذ سمباده با شماره ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ صیقل داده شدند و ۱۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک حاوی استون کاملاً تمیز و سپس با آب دوبار تقطیر شسته و خشک گردیدند.

پوشش دهی تانتالوم بر روی سطح زیر لایه Ti-6Al-4V. با توجه به اینکه تانتالوم دمای ذوب و تبخیر بالایی دارد برای لایه نشانی ذرات آن، روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) انتخاب گردید و به همین منظور از بین روش های گوناگون PVD، روش پرتو الکترونی (Electron beam) به کار گرفته شد. در این تحقیق، برای انجام لایه نشانی از تفنگ الکترونی

شده مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفت. به این منظور پس از اتمام آزمون خوردگی، نمونه‌ها ی شاهد و Ti-6Al-4V/Ta از محلول هنک خارج گردید و محلول باقی مانده به منظور بررسی و اندازه گیری غلظت یون های رهائش یافته توسط ICP (طیف سنج نشری نوری توسط پلاسمای جفت شده القایی) (ICP-OES, Varian Vista-Pro) مورد تحلیل کمی قرار گرفت. آزمونهای آماری این مقاله توسط نرم افزار اکسل با روش One-Way ANOVA انجام شد.

نتایج و بحث

توسعه بیومتریال های جدید برای کاربردهای درمانی یکی از دغدغه های اصلی محققان می باشد. ارتوپدی یکی از آن دسته علوم است که به منظور التیام و جایگزینی اجزاء از دست رفته به طور معمول به چنین موادی نیازمند می باشد [1-4]. در این تحقیق نانولایه تانتالوم به روش رسوب فیزیکی بخار (PVD) با پرتو الکترونی بر روی Ti-6Al-4V به منظور بهبود خواص سطحی و خوردگی زیرلایه پوشش داده شد.

با مشاهده تصاویر SEM ریزساختار و مورفولوژی سطح نمونه های با پوشش Ta و بدون پوشش مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که از تصاویر SEM شکل (۱) مشاهده می گردد ذرات تانتالوم به صورت فازی کاملاً پیوسته سطح آلیاژ Ti-6Al-4V را به طور کامل پوشانده است. نتایج حاصل از آنالیز EDS شکل (۲) نشان دهنده حضور تانتالوم در سطح آلیاژ Ti-6Al-4V می باشد. مقدار عناصر Al, Ti و V موجود در سطح نمونه شاهد به ترتیب ۸۶/۳۳، ۷/۷۰ و ۵/۹۶ درصد وزنی و مقدار عناصر Al, Ti, Ta و V موجود در سطح نمونه با پوشش (Ti-6Al-4V/Ta) به ترتیب ۲۳/۹۵، ۶۶/۸۱، ۵/۱۴ و ۴/۱۰ درصد وزنی ملاحظه شد جدول (۲). در حقیقت با افزایش مقدار تانتالوم در سطح، مقدار سه عنصر دیگر در سطح کاهش یافته است. همچنین، از نتایج آنالیز EDS از نقاط مختلف سطح نمونه پوشش دهی شده

سختی سنج Future Tech Crop با مدل FM700 و ساخت کشور ژاپن استفاده گردید. میکروسختی تحت بار ۵۰ gf و مدت زمان توقف ۵ ثانیه، اندازه گرفته شد. سختی سنجی در سه نقطه از سطح نمونه ها انجام گردید و مقدار متوسط سختی محاسبه شد.

آزمون خوردگی. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول فیزیولوژیکی هنک برای ارزیابی رفتار خوردگی نمونه های شاهد و Ti-6Al-4V/Ta به عنوان شاخصی برای زیست سازگاری توسط دستگاه (Autolab/Pgstat12 with FRA Module) انجام گرفت. در این آزمون سطح در تماس با الکترولیت 25 mm^2 انتخاب گردید. آزمون های پلاریزاسیون در یک سیستم سه الکترودی شامل پلاتین به عنوان الکترود شمارنده، الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و نمونه ها به عنوان الکترود کار انجام گرفت.

