



## بررسی خواص پوشش دولایه $TiO_2/MgO$ روی آلیاژ منیزیم تشکیل شده با کندوپاش مغناطیسی

محسن سمیعی<sup>۱</sup>، زهرا سادات سیدرئوفی<sup>۱</sup>، محمد جواد اشراقی<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، کرج، البرز، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

**چکیده** امروزه آلیاژهای منیزیم به عنوان مواد زیست تخریب پذیر نسل جدید، توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش، جهت بهبود زیست‌سازگاری آلیاژهای منیزیم، پوشش دولایه  $TiO_2/MgO$  به روش کندوپاش مغناطیسی روی آلیاژ منیزیم AZ91 تشکیل شد و ریزساختار، رفتار خوردگی و خواص زیست‌سازگاری پوشش تحت بررسی قرار گرفت. ریزساختار پوشش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) تحت مطالعه قرار گرفت و ترکیب فازهای موجود به کمک پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شدند. رفتار خوردگی آلیاژها نیز به کمک آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) مورد سنجش قرار گرفت. به منظور بررسی زیست‌سازگاری نمونه‌ها با محیط بدن از آزمون ارزیابی کمی سمیت (MTT) و چسبندگی سلولی استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که پتانسیل خوردگی پس از پوشش‌دهی سطح با  $TiO_2/MgO$  مثبت‌تر شده به گونه‌ای که از  $V$   $-1/532$  برای نمونه بدون پوشش، به  $V$   $-1/436$  برای نمونه با پوشش تغییر یافته است. مورفولوژی پوشش تشکیل شده شبه‌کروی بوده و مطابق نتایج آنالیز XRD، ترکیبات  $MgTi_2O_5$  و  $MgTiO_3$  تشکیل گردید. نتایج آزمون زیست‌سازگاری نیز نشان داد که درصد زنده ماندن سلول‌ها روی نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش افزایش پیدا کرده است.

**تاریخچه مقاله:**

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۹/۲۵

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۷/۰۱

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۹/۰۴

**کلیدواژه‌ها:**

آلیاژ منیزیم،

پوشش  $TiO_2/MgO$ ،

کندوپاش مغناطیسی،

خوردگی،

زیست‌سازگاری

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 1-9

## Investigation of Properties of $TiO_2/MgO$ Dual Layer Thin Film Formed by Magnetron Sputtering on Mg Alloy

Mohsen Samiee<sup>1</sup>, Zahra Sadat Seyedraoufi<sup>1</sup>, Mohammad Javad Eshraghi<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Alborz, Iran

<sup>2</sup> Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, MeshkinDasht, Alborz, Iran

### Paper History:

Received: 2019-12-16

Revised in revised form: 2020-09-22

Accepted: 2020-??-??

### Keywords:

Mg Alloy,

$TiO_2/MgO$  Coating,

Magnetron Sputtering Corrosion,

Biocompatibility

**Abstract** Nowadays, magnesium alloys such as a new generation of biodegradable materials have been noticed by researchers. In this study, to the sanitation of biodegradability and biocompatibility of magnesium alloys,  $TiO_2/MgO$  dual layer coating was formed by magnetron sputtering on AZ91 and the microstructure, corrosion behavior and biocompatibility properties of coating were investigated. The coating microstructure was studied via field emission scanning electron microscopy (FESEM) X-ray diffraction (XRD). The corrosion resistance of the substrate and coated sample was evaluated by electrochemical polarization test in simulated body solution (SBF). To evaluate biocompatibility MTT and cell viability tests were used. The results showed that the corrosion potential after the surface coating with  $TiO_2/MgO$  was more positive, changing from 1.532 V for the uncoated sample to 1.436 V for the coated sample. The coating was observed in quasi-spherical morphology with  $MgTi_2O_5$  and  $MgTiO_3$  phases in interface of coating and substrate and two layers of coating too according to XRD analysis results. The results of the biocompatibility tests also showed that the viability of the osteoblastic cells on the coated sample increased compared to substrate.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمه هادی ها، تلفن: ۰۲۶ - ۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: -

پیام نگار: m.eshraghi@merc.ac.ir

## ۱- مقدمه

آلیاژ AZ91، یکی از پرمصرفترین آلیاژها در بین آلیاژهای تجاری منیزیم است که شامل ۹٪ آلومینیوم، ۱٪ روی و مقدار کمی منگنز است. با این وجود کاربرد آلیاژ منیزیم AZ91 به دلیل استحکام و خواص مکانیکی محدود آن کم است [۱]. در شرایط انجماد تعادلی، ریزساختار آلیاژ AZ91 شامل فاز محلول جامد- $\alpha$  Mg همراه با رسوبات فاز  $\beta$  است؛ اما در شرایط انجماد غیرتعادلی، آلیاژ دارای ریزساختار دندریتی است که در آن فاز ترد  $\beta$  بین بازوهای دندریتی قرار دارد [۲]. متأسفانه، مقاومت به خوردگی پایین منیزیم و آلیاژهای آن استفاده گسترده از آنها را در بسیاری از کاربردها محدود کرده است. مؤثرترین راه برای بهبود مقاومت به خوردگی منیزیم و آلیاژهای آن، پوشاندن سطح آنها به وسیله یک پوشش جداکننده است که فلز پایه را از محیط خورنده جدا می‌کند [۳ و ۴]. از جمله کاربردهای منیزیم در صنایع پزشکی، استفاده به عنوان کاشتنی‌های ارتوپدی می‌باشد. منیزیم و آلیاژهای آن پتانسیل بالایی از قبیل زیست-سازگاری، زیست-تخریب‌پذیری و مدول الاستیسته نزدیک به استخوان را دارند. منیزیم و آلیاژهای آن، مستعد به خوردگی گالوانیک هستند [۵].

