

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

طراحی ترکیب شیمیایی یک نوع پوشش از آلیاژ چند جزئی بر پایه زیرکونیوم با ساختار شیشه‌ای بر روی زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به روش مگنترون اسپاترینگ

حسین شفیعی^۱، امیر سیف‌الدینی^{۱*}، سعید حسنی^۱، علی عبیدادی^۲

مقاله پژوهشی

۱- دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

۲- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان.

seifoddini@yazd.ac.ir*

چکیده

اعمال پوشش‌هایی با ساختار آمورف بر روی ابزارها و تجهیزات پزشکی می‌تواند باعث بهبود رفتار زیست سازگاری آنها گردد. یکی از این پوشش‌ها، پوشش‌های لایه نازک شیشه فلزی پایه زیرکونیوم می‌باشد. هدف از انجام این پژوهش طراحی یک آلیاژ جدید هفت جزئی با ساختار شیشه‌ای بر پایه زیرکونیوم و اعمال آن بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ (مورد استفاده برای ابزارهای جراحی) می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد عناصری همچون مس و نقره و حتی آلومینیوم در این ساختار شیشه‌ای باعث ایجاد خاصیت آنتی باکتریال، کروم باعث افزایش مقاومت به خوردگی و سیلیسیم و بور باعث افزایش تمایل به آمورف شدن ساختار می‌گردند. پس از بررسی‌های ترمودینامیکی در زمینه پیش‌بینی امکان آمورف شدن ساختار و کاهش احتمال تشکیل هرگونه فاز کریستالی در پوشش ایجاد شده و محاسبه فاکتور عدم تطابق، ابتدا آلیاژی با ترکیب شیمیایی $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ طراحی شد. در مرحله بعد عناصر موردنظر با نسبت استوکیومتری لازم، توزین و سپس با استفاده از یک آسیاب گلوله‌ای با همدیگر مخلوط شدند. سپس با استفاده از دستگاه تف جوشی به کمک قوس پلاسما، SPS، تارگتی با ترکیب شیمیایی موردنظر تولید شد. در ادامه با بکارگیری تارگت تولید شده در دستگاه پوشش دهی نوع کندو پاش (مگنترون اسپاترینگ)، لایه‌های نازکی از آلیاژ مذکور با دو ضخامت مختلف بر روی زیر لایه فولاد ۳۱۶ ایجاد شدند. بررسی‌های انجام شده حاکی از موفقیت‌آمیز بودن آلیاژ طراحی شده در حصول به یک ساختار کاملاً آمورف می‌باشد. علاوه بر عدم وجود ساختار کریستالی، یکنواختی پوشش، همگن بودن ترکیب شیمیایی در نقاط مختلف، پیوستگی بسیار خوب با زیر لایه از دیگر ویژگی‌های پوشش تولید شده می‌باشد. لذا می‌توان گفت اعمال آن بر روی ابزارهای فولادی یو پزشکی می‌تواند باعث افزایش رفتار زیست سازگاری آنها گردد.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۰۳

پذیرش: ۱۴۰۳/۰۶/۱۰

کلید واژگان:

لایه نازک شیشه‌های فلزی

فولاد زنگ نزن ۳۱۶

ساختار آمورف

Designing the Chemical Composition of a Coating of a Multi-Component Zr-Based Alloy with a Glass Structure on a 316 Stainless Steel Substrate by Magnetron Sputtering Method

Hossein Shafyei¹, Amir Seifoddini^{1*}, Saeed Hasani¹, Ali Obeydavi²

1- Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University.

2- Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology.