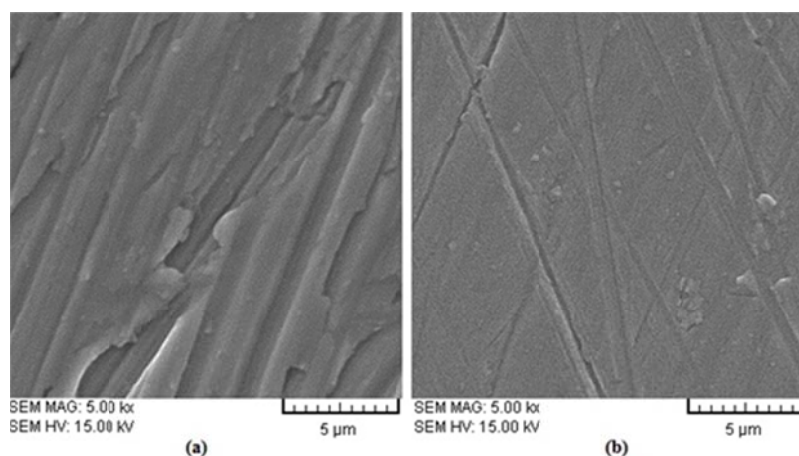
ترکیب شیمیایی محلول هنک به عنوان الکترولیت در جدول (۱) مشاهده می گردد [34]. جهت گاز زدایی از محلول هنک، محلول قبل از انجام آزمون به مدت یک ساعت تحت دمش گاز آرگون قرار گرفته و فرآیند دمش در حین آزمون خوردگی نیز انجام شد. همچنین pH محلول در $7/4$ و دمای $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ± 37 ثابت نگه داشته شد. نرخ روبش در آزمون خوردگی 1 mV/S در محدوده پتانسیل 250 mV کمتر از پتانسیل مدار باز تا 1000 mV بالای پتانسیل مدار باز و در شرایط اتمسفر آزاد انجام گرفت. در نهایت، دانسیته جریان خوردگی با روش برون یابی تافل برای هر نمونه محاسبه گردید.

آزمون سنجش رهائش یون. در این آزمون جهت بررسی نقش پوشش در ممانعت از رهائش عناصر آلیاژی سمی، پس از انجام آزمون پلاریزاسیون در محلول فیزیولوژیکی هنک، میزان غلظت عناصر آزاد

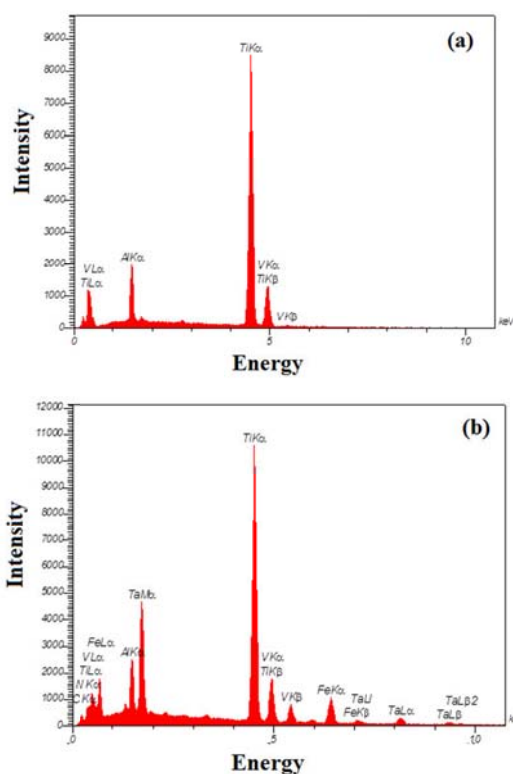
مشاهده گردید که درصد وزنی عناصر نزدیک به هم می باشند. بنابراین، یکنواختی ترکیب در سراسر سطح خوردگی گالوانیک احتمالی در نمونه ها گردد [3]. نمونه وجود دارد که می تواند سبب جلوگیری از ایجاد