در این شرایط، یک حفاظت مناسب در برابر خوردگی توسط پوشش‌های فلزی یکنواخت، بدون تخلخل و با چسبندگی مناسب، قابل دسترس خواهد بود. تشکیل یک لایه از اکسید یا هیدروکسید بر روی سطح منیزیم و آلیاژهای آن که در تماس با هوا یا آب هستند، تأثیر بسیار مخربی بر چسبندگی و یکنواختی پوشش‌های اعمالی دارد [۶-۹]. پوشش‌دهی سطح یکی از بهترین و اقتصادی‌ترین روش‌ها جهت افزایش مقاومت خوردگی سازه‌های فلزی در برابر محیط‌های خورنده است [۱۰].

در لایه‌نشانی بیوسرامیک‌ها روش‌های متعددی مانند پلاسما اسپری<sup>۱</sup>، اسپری الکترواستاتیک<sup>۲</sup>، لیزر پالسی، اکسیداسیون میکرووقوسی، لایه‌نشانی سل-ژل و نیز کندوپاش<sup>۳</sup> مغناطیسی وجود دارد [۱۱-۱۴]. 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 کندوپاش مغناطیسی در پوشش-دهی فلزات، یک روش ایده‌آل برای ایجاد لایه سرامیکی زیست-سازگار بر روی کاشتنی‌های فلزی می‌باشد. با انتخاب پارامترهای لایه‌نشانی مناسب امکان ایجاد یک پوشش مطلوب و حتی پوشش‌های کامپوزیتی وجود دارد. بنابراین، کاشتنی‌هایی با پوشش‌های سرامیکی مطلوب برای کاربردهای دائمی دندانی و ارتوپدی در دسترس خواهد بود [۱۴-۱۱]. روش کندوپاش مغناطیسی یکی از روش‌های رسوب‌دهی فیزیکی بخار (PVD) است که در دهه گذشته توسعه زیادی جهت تولید پوشش‌های سخت مقاوم در برابر خوردگی داشته است [۱۸-۱۵]. کندوپاش مغناطیسی، روشی مقرون به صرفه است که می‌تواند پوشش‌های لایه نازک را با خلوصی بالا و چسبندگی عالی روی سطح‌های بزرگ لایه‌نشانی کند [۱۹ و ۲۰].

در سیستم کندوپاش مغناطیسی، یک میدان مغناطیسی قوی در نزدیکی سطح تارگت ایجاد می‌شود که باعث انتقال الکترون‌ها به سمت شارهای مغناطیسی ماریچ گونه 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 استوکیومتری و یکنواختی ضخامت لایه نازک نشانه شده ایجاد کند. از طرفی در یک سیستم کندوپاش مغناطیسی، الکترون‌های تولید شده مسافتی را طی می‌کنند. بنابراین احتمال یونیزاسیون بیشتر اتم‌های گاز خنثی (معمولاً Ar+) و تولید یک پلاسما با تراکم بالای پایدار افزایش می‌یابد. به‌طور خلاصه، اتم‌های آرگون یونیزه شده سطح تارگت را بمباران کرده و آزادسازی مولکول‌ها / اتم‌ها و تشکیل لایه نازک بر روی زیرلایه را موجب می‌گردند [۲۱-۲۳].

پوشش‌های سرامیکی از جمله  $MgO$  و  $TiO_2$  به دلیل مقاومت به اکسیداسیون، خوردگی و سایش، یک پوشش سرامیکی خوب برای فلزات است و برای بهبود زیست‌سازگاری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

گپی<sup>۴</sup> و همکاران [۲۴] در پژوهشی به بررسی پوشش‌های دوتایی هیدروکسی آپاتیت/اکسید سریم بر روی آلیاژ منیزیم AZ91 پرداختند. نتایج نشان داد که پوشش دوتایی نقش مؤثری در کاهش خوردگی از خود نشان می‌دهند. در پژوهشی دیگر

<sup>3</sup> Sputtering

<sup>4</sup> Gopi

<sup>1</sup> Plasma Spray

<sup>2</sup> Electrostatic Spray

پوشش‌ها در فشار کاری حدود  $10^{-3} \times 2/5$  میلی‌بار با شار ۲۵ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه تحت گاز آرگون به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. در این تحقیق دو مرحله پوشش‌دهی مد نظر بوده است. ابتدا نمونه‌های AZ91D به همراه تارگت  $TiO_2$  درون دستگاه کندوپاش قرار داده شد. سپس در مرحله بعد نمونه‌های پوشش داده شده به همراه تارگت MgO درون محفظه دستگاه قرار گرفتند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ AZ91D مورد استفاده بر حسب

درصد وزنی

بقیه	منگ	رو	نیکل	آهن	مس	آلومینیوم	منیزیم
٪	٪	٪	٪	٪	٪	٪	٪
۰	۰/۳۵	۰/۵	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۳	۹/۶	Bal

از آنجا که توپوگرافی و مورفولوژی سطحی روی مقاومت به خوردگی و نیز چسبندگی سلولی بسیار تأثیرگذار است، به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN استفاده شد. جهت شناسایی فازها و ترکیب شیمیایی، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PW1800، ساخت شرکت PHILIPS با فیلامان نیکل، پرتو  $Cu K\alpha$  و حداکثر ولتاژ کاری ۳۰ kV استفاده گردید.