* seifoddini@yazd.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi: 10.71753/ma.2024.1127077

Keywords:

Thin Film Metallic Glass

Stainless Steel 316

Amorphous Structure

Abstract

Applying coatings with amorphous structure on medical tools can improve their biocompatibility behavior. One of these coatings is Zr-based thin film metal glass coatings. The purpose of this research is to design a novel seven-component alloy with a Zr-based glass structure and apply it to 316 stainless steel (used for surgical instruments). Studies show that elements such as copper, silver and even aluminum in this glass structure create antibacterial properties, Cr increases corrosion resistance, and silica and boron increase the tendency of the structure to become amorphous. After thermodynamic investigations in predicting the possibility of amorphous structure and reducing the possibility of forming any crystalline phase in the coating and calculation of the misfit factor, first an alloy with the chemical composition of $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ was designed. The elements were weighed with the required stoichiometric ratio, and then they were mixed using a mechanical ball mill. Then, using SPS, Spark Plasma Sintering system, a target with the desired chemical composition was produced. Next, by using the target produced in a Magnetron Sputtering coating machine, thin layers of the alloy with two different thicknesses were applied on the 316 steel substrate. The investigations carried out indicate the success in obtaining a completely amorphous structure. In addition to the absence of any crystalline structure, the uniformity of the coating, the homogeneity of the chemical composition, a very good connection with the substrate are other characteristics of the produced coating. Therefore, it can be said that its application on biomedical steel tools can increase their biocompatibility behavior.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Hossein Shafyei, Amir Seifoddini, Saeed Hasani, Ali Obeydavi, Designing the Chemical Composition of a Coating of a Multi-component Zr-Based Alloy with a Glass Structure on a 316 Stainless Steel Substrate by Magnetron Sputtering Method, New Process in Material Engineering, 2024, 18(4), 71-84.

۱- مقدمه

در میان آلیاژهای شیشه فلزی، آلیاژهای شیشه فلزی پایه زیرکونیوم، به دلیل خواص منحصربه‌فرد خود، بخصوص هنگامی که برای کاربردهای بیوپزشکی مورد استفاده قرار گیرند، توجه بیشتری از محققین را به خود جلب کرده است. هنگامی که این آلیاژها به صورت یک لایه نازک و با ساختار شیشه‌ای بر روی ابزارهای جراحی از جمله ابزارهای ساخته شده از فولادهای زنگ نزن ۳۱۶ اعمال می‌شوند، می‌توانند باعث افزایش خواص زیست سازگاری، افزایش مقاومت به خوردگی و حتی ایجاد خاصیت آنتی باکتریال گردند. این ابزارها، هنگامی که در تماس با باکتری‌ها قرار می‌گیرند به شدت آلوده می‌شوند [۱]. لذا ایجاد پوشش‌هایی با خاصیت ضد میکروبی و یا پوشش‌هایی با خاصیت عدم چسبندگی باکتری بر روی سطوح آنها از جمله موضوعات مهم و مطرح در دنیا می‌باشد. مطالعات نشان می‌دهد یکی از جدیدترین پوشش‌های مطرح در این زمینه، پوشش‌های پایه زیرکونیوم و با ساختار شیشه‌ای می‌باشند. وجود عناصری همچون مس، نقره و یا حتی آلومینیوم در این پوشش‌ها باعث ایجاد خاصیت ضد میکروبی در آنها شده، علاوه بر این به دلیل وجود ساختار شیشه‌ای و برخورداری از صافی سطح بالا، امکان چسبیدن باکتری‌های و تشکیل بیو فیلم‌ها بر روی آنها کمتر است. لازم به ذکر است که مس و نقره [۶-۲] بعنوان دو عنصر آنتی باکتریال از سال‌های بسیار قدیم تاکنون مورد استفاده قرار می‌گرفته است. به همین دلیل در آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا عنصر مس به عنوان اولین ماده جامد ضد میکروبی ثبت شده است. در مورد مکانیزم تخریب باکتری‌ها توسط این دو عنصر باید گفت یون‌های این دو عنصر با نشست بر روی غشای سلول، به راحتی وارد سلول می‌شوند و عملکرد آن را مختل می‌سازند. در نتیجه باکتری، بر اثر عدم تغذیه، از بین می‌رود [۷-۶].