جدول ۱ ترکیب شیمیایی محلول هنک

| ترکیب | NaCl | CaCl _۲ | KCl | MgCl _۲ .۶H _۲ O | NaH _۲ PO _۴ | KH _۲ PO _۴ | MgSO _۴ .۷H _۲ O | Glu cose |
|------------|------|-------------------|------|--------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------|
| غلظت (g/l) | ۸ | ۰/۱۴ | ۰/۱۰ | ۰/۰۶ | ۰/۶ | ۰/۰۶ | ۰/۳۵ | ۱ |



شکل ۱ تصاویر SEM نمونه Ti-6Al-4V (a) و نمونه Ti-6Al-4V/Ta (b)



شکل ۲ نمودار EDS نمونه Ti-6Al-4V (a) و نمونه Ti-6Al-4V/Ta (b)

جدول ۲ در صد وزنی (Wt%) عناصر شیمیایی نمونه های

بدون پوشش و با پوشش Ta

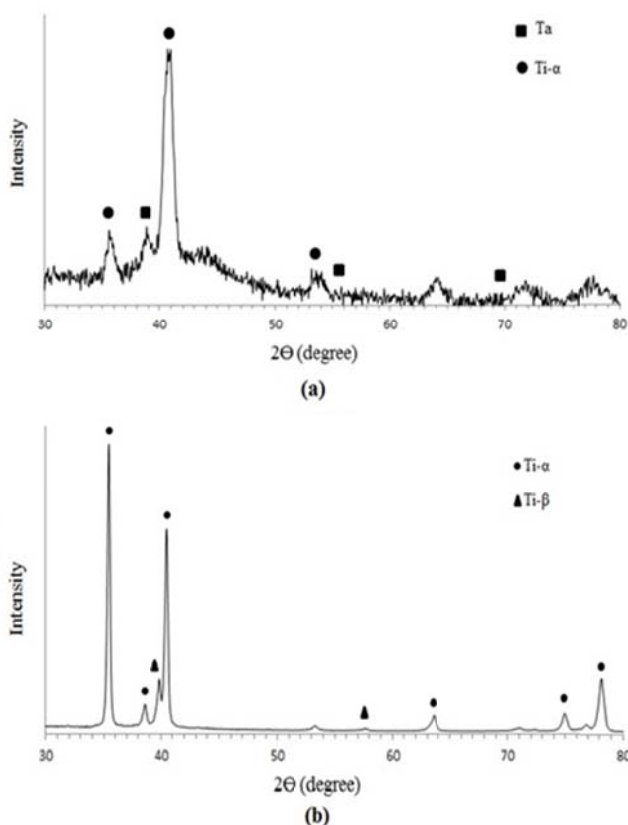
| نمونه | Ti | Al | V | Ta |
|----------------|-------|------|------|-------|
| Ti-۶Al-۴V | ۸۶/۳۳ | ۷/۷۰ | ۵/۹۶ | - |
| Ti-۶Al-۴V / Ta | ۶۶/۸۱ | ۵/۱۴ | ۴/۱۰ | ۲۳/۹۵ |

مربوط به فاز تیتانیوم در زیر لایه می‌باشند. دامنه کم پیک های تانتالوم را می‌توان با ضخامت کم پوشش تانتالوم مرتبط دانست. اختلاف و تغییر زاویه ناچیز پیک های تانتالوم کریستالی در نمونه Ti-6Al-4V/Ta نسبت به پیک های مرجع تانتالوم را می‌توان به انحلال جزئی هیدروژن در تانتالوم نسبت داد [36].

تغییر در مورفولوژی سطح و زبری یا صافی آن، پاسخ سلول ها و بافت را به کاشتنی تحت تأثیر قرار می‌دهد. پوشش های دارای تخلخل با هدف ترغیب رشد بافت و افزایش تثبیت کاشتنی ها در اثر به هم پیوستگی مکانیکی، گسترش یافته اند [37]. در جدول (۳) مقدار متوسط زبری سطح نمونه شاهد و Ti-6Al-4V/Ta مشاهده می‌گردد. از مقادیر به دست آمده چنین نتیجه گیری می‌شود که زبری سطح زیر لایه Ti-6Al-4V از $0.055\mu\text{m}$ به $0.107\mu\text{m}$ پس از پوشش دهی با تانتالوم تغییر می‌یابد که این افزایش زبری می‌تواند باعث تسهیل لنگراندازی سلول و افزایش چسبندگی بین سلول و سطح گردد [3].