جهت انجام فرآیند آزمون سمیت سلولی و تعیین تکثیر سلولی، از رده سلولی MG67 تهیه شده از انستیتو پاستور ایران استفاده شد. با توجه به ابعاد نمونه از ظرف کشت سلول که دارای ۲۴ چاهک بود، استفاده گردید. محیط کشت سلول مورد استفاده DMEM بود که ۱۰ درصد سرم جنین گاوی به آن اضافه شد. ابتدا ۱ میلی‌لیتر کشت حاوی سرم درون چاه‌های مورد نظر ریخته شد و سپس نمونه پوشش داده شده با  $TiO_2/MgO$  و نمونه بدون پوشش که از قبل استریل شده، درون این چاهک‌ها قرار داده شدند. پس از اطمینان از غوطه‌وری کامل آنها درون

لی<sup>۱</sup> و همکاران [۲۵] پوشش اصلاح شده سرامیکی بر روی آلیاژ منیزیم را مورد بررسی قرار دادند که نتایج حاصل، افزایش زیست‌سازگاری و خوردگی نمونه پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. زیشان<sup>۲</sup> و همکاران [۲۶] در پژوهشی دیگر، خواص الکتروشیمیایی پوشش‌های سرامیکی مبتنی بر نانوذرات  $CeO_2$  بر روی آلیاژ AZ91D را مورد بررسی قرار دادند که نتایج، نشان از افزایش مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده به دلیل تجمع سریم در قسمت‌های منافع پوشش و ترک‌ها می‌باشد.

بررسی تحقیقات نشان داده است که تاکنون پژوهشی در خصوص زیست‌سازگاری و خواص الکتروشیمیایی پوشش  $TiO_2/MgO$  بر روی آلیاژ AZ91D با روش کندوپاش مغناطیسی صورت نگرفته است. هدف از این پژوهش، ایجاد پوشش  $TiO_2/MgO$  روی آلیاژ منیزیم AZ91D با روش کندوپاش مغناطیسی و بررسی خواص ریزساختاری، مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری جهت کاربرد در مهندسی پزشکی می‌باشد.

## ۲- روش تحقیق

در این تحقیق، هدف، بررسی خواص ریزساختاری، مقاومت به خوردگی و زیست‌سازگاری پوشش‌های  $TiO_2/MgO$  ایجاد شده به روش کندوپاش مغناطیسی بر زیرلایه AZ91D است. بدین منظور زیرلایه‌هایی از جنس آلیاژ مورد نظر به اندازه  $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$  با استفاده از میکروکاتر<sup>۳</sup> برش داده شد. ترکیب شیمیایی این آلیاژ به وسیله طیف‌سنجی نشری اتمی (AES) به دست آمد که نتایج آن در جدول ۱ نشان داده شده است.

قبل از اعمال پوشش، ابتدا نمونه‌ها توسط کاغذ سنباده از شماره ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ سنباده‌زنی و بعد از آن به مدت ۱۰ دقیقه با نمد شش میکرون پولیش شدند و براساس استاندارد ASTM D2651 تحت عملیات چربی‌گیری و اکسیدزدایی قرار گرفتند [۲۷]. سپس نمونه‌ها با استفاده از روش کندوپاش با دستگاه کندوپاش مغناطیسی رادیوفرکانس RF، که فشار پایه در محفظه لایه‌نشانی حدود  $10^{-3}$  میلی‌بار بود، پوشش‌دهی شدند. لایه‌نشانی

<sup>4</sup> Auger Electron Spectroscopy

<sup>5</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>6</sup> X-Ray Diffraction

<sup>1</sup> Lee

<sup>2</sup> Zeeshan

<sup>3</sup> Wire Cut

چاهک‌ها توسط دستگاه الیزاریدر (Bio Tek, Elx808, USA) در طول موج ۵۷۰ نانومتر خوانده شد [۲۵]. نمونه‌های مورد نظر درون یک بشر حاوی محلول شبیه-سازی بدن انسان (SBF)<sup>۱</sup> با مشخصات جدول ۲ قرار داده شدند. با قرار دادن یک الکتروود مرجع کالومل (SCE) برای تعیین ولتاژ نسبت به آن، یک کانتر الکتروود در محلول (پلاتین) و الکتروود کاری (زیرلایه) و وصل نمودن همه آنها به دستگاه پتانسیواستات مدل EG&G در دمای ۳۷ °C بعد از ۹۰ دقیقه غوطه‌وری در محدوده ۲۵۰-۲۰۰۰ mv و با سرعت روبش ۱ mv/s آزمون الکتروشیمیایی انجام شد. پس از انجام آزمون الکتروشیمیایی نمودارهای پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) برحسب چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) رسم و پارامترهای خوردگی گزارش شدند.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش  $TiO_2/MgO$  اعمال شده بر روی زیر لایه منیزیمی را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، در زوایای کمتر از ۳۳ درجه، پیک نسبتاً واضحی دیده نمی‌شود. این امر می‌تواند به دلیل تشکیل فاز آمورف در پوشش و یا ناشی از انجام آزمون اشعه ایکس grazing باشد. همان طور که مشاهده می‌شود طی فرآیند لایه‌نشانی  $TiO_2/MgO$  روی زیرلایه منیزیمی فازهای  $MgTi_2O_5$  و  $MgTiO_3$  نیز علاوه بر  $TiO_2$  و  $MgO$  تشکیل شدند. محل تشکیل این ترکیبات و فازهای میانی در فصل مشترک پوشش و زیرلایه است.