نتایج به دست آمده از آزمون سختی در جدول (۴) مشاهده می‌شود. متوسط میکرو سختی نمونه های Ti-6Al-4V بعد از پوشش دهی از ۳۴۵ HV برای نمونه شاهد به ۳۷۱ HV برای نمونه با پوشش تانتالوم تغییر می‌یابد. این افزایش مقدار سختی مربوط به تبخیر تانتالوم در دمای بالای 3000°C و سرد شدن در محفظه در دمای نسبتاً پایین 400°C می‌باشد. همچنین نفوذ متقابل تانتالوم به زیر لایه و بالعکس می‌تواند با ایجاد یک محلول جامد باعث افزایش سختی گردد [38].

با مقایسه تصاویر قبل و بعد از پوشش دهی شکل (۱-a و b) مشاهده می‌شود که شیار های سطحی پس از پوشش دهی کاهش یافته که این بدین معناست که بخشی از شیار ها توسط ذرات تانتالوم پوشش داده شده است. تفاوت در ضریب انبساط حرارتی Ti-6Al-4V و تانتالوم می‌تواند منجر به پوسته شدن و تشکیل ریز ترک ها در سطح گردد. به نظر می‌رسد به دلیل پیش گرم شدن زیر لایه در محفظه در دمای 400°C درجه سانتیگراد هیچگونه تنش حرارتی در فصل مشترک زیر لایه و پوشش تانتالوم ایجاد نشده است که این خود می‌تواند از پوسته شدن و تشکیل ترک جلوگیری کند. علاوه بر این می‌بایست به این نکته توجه کرد که پس از اتمام لایه نشانی، نمونه ها با گذر زمان در دمای محفظه سرد شدند تا از تنش های حرارتی محتمل جلوگیری شود [35]. میزان کریستالیت و فازهای موجود در نمونه ها به کمک آزمون XRD بررسی گردید شکل (۳). قله های بلند (پیک) مربوط به نمونه Ti-6Al-4V/Ta در زوایای $2\theta = 38.93^{\circ}$ ، $2\theta = 35.526^{\circ}$ ، $2\theta = 40.98^{\circ}$ ، $2\theta = 40.4^{\circ}$ و $2\theta = 53.244^{\circ}$ و $2\theta = 64.119^{\circ}$ و قله های ضعیف تر در حوالی $2\theta = 55.77^{\circ}$ و $2\theta = 70.97^{\circ}$ آشکار گردید. با بررسی پیک های مرجع تانتالوم (۱۱۸۲-۰۰۱-۰۰) در نرم افزار X' Pert High score Plus مشاهده شد که پیک مربوط به زوایای $2\theta = 38.93^{\circ}$ ، $2\theta = 55.76^{\circ}$ و $2\theta = 69.58^{\circ}$ در تانتالوم به ترتیب بسیار نزدیک به پیک های $2\theta = 38.93^{\circ}$ ، $2\theta = 55.77^{\circ}$ و $2\theta = 70.97^{\circ}$ در نمونه Ti-6Al-4V/Ta می‌باشد. همچنین زوایای دیگر با دامنه نسبتاً بلند



شکل ۳ الگوی XRD نمونه (a) نمونه Ti-6Al-4V/Ta و (b) نمونه شاهد

جدول ۳ میزان متوسط زبری سطح نمونه های بدون پوشش و با پوشش Ta

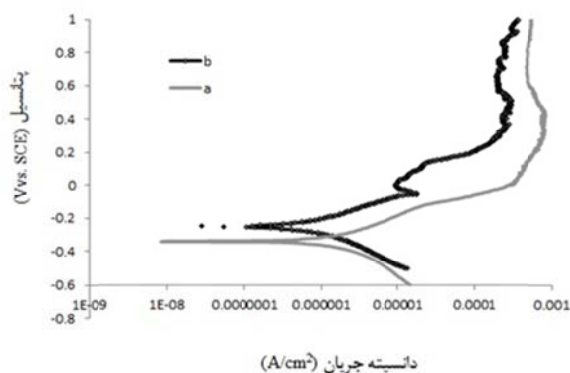
| نمونه | زبری (μm) |
|----------------|------------------------|
| Ti-6Al-4V | ۰/۰۵۵ |
| Ti-6Al-4V / Ta | ۰/۱۰۷ |