شکل ۲ (الف) تصویر FESEM مورفولوژی پوشش، در تأیید نتایج XRD که تشکیل و وجود لایه  $TiO_2/MgO$  بر روی زیرلایه منیزیمی می‌باشد را نشان می‌دهد. تصویر شکل ۲ (ب) حکایت از تشکیل لایه  $TiO_2/MgO$  دارد اما در برخی قسمت‌ها فواصلی میان دانه‌ها دیده می‌شود که این امر می‌تواند ناشی از رفتار ذاتی  $TiO_2$  باشد که در هنگام پوشش‌دهی به روش کندوپاش به صورت جزیره‌ای بر روی زیرلایه می‌نشیند. دلیل محتمل دیگری که می‌توان در نظر گرفت، تنش به‌وجود آمده در پوشش‌دهی طی فرآیند کندوپاش RF می‌باشد. همچنین از تصویر آنالیز صفحه‌ای (MAP) شکل ۲ (ج) می‌توان بیان نمود

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  $CO_2$  ۵٪ با رطوبت نسبی ۹۸٪ و دمای ۳۷ درجه سانتیگراد قرار داده شدند. پس از سه روز کشت با استفاده از میکروسکوپ فلورسانس با لنز DAPI، مورفولوژی سلول‌ها 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 گلو تار آلدهید ۲/۵٪ استفاده شد. ابتدا نمونه‌ها با بافر فسفات استریل دو مرتبه شستشو داده شدند. سپس هر نمونه درون دو میلی لیتر محلول گلو تار آلدهید به مدت ۱٫۵ ساعت قرار داده شد. پس از خروج نمونه از گلو تار آلدهید، مجدداً با بافر فسفات مورد شستشو قرار گرفت و در ادامه فرآیند آبگیری از نمونه‌ها با استفاده از محلول الکل اتانول با غلظت به ترتیب ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد انجام شد. نمونه‌ها به ترتیب در دو میلی لیتر از محلول‌های الکل به مدت پنج دقیقه قرار گرفته و در نهایت در الکل ۱۰۰٪ به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. پس از آبگیری، رطوبت سطحی نمونه‌ها در هوای محیط گرفته شد و نمونه‌ها در دمای چهار درجه سانتیگراد تا زمان آزمون نگهداری شدند [۲۸].

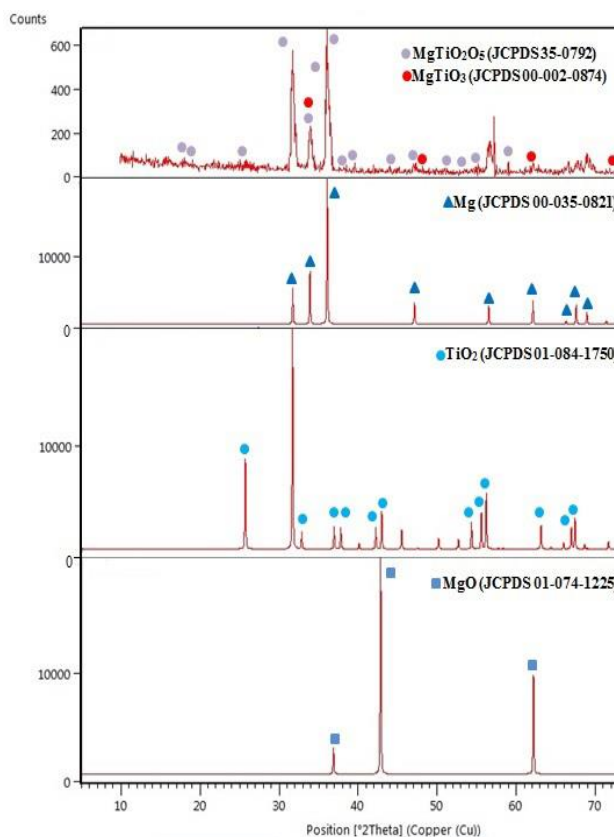
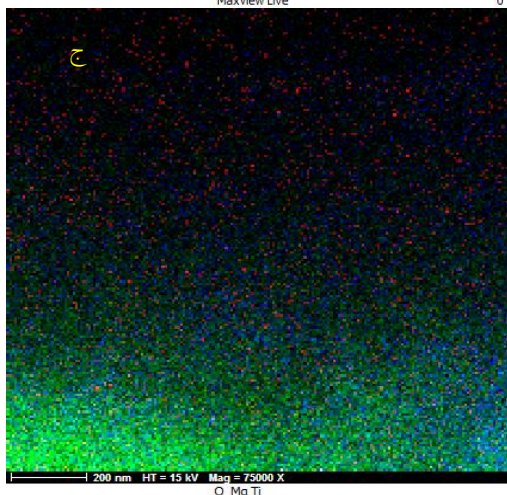
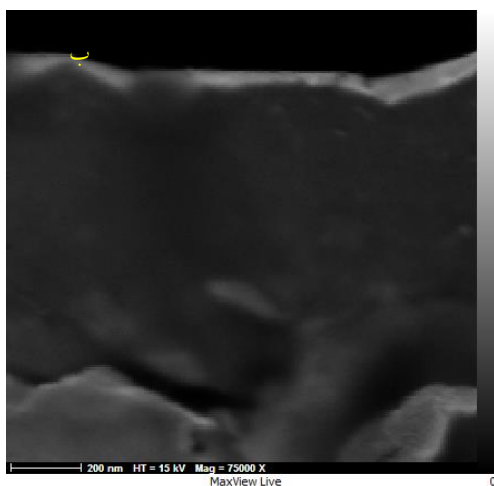
میزان تکثیر و زنده‌مانی سلولی MG67 روی سطح نمونه‌ها توسط آزمون MTT مورد ارزیابی قرار گرفت. به همین منظور ۲۰ میکرولیتر محلول MTT با غلظت پنج میلی گرم در میلی لیتر به چاهک‌های حاوی نمونه‌ها و کنترل منفی اضافه شد. پس از طی چهار ساعت زمان انکوباتور، محیط کشت تخلیه شده و ۲۰۰ میکرولیتر DMSO جایگزین گردید. ۱۰ دقیقه زمان جهت حل شدن بلورهای 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

<sup>1</sup> Simulated Body Fluid

که لایه  $TiO_2/MgO$  به صورت نسبتاً یکنواخت و متراکم بر روی زیرلایه تشکیل شده است.