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه شاهد و Ti-6Al-4V/Ta در محلول فیزیولوژیکی هنک در شکل (۴) مشاهده می شود. با بررسی نمودار ها می توان نتیجه گرفت که پتانسیل خوردگی نیز پس از پوشش دهی سطح با تانتالوم مثبت تر شده به گونه ای که از $V - 0.21$ برای نمونه شاهد به $V - 0.29$ برای نمونه با پوشش تانتالوم تغییر می یابد. تغییر در پتانسیل خوردگی، نشان دهنده ایجاد اصلاح در سطح آلیاژ تیتانیوم توسط پوشش تانتالوم می باشد. همچنین مثبت شدن پتانسیل در نمونه پوشش داده شده را می توان به حذف یا پوشانده شدن سطح توسط لایه ای از تانتالوم مرتبط دانست.

مطالعه رفتار خوردگی. تیتانیوم و آلیاژهایش به خوردگی حفره ای در شرایط های متفاوت بدن بسیار مقاوم هستند، اما در محلول های با میزان فلورید بالا هنگام پاکسازی دندان، دستخوش خوردگی می گردند. مشخصات خوردگی یک آلیاژ، تحت تأثیر لایه غیرفعال تشکیل شده روی سطح آن و حضور عناصر آلیاژ کننده می باشد. تشکیل اکسید وانادیوم در لایه Ti-6Al-4V باعث ایجاد جاهای خالی در لایه اکسیدی روی سطح آلیاژ می گردد و سبب خوردگی در ایمپلنت می گردد [15]. بنابراین تهی Ti-6Al-4V ایمپلنت هایی با مقاومت به خوردگی بالا برای افزایش طول عمر ایمپلنت در بدن انسان ضروری می باشد.

جدول ۴ میزان متوسط سختی سطح نمونه ها

| نمونه | سختی (HV) |
|----------------|-----------|
| Ti-۶Al-۴V | ۳۴۵ ± ۱/۱ |
| Ti-۶Al-۴V / Ta | ۳۷۱ ± ۰/۵ |



شکل ۴ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (a) نمونه شاهد و (b) نمونه Ti-6Al-4V/Ta

یکدیگر متفاوت می باشند. نتایج این آزمون در جدول (۶) مشاهده می گردد. نمونه پوشش داده شده با تانتالوم قادر است با تشکیل لایه اکسید پایدار Ta_2O_5 به عنوان یک مانع، میزان رهایش عناصر سمی نظیر وانادیوم را در حین آزمون خوردگی به نصف کاهش دهد. همچنین میزان رهایش یون تانتالوم در نمونه پوشش دهی شده در مقایسه با رهایش میزان یون تیتانیوم بینهایت کم و بسیار ناچیز بود. پس می توان چنین نتیجه گرفت که نمونه Ti-6Al-4V/Ta نسبت به نمونه Ti-6Al-4V از پایداری شیمیایی و زیست سازگاری بالاتری برخوردار می باشد. بنابراین نتایج حاصل از آزمایش ها نشان می دهند که آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده با تانتالوم با توجه به مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی عالی که دارد، می تواند به صورت پوشش بر روی ایمپلنت های پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد.

نتایج حاصل از آزمون خوردگی در جدول (۵) نشان داده شده است. کاهش نرخ خوردگی را می توان با افزایش میزان تانتالوم در سطح پس از انجام فرآیند پوشش دهی توضیح داد. دانسیته جریان خوردگی نیز از $1/9 \mu A/cm^2$ به $0/7 \mu A/cm^2$ پس از پوشش دهی تقلیل می یابد که در نوع خود حاکی از دو برابر شدن مقاومت به خوردگی نمونه شاهد پس از پوشش دهی سطح آن می باشد. مقدار بسیار پائین دانسیته جریان خوردگی و دانسیته جریان پسیو در Ti-6Al-4V/Ta ناشی از حضور لایه سطحی مقاوم به خوردگی پنتاکسید تانتالوم (Ta_2O_5) می باشد که این رفتار را می توان به پایداری مؤثر لایه Ta_2O_5 نسبت به TiO_2 موجود بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم نسبت داد [39].