جدول ۲. مشخصات محلول SBF مورد استفاده و مقایسه آن با پلاسمای خون انسان

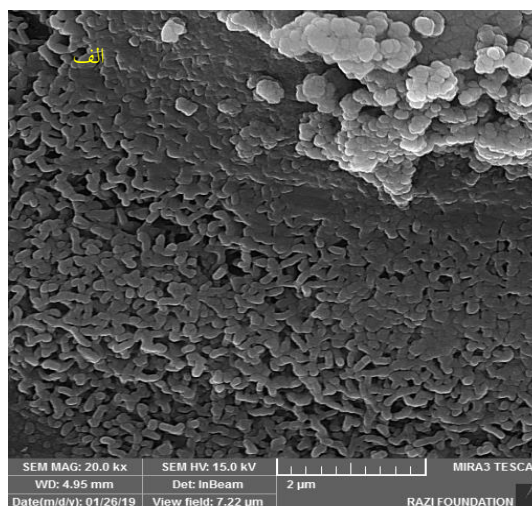
Ion	$Cl^-$	$HCO_3^-$	$Mg^{2+}$	$K^+$	$HPO_4^{2-}$	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$SO_4^{2-}$
SBF	۱۴۷٫۸	۴٫۲	۱٫۵	۵	۱	۲٫۵	۱۴۲	۰٫۵
پلاسمای خون انسان	۱۰۳	۲۷	۱٫۵	۵	۱	۲٫۵	۱۴۲	۰٫۵



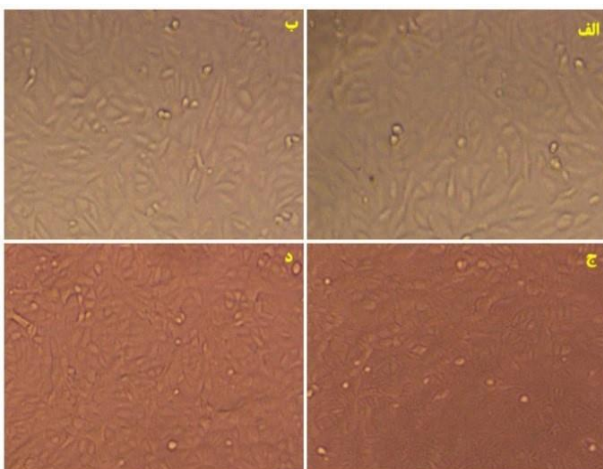
شکل ۱. الگوی XRD نمونه پوشش داده شده

شکل ۲. (الف) تصویر FESEM از مورفولوژی پوشش، (ب) تصویر FESEM از سطح مقطع، (ج) آنالیز MAP از سطح مقطع

شکل ۳ چسبندگی و گستردگی سلول‌های MG67 روی نمونه‌ها بعد از یک و هشت روز کشت را نشان می‌دهد. همانگونه که از تصاویر مشخص است سلول‌ها به خوبی بر روی سطح هر دو نمونه گسترش یافتند و سلول‌ها از طریق ترشحات ریزسلولی مثل فلویدیا به یکدیگر و به ماده زمینه چسبیده‌اند، با این تفاوت که درصد تکثیر و چسبندگی سلول‌ها بر روی سطح

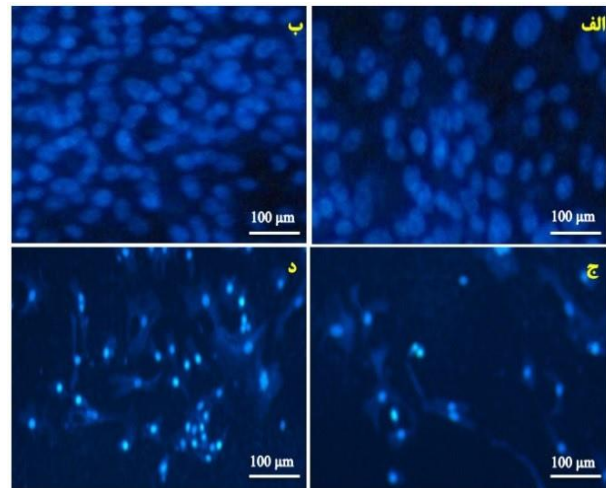


پس از هشت روز از قرارگیری سلول‌ها بر سطح نمونه‌ها، علاوه بر آن که پوشش  $TiO_2/MgO$  اثر منفی بر رشد سلول‌ها نداشته است تراکم سلول‌ها بر روی سطح نمونه پوشش داده شده به مراتب بیشتر از نمونه بدون پوشش می‌باشد. با توجه به کیفی بودن آزمایش حداقل نتیجه قطعی این می‌باشد که پوشش  $TiO_2/MgO$  نه تنها مانعی برای تکثیر سلولی و پهن شدن آن‌ها ایجاد نکرده است بلکه تا اندازه قابل ملاحظه‌ای نسبت به نمونه بدون پوشش، وضعیت بهتری به دست آمده است. نتایج پژوهش لی و همکاران نیز حاکی از افزایش زیست‌سازگاری آلیاژ منیزیم با اعمال پوشش سرامیکی می‌باشد [۲۴]. در صورت استفاده از این پوشش در مهندسی بافت می‌توان انتظار داشت که محیط خارج سلول، ترکیب شیمیایی بسیار نزدیک به استخوان را دارا می‌باشد. مولکول‌های بیولوژیکی مانند پروتئین‌های محلول، امکان برقراری اتصال شیمیایی با یون‌های کلسیم و منیزیم را ایجاد کرده و واکنش‌های منجر به ساخته شدن بافت جدید در بدن با سازوکارهای سیستماتیک و موضعی، تشویق می‌گردند. باید به این نکته نیز اشاره نمود که حضور فاز  $\beta-TCP$  حتی در ترکیبات استوکیومتری دارای منیزیم از دیدگاه مهندسی بافت قابل قبول و حتی مطلوب نیز می‌باشد. زیرا این ترکیب به جذب بیومواد پایه کلسیم فسفاتی کمک می‌نماید. فاز  $\beta-TCP$  ترکیبی از کلسیم و فسفر است که برای تقویت استخوان‌ها در بدن استفاده می‌شود.