برای درک بهتر رفتار تخریب نمونه ها در محیط فیزیولوژیک، پس از انجام آزمون خوردگی از محلول هنک که در تماس با نمونه ها بود، به طور جداگانه ICP گرفته شد. نتایج نشان داد که غلظت یون های آزاد شده از نمونه شاهد و نمونه Ti-6Al-4V/Ta با

جدول ۵ پارامترهای بدست آمده از منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ها

| نمونه | OCP(mv) | $I_{com} (A/cm^2)$ | $E_{com} (v)$ | $I_{pass} (A/cm^2)$ |
|----------------|---------|---------------------|---------------|---------------------|
| Ti-۶Al-۴V | ۳۳۰ | ۱۹×۱۰^{-۷} | -۰/۲۹ | ۵۰۰ |
| Ti-۶Al-۴V / Ta | ۱۸۰ | ۷×۱۰^{-۷} | -۰/۲۱ | ۲۵۰ |

جدول ۶ غلظت یون های آزاد شده از نمونه های شاهد و پوشش دهی شده

| نمونه | Ti (ppm/cm ^۲) | Al (ppm/cm ^۲) | V (ppm/cm ^۲) |
|----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Ti-۶Al-۴V | ۰/۰۴ | ۰/۰۸ | ۰/۰۸ |
| Ti-۶Al-۴V / Ta | ۰/۰۲ | ۰/۰۴ | ۰/۰۴ |

حین آزمون خوردگی برای نمونه های با پوشش Ta به دلیل وجود لایه δ پایدار Ta_2O_5 بر روی سطح به نصف کاهش می یابد. علاوه بر این، پوشش Ta سبب افزایش سختی و زبری سطح آلیاژ تیتانیوم می گردد. بنابراین، با توجه به خواص مطلوب تانتالوم به عنوان پوشش نانو متری بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم، این بیومواد می تواند گزینه مناسبی برای کاربرد در کاشتنی های پزشکی باشد.

نتیجه گیری

در این تحقیق به منظور بهبود خواص سطحی از جمله مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری آلیاژ Ti-6Al-4V، لایه نازکی از تانتالوم با ضخامت ۲۰۰nm توسط روش PVD با پرتو الکترونی بر روی سطح آلیاژ تیتانیوم پوشش داده شد. مطالعه در زمینه رفتار خوردگی نمونه های Ti-6Al-4V/Ta و Ti-6Al-4V نشان داد که پوشش Ta به طور قابل ملاحظه ای، پتانسیل خوردگی را افزایش و دانسیته جریان خوردگی را کاهش می دهد. همچنین غلظت عناصر آزاد شده در

مراجع

1. Arnould, C., Denayer, J., Planckaert, M., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Bilayers coating on titanium surface: The impact on the hydroxyapatite initiation", *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol.341, pp. 75-82, (2010).
2. Aubry, D., Volcke, C., Arnould, C., Humbert, C., Thiry, P.A., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Molecular functionalization of tantalum oxide surface towards development of apatite growth", *Applied Surface Science.*, Vol.255, pp. 4765-4772, (2009).
3. Geetha, M., Singh, A.K., Asokamani, R., and Gogia, A.K., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review", *Progress in Materials Science.*, Vol.54, pp. 397-425, (2009).
4. Heimann, R.B., "Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic