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ اینورت سلول‌های زنده، (الف) نمونه بدون پوشش بعد از یک روز، (ب) نمونه پوشش‌دهی شده با

نمونه پوشش داده شده با  $TiO_2/MgO$  بسیار بیشتر از تکثیر و چسبندگی سلول‌ها در نمونه بدون پوشش می‌باشد. از آنجا که یک روز زمان نسبتاً کمی برای تکثیر سلولی است، این مقدار بیشتر نشان‌دهنده میزان چسبندگی تا رشد سلولی می‌باشد. در ضمن سلول‌ها روی نمونه پوشش داده شده، گسترده‌تر شده و دارای زوایدی شبیه به پاهای کاذب می‌باشند. همانگونه که در شکل دیده می‌شود اندازه سلولی در سلول‌های رشد یافته بر روی نمونه پوشش داده شده بیش از نمونه بدون پوشش است، بگونه‌ای که روی نمونه بدون پوشش سلول‌ها اغلب به شکل گرد و مدور دیده می‌شوند.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ فلورسانس نمونه‌های کشت داده شده، (الف) نمونه بدون پوشش بعد از یک روز، (ب) نمونه پوشش‌دهی شده با  $TiO_2/MgO$  بعد از یک روز، (ج) نمونه بدون پوشش بعد از هشت روز، (د) نمونه پوشش‌دهی شده با  $TiO_2/MgO$  بعد از هشت روز

شکل ۴ بررسی تعداد سلول‌های زنده و مرده در نمونه‌ی پوشش داده شده با  $TiO_2/MgO$  در مقایسه با نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد که اعمال پوشش سبب افزایش تعداد سلول‌های زنده شده است. شکل‌های ۴ (الف) و (ب) تراکم سلول‌های موجود بر سطح نمونه پس از یک روز را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است پس از یک روز تراکم سلول‌های موجود بر روی نمونه پوشش داده شده بیشتر از نمونه بدون پوشش می‌باشد. همچنین مقایسه شکل‌های ۴ (ج) و (د) نشان می‌دهد که

<sup>1</sup> Tri- Calcium Phosphate ( $Ca_3(PO_4)_2$ )

شکل ۵. منحنی پلاریزاسیون نمونه ها در محلول SBF در دمای

۳۷ °C

بنابراین پوشش  $TiO_2/MgO$  از لحاظ ترمودینامیکی در معرض خوردگی کمتری نسبت به زیرلایه قرار دارد و به صورت کاتدی از زیرلایه محافظت می‌کند. نتایج گپی و همکاران نیز تأییدکننده‌ی این موضوع می‌باشد [۲۴]. در این شرایط، در زوج پوشش-زیرلایه که در محل حفرات راه‌باز و یا در صورت آسیب دیدن و جدا شدن موضعی پوشش تشکیل می‌شود، پوشش  $TiO_2/MgO$  نقش کاتد و زیرلایه نقش آند را بازی می‌کند. زیرلایه در پوشش‌های کاتدی به شدت نسبت به وجود حفرات راه‌باز و آسیب‌دیدگی موضعی پوشش آسیب‌پذیر است، زیرا در این حفرات سطح کمی از زیرلایه (آند) باید الکترون مورد نیاز برای واکنش کاتدی بر روی سطح وسیع پوشش مجاور (کاتد) را تأمین کند، که این امر خوردگی شدید زیرلایه را به همراه دارد. مقاومت بالای پلاریزاسیون پوشش  $TiO_2/MgO$  به لایه رویین اکسید که روی سطح آن وجود دارد، نسبت داده می‌شود. این لایه رویین (غیرفعال) بدون عیب بوده و به علت ضخامت بسیار کم، تنش پسماند ناچیزی دارد. بنابراین این لایه رویین (غیرفعال) می‌تواند مقاومت خوردگی بالای پوشش  $TiO_2/MgO$  در محیط-های خورنده را فراهم آورد. وجود این لایه رویین سبب می‌شود تا پوشش  $TiO_2/MgO$  به صورت یک سد فیزیکی عمل کرده و به‌طور موثری از نفوذ محلول خورنده به زیرلایه جلوگیری کند [۲۹]. با این وجود هرگز امکان حفاظت ۱۰۰٪ برای پوشش‌ها وجود نداشته و همواره مقداری از محلول خورنده از طریق عیوب موجود در پوشش به زیرلایه نفوذ پیدا می‌کند. در این ارتباط حفرات راه‌باز، یکی از عیوب متداول در پوشش‌ها هستند که محلول خورنده می‌تواند از طریق آنها به زیرلایه PVD دسترسی پیدا کند. در انتها نتایج حاصل از آزمایش خوردگی نشان می‌دهد که آلیاژ AZ91D پوشش داده شده با  $TiO_2/MgO$  با توجه به مقاومت به خوردگی و خواص عالی، می‌تواند به صورت پوشش بر روی کاشتنی‌های پزشکی مورد استفاده قرار بگیرد [۲۳ و ۲۹].

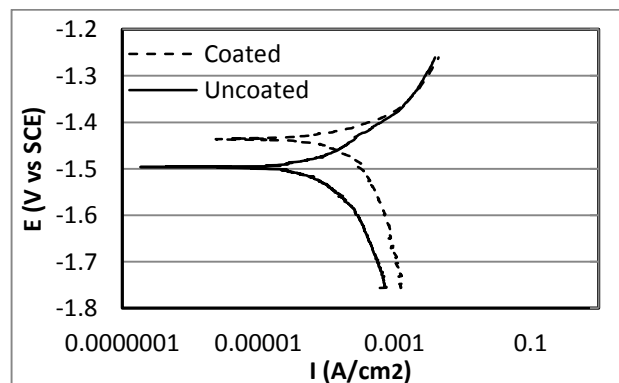
#### ۴- نتیجه گیری

$TiO_2/MgO$  بعد از یک روز، (ج) نمونه بدون پوشش بعد از هشت روز، (د) نمونه پوشش‌دهی شده با  $TiO_2/MgO$  بعد از هشت روز منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه پوشش داده شده با  $TiO_2/MgO$  و نمونه بدون پوشش در محلول SBF در شکل ۵ نشان داده شده است. منحنی خوردگی نمونه پوشش داده شده مقداری به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر نزدیک‌تر شده است که در نتیجه، چگالی جریان خوردگی در مقادیر کمتری قرار گرفته است. چگالی جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده نیز نسبت به نمونه بدون پوشش از  $6.351 \times 10^{-5} \mu A/cm^2$  به  $4.765 \times 10^{-3} \mu A/cm^2$  کاهش یافته است. نتیجه ذکر شده بیانگر افزایش مقاومت به خوردگی کاشتنی در اثر اعمال پوشش  $TiO_2/MgO$  می‌باشد که این افزایش مقاومت، شرایطی را برای کاهش آزاد شدن یون‌های فلزی مضر از زیرلایه فراهم می‌کند. البته باید توجه داشت که پتانسیل خوردگی پس از پوشش‌دهی سطح با  $TiO_2/MgO$  مثبت‌تر شده به‌گونه‌ای که از  $-1.532 V$  برای نمونه بدون پوشش، به  $-1.436 V$  برای نمونه با پوشش تغییر یافته است (جدول ۳).

جدول ۳. پارامترهای الکتروشیمیایی بدست آمده از منحنی‌های

پلاریزاسیون

نمونه	سرعت خوردگی CR (mm/y)	چگالی جریان خوردگی $I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	پتانسیل جریانی خوردگی $E_{corr}$ (V)
نمونه بدون پوشش	۰/۳۴۸	$4.765 \times 10^{-3}$	-۱/۵۳۲
نمونه پوشش داده شده	۰/۱۳۷	$5.604 \times 10^{-5}$	-۱/۴۹۱