- coatings", *Surface and Coatings Technology.*, Vol.233, pp. 27-38, (2013).
5. Liu, X., Chu, P.K., and Ding, C., "Surface nano-functionalization of biomaterials", *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, Vol.70, pp. 275-302, (2010).
 6. Minagar, S., Berndt, C.C., Wang, J., Ivanova, E., and Wen, C., "A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces", *Acta Biomaterialia.*, Vol.8, pp. 2875-2888, (2012).
 7. Arnould, C., Korányi, T.I., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Fabrication of tantalum oxide/carbon nanotubes thin film composite on titanium substrate", *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol.344, pp. 390-394, (2010).
 8. Naahidi, S., Jafari, M., Edalat, F., Raymond, K., Khademhosseini, A., and Chen, P., "Biocompatibility of engineered nanoparticles for drug delivery", *Journal of Controlled Release.*, Vol.166, pp. 182-194, (2013).
 9. Purnama, A., Hermawan, H., Couet, J., and Mantovani, D., "Assessing the biocompatibility of degradable metallic materials: State-of-the-art and focus on the potential of genetic regulation", *Acta Biomaterialia.*, Vol.6, pp. 1800-1807, (2010).
 10. Balla, V.K., Bodhak, S., Bose, S., and Bandyopadhyay, A., "Porous tantalum structures for bone implants: Fabrication, mechanical and in vitro biological properties", *Acta Biomaterialia.*, Vol.6, pp. 3349-3359, (2010).
 11. Kalmodia, S., Goenka, S., Laha, T., Lahiri, D., Basu, B., and Balani, K., "Microstructure, mechanical properties, and in vitro biocompatibility of spark plasma sintered hydroxyapatite–aluminum oxide–carbon nanotube composite", *Materials Science and Engineering: C.*, Vol.30, pp. 1162-1169, (2010).
 12. Kwok, C.T., Wong, P.K., Cheng, F.T., and Man, H.C., "Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition", *Applied Surface Science.*, Vol.255, pp. 6736-6744, (2009).
 13. Wu, S., Liu, X., Yeung, K.W.K., Guo, H., Li, P., Hu, T., Chung, C.Y., and Chu, P.K., "Surface nano-architectures and their effects on the mechanical properties and corrosion behavior of Ti-based orthopedic implants", *Surface and Coatings Technology.*, Vol.233, pp. 13-26, (2013).
 14. Okazaki, Y., and Gotoh, E., "Metal release from stainless steel, Co–Cr–Mo–Ni–Fe and Ni–Ti alloys in vascular implants", *Corrosion Science.*, Vol.50, pp. 3429-3438, (2008).
 15. Choe, H.-C., Saji, V.S., and Ko, Y.-M., "Mechanical properties and corrosion resistance of low rigidity quaternary titanium alloy for biomedical applications", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.*, Vol.19, pp. 862-865, (2009).
 16. Arnould, C., Volcke, C., Lamarque, C., Thiry, P.A., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Titanium modified with layer-by-layer sol–gel tantalum oxide and an organodiphosphonic acid: A coating for hydroxyapatite growth", *Journal of Colloid and Interface Science.*, Vol.336, pp. 497-503, (2009).
 17. Maho, A., Detriche, S., Delhalle, J., and Mekhalif, Z., "Sol–gel synthesis of tantalum oxide and
-

- phosphonic acid-modified carbon nanotubes composite coatings on titanium surfaces", *Materials Science and Engineering: C*, Vol.33, pp. 2686-2697, (2013).
18. Leng, Y.X., Chen, J.Y., Yang, P., Sun, H., Wang, J., and Huang, N., "The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol.242, pp. 30-32, (2006).
 19. Miyazaki, T., Kim, H.-M., Kokubo, T., Ohtsuki, C., Kato, H., and Nakamura, T., "Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid", *Biomaterials*, Vol.23, pp. 827-832, (2002). 23, 827-832.
 20. Cheng, Y., Cai, W., Zheng, Y.F., Li, H.T., and Zhao, L.C., "Surface characterization and immersion tests of TiNi alloy coated with Ta", *Surface and Coatings Technology*, Vol.190, pp. 428-433, (2005).
 21. Singh, M., Srivastava, S., Agarwal, S., Kumar, S., and Vijay, Y.K., "Optical properties of d.c. magnetron sputtered tantalum and titanium nanostructure thin film metal hydrides", *Bull Mater Sci*, Vol.33, pp. 569-573, (2010).
 22. Kaufmann, D., Mönig, R., Volkert, C.A., and Kraft, O., "Size dependent mechanical behaviour of tantalum", *International Journal of Plasticity*, Vol.27, pp. 470-478, (2011).
 23. Macionczyk, F., Gerold, B., and Thull, R., "Repassivating tantalum/tantalum oxide surface modification on stainless steel implants" *Surface and Coatings Technology*, Vol.142-144, pp. 1084-1087, (2001).
 24. Leng, Y.X., Sun, H., Yang, P., Chen, J.Y., Wang, J., Wan, G.J., Huang, N., Tian, X.B., Wang, L.P., and Chu, P.K., "Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.398-399, pp. 471-475, (2001).
 25. Ligoit, S., Godfroid, T., Music, D., Bousser, E., Schneider, J.M., and Snyders, R., "Tantalum-doped hydroxyapatite thin films: Synthesis and characterization", *Acta Materialia*, Vol.60, pp. 3435-3443, (2012).
 26. Vutova, K., Vassileva, V., Koleva, E., Georgieva, E., Mladenov, G., Mollov, D., and Kardjiev, M., "Investigation of electron beam melting and refining of titanium and tantalum scrap", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.210, pp. 1089-1094, (2010).
 27. Meng, F., Li, Z., and Liu, X., "Synthesis of tantalum thin films on titanium by plasma immersion ion implantation and deposition", *Surface and Coatings Technology*, Vol.229, pp. 205-209, (2013).
 28. Hemmersam, A.G., Foss, M., Chevallier, J., and Besenbacher, F., "Adsorption of fibrinogen on tantalum oxide, titanium oxide and gold studied by the QCM-D technique", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol.43, pp. 208-215, (2005).
 29. Matsuno, H., Yokoyama, A., Watari, F., Uo, M., and Kawasaki, T., "Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium", *Biomaterials*, Vol.22, pp. 1253-1262, (2001).

30. Bermúdez, M.-D., Carrión, F.J., Martínez-Nicolás, G., and López, R., "Erosion–corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium", *Wear.*, Vol.258, pp. 693-700, (2005).
31. Li, Y., Zhang, S., Guo, L., Dong, M., Liu, B., and Mamdouh, W., "Collagen coated tantalum substrate for cell proliferation", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, Vol.95, pp. 10-15, (2012).
32. Chaneliere, C., Autran, J.L., Devine, R.A.B., and Balland, B., "Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications", *Materials Science and Engineering: R: Reports.*, Vol.22, pp. 269-322, (1998).
33. David, B., Pizúrová, N., Schneeweiss, O., Klementová, M., Šantavá, E., Dumitrache, F., Alexandrescu, R., and Morjan, I., "Magnetic properties of nanometric Fe-based particles obtained by laser-driven pyrolysis", *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, Vol.68, pp. 1152-1156, (2007).
34. Choubey, A., Basu, B., and Balasubramaniam, R., "Electrochemical behavior of intermetallic Ti3Al-based alloys in simulated human body fluid environment", *Intermetallics.*, Vol.12, pp. 679-682, (2004).
35. Johnson, C. A., Ruud, J. A., Bruce, R., and Wortman, D., "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).
36. Park, K.Y., Kim, H.J., and Suh, Y.J., "Preparation of tantalum nanopowders through hydrogen reduction of TaCl₅ vapor. Powder Technology", Vol.172, pp. 144-148, (2007).
37. Sun, Y. S., Chang, J.-H., and Huang, H.-H., "Corrosion resistance and biocompatibility of titanium surface coated with amorphous tantalum pentoxide", *Thin Solid Films.*, Vol.528, pp. 130-135, (2013).
38. Reiners, G., "ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering". 1051 Seiten, 106 Artikel, 141 Autoren, ASM International Materials Park, OH 44073-0002, USA, December 1994, £ 126.00 (ASM Members £ 95.00), ISBN 0-87170-384-X. In Europa zu beziehen durch: American Technical Publishers Ltd., 27–29 Knowl Piece, Wilbury Way, Hitchin Herts, SG4 OSX, England. Materials and Corrosion., (1996).
39. Nageswara Rao, G. V. S., Hanumantha Rao, M., and Appa Rao, B. V., "Electrochemical characterization of biomedical titanium alloy Ti-35Nb-7Zr-5Ta", *International Journal of Advanced Engineering Technology.*, Vol.3, pp. 217-222, (2012).