- Surface and Coatings Technology*", Vol. 205, (2010), 2281-2286. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.006>
- Elsentriecy, H.H., Azumi, K., "Electroless Ni-P deposition on AZ91 D magnesium alloy prepared by molybdate chemical conversion coatings", *Electrochemical Society*, Vol. 156, (2009), 70-77. <https://doi.org/10.1149/1.3040243>
  - Zhang, W.X., Jiang, Z.H., Li, G.Y., Jiang, Q., Lian, J.S., "Electroless Ni-Sn-P coating on AZ91D magnesium alloy and its corrosion resistance", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, (2008), 2570-2576. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.09.023>
  - Gu, C., Lian, J., He, J., Jiang, Z., Jiang, Q., "High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, (2006), 5413-5418. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.001>
  - Ambat, R., Zhou, W., "Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: Effect of substrate microstructure and plating parameters", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 179, (2004), 124-134. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00866-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00866-1)
  - Huang, C.A., Wang, T.H., Weirich, T., Neubert, V., "A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, (2008), 7235-7241. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.074>
  - Li, G.Y., Lian, J.S., Niu, L.Y., Jiang, Z.H., Jiang, Q., "Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy", *Surface and Coatings Technology*", Vol. 201, (2006), 1814-1820. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.03.006>
  - Kelly, P.J., Arnell, R.D., "Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications", *Vacuum*, Vol. 56, (2000), 159-172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X)
  - Zhao, Q., Guo, X., Dang, X., Hao, J., Lai, J., Wang, K., "Preparation and properties of composite MAO/ECD coatings on magnesium alloy", *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces*, Vol. 102, (2013), 321-326. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.040>
  - 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", *Biomedical Materials Research*, Vol. 50, (2000), 536-545. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(20000615\)50:4<536::AID-JBM9>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(20000615)50:4<536::AID-JBM9>3.0.CO;2-U)
  - Ding, S.J., "Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multilayered hydroxyapatite/titanium composite coatings", *Biomaterials*, Vol. 24, (2003), 4233-4238. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00315-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00315-6)
  - Lundin, D., Sarakinos, K., "An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering", *Materials Research*, Vol. 27, (2012), 780-792. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.8>
  - Petrogalli, C., Montesano, L., Gelfi, M., La Vecchia, G.M., Solazzi, L., "Tribological and corrosion behavior of CrN coatings: Roles of substrate and deposition defects", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 258, (2014), 878-885. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.063>
  - Firouzabadi, S.S., Dehghani, K., Naderi, M., Mahboubi, F., "Numerical investigation of sputtering power effect on nano-tribological properties of tantalum-nitride film using molecular dynamics simulation", *Applied Surface Science*, Vol. 367, (2016), 197-204. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.075>
  - Gago, R., Vinnichenko, M., Hübner, R., Redondo Cubero, A., "Bonding structure and morphology of chromium oxide films grown by pulsed-DC reactive magnetron sputter deposition", *Alloys and Compounds*, Vol. 672, (2016), 529-535. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.194>
  - Gao, H., Li, Y., Li, C., Ma, F., Song, Z., Xu, K., "Tuning the electronic properties in TaNx/Ag nanocomposite thin films", *RSC Advances*, Vol. 6, (2016), 30998-31004. <https://doi.org/10.1039/C6RA02998A>
  - Srinatha, N., No, Y.S., Kamble, V.B., Chakravarty, S., Suriyamurthy, N., Angadi, B., Umarji, A.M., Choi, W.K., "Effect of RF power on the structural optical and gas sensing properties of
- نتایج حاصل نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز پوشش  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$  با استفاده از روش کندوپاش مغناطیسی بر روی آلیاژ AZ91D می‌باشد.
  - پتانسیل خوردگی پس از پوشش‌دهی سطح با  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$  مثبت‌تر شده به گونه‌ای که از  $1.532 \text{ V}$  - برای نمونه بدون پوشش، به  $1.436 \text{ V}$  - برای نمونه پوشش تغییر یافته است و دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده نیز نسبت به نمونه بدون پوشش از  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  - به  $1.351 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  - کاهش یافته است.
  - با توجه به خواص زیست‌سازگاری مناسب منیزیم برای استخوان، با اعمال پوشش  $\text{TiO}_2/\text{MgO}$  امکان بهبود کارایی کاشت‌های ارتوپدی در بدن توسط این روش پیشنهاد می‌شود.
  - نتایج آزمون برون‌تنی نشان داد که سلول‌ها بر روی سطح نمونه پوشش‌دهی شده بعد از هشت روز بطور عالی پهن شده‌اند. بنابراین، بهبود زیست‌سازگاری، چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌های استخوانی روی سطح نمونه پوشش‌دهی شده نشان داد که آلیاژ منیزیم با این ترکیب پوشش می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربرد کاشتنی‌های استخوانی باشد.
  - نتایج حاصل از آنالیز XRD بعد از پوشش‌دهی نشان داد که علاوه بر فازهای اصلی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{MgO}$  در ساختار پوشش، ترکیبات  $\text{MgTiO}_3$ ،  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  و نیز در فصل- مشترک پوشش و زیرلایه تشکیل شدند.
- ### ۵- سپاسگزاری
- تأمین مالی این مقاله از محل اعتبارات پژوهشی پژوهشگاه مواد و انرژی به شماره ۳۰۰۶۸۰ انجام شده است.
- ### مراجع
- Zhao, M., Liu, M., Song, G., Atrens, A., "Influence of the  $\beta$ -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91", *Corrosion Science*, Vol. 50, (2008), 1939-1953. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.010>
  - Cerri, E., Leo, P., Marco P., "Hot compression behavior of the AZ91 magnesium alloy produced by high pressure die casting", *Materials Processing Technology*, Vol. 189, (2007), 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.010>
  - Iranipour, N., Azari Khosroshahi, R., Parvini Ahmadi, N., "Study on the electroless Ni-P deposition on WE43 magnesium alloy",



- applications", *RSC Advances*, Vol. 5, (2015), 27402-27411. <https://doi.org/10.1039/C5RA03432A>
25. Lee, H.P., Lin, D.J., Yeh, M.L., "Phenolic modified ceramic coating on biodegradable Mg alloy: The improved corrosion resistance and osteoblast-like cell activity", *Materials*, Vol. 10, (2017), 696-710. <https://doi.org/10.3390/ma10070696>
26. Zeeshan, U.R., Uzair, M., Lim, H.T., Koo, B.H., "Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO<sub>2</sub> nanoparticles-based ceramic coatings on AZ91 Mg alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 17, (2017), 284-294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.301>
27. "Standard guide for preparation of metal surfaces for adhesive bonding", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, D2651-01, (2001).
28. Freshney, R.I., *Culture of animal cells: A manual of basic technique*, John Wiley & Sons Inc., (2005).
29. Alishahi, M., Mahboubi, F., Mousavi, S.M., "Corrosion behavior of magnetron sputtered tantalum coating", *New Process in Material Engineering*, Vol. 12, (2018), 139-151.
- RF-sputtered Al doped ZnO thin films", *RSC Advances*, Vol. 6, (2016), 9779-9788. <https://doi.org/10.1039/C5RA22795J>
20. Zheng, D., Xiong, J., Guo, P., Wang, S., Gu, H., "AlN-based film buck acoustic resonator operated in shear mode for detection of carcinoembryonic antigens", *RSC Advances*, Vol. 6, (2016), 4908-4913. <https://doi.org/10.1039/C5RA21900K>
21. Maurya, D.K., Sardarinejad, A., Alameh, K., "Recent developments in RF magnetron sputtered thin films for pH sensing applications an overview", *Coatings*, Vol. 4, (2014), 756-771. <https://doi.org/10.3390/coatings4040756>
22. Surmenev, R.A., "A review of plasmaassisted methods for calcium phosphatebased coatings fabrication", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, (2012), 2035-2056. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.002>
23. 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, (2010), 1661-1684. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>
24. Gopi, D., Murugan, N., Ramya, S., Shinyjoy, E., Kavitha, L., "Ball flower like manganese, strontium substituted hydroxyapatite/cerium oxide dual coatings on AZ91 Mg alloy with improved bioactive and corrosion resistance properties for implant