پارامتر دیگری که می‌تواند بر رفتار آنتی باکتریال سطح یک ابزار جراحی و یا به عبارتی میزان چسبیدن باکتری‌ها به این ابزارها تأثیرگذار باشد، میزان ناهمواری‌های سطحی آنها می‌باشد. لذا اعمال پوشش‌های لایه نازک شیشه فلز با

بهره‌مندی از صافی سطح بسیار خوب، به علت آمورف بودن ساختار و برخورداری از ساختاری بدون مرز دانه، می‌تواند این هدف را تأمین کند [۸-۱۳]. در مورد رابطه بین میزان زبری سطوح مختلف با میزان چسبندگی سلول‌های سرطانی تاکنون مطالعات وسیع و گسترده‌ای انجام شده است [۸، ۱۳-۱۷]. مطالعات نشان می‌دهد اعمال لایه نازک شیشه فلز $Zr-Cu-Al$ [۱۸] و یا اعمال پوشش آمورف $Zr-Cu-Al-Ag$ [۱۹] بر روی زیر لایه فولاد ۳۰۴ [۱۹] و یا اعمال دو پوشش لایه نازک پایه زیرکونیوم با ترکیب‌های $Zr_{46}Ti_{40}Ag_{14}$ و $Zr_{46}Ti_{43}Al_{11}$ [۲۰] باعث کاهش چسبندگی دو باکتری متداول بیمارستانی و مقاوم در برابر پنی سیلین، اشرشیا کلی و استافیلوکوک اورئوس به پوشش گردیده و یا رشد، تکثیر و حرکت آنها را با مشکل روبرو کرده است. در تمامی این پژوهش علت را صافی سطح پوشش به دلیل آمورف بودن ساختار گزارش کرده‌اند.

همچنین رفتار خوردگی این پوشش‌ها در محیط‌های مختلف توسط گروه وسیعی از محققان مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج تمامی این بررسی‌های حاکی از افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌های آمورف نسبت به زیر لایه‌های مختلف بدون پوشش می‌باشد [۲۶-۲۱] برای مثال: بررسی رفتار خوردگی آلیاژ شیشه‌ای پایه زیرکونیوم $Zr-Cu-Ni$ [۲۱]، لایه نازک پایه زیرکونیوم $Zr-Cu-Ni$ [۲۱]، لایه نازک شیشه فلز $Zr-Ti-B-Si$ با درصدهای مختلف سیلیسیم [۲۳]، آلیاژ $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ [۲۴-۲۵] حاکی از آن است که اعمال پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی نسبت به زیر لایه گردیده است. همچنین گزارش شده افزایش ضخامت پوشش، باعث کاهش دانسیته جریان خوردگی می‌گردد [۲۵].

یکی دیگر از ویژگی‌های پوشش‌های لایه نازک شیشه فلز به دلیل بهره‌مندی از ساختار آمورف افزایش خاصیت آب‌گریزی آنهاست. آب دوست بودن یا آب‌گریز بودن یک سطح نیز می‌تواند شاخصی برای میزان مقاومت یک سطح در مقابل خوردگی باشد. مطالعات نشان می‌دهد پوشش‌های

نوع عنصر	اندازه (میکرون)	میزان خلوص	شرکت تولیدکننده
Zr	۲۵	۹۹۵	کوه جنوبی
Cu	۱۲	۹۹۵	مرک آلمان
Al	۱۵	۹۹۵	مرک آلمان
Ag	۱۰	۹۹۵	مرک آلمان
Cr	-۶۳	۹۹۵	کوه جنوبی
Si	-۱۰	۹۹۵	مرک آلمان
B	-۲	۹۹۵	مرک آلمان
اسید استناریک	-	۹۷۵	مرک آلمان

همچنین ترکیب شیمیایی فولاد ۳۱۶ مورد استفاده در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۲): ترکیب شیمیایی فولاد ۳۱۶ مورد استفاده (برحسب درصد

وزنی).

C	۰/۰۲۳
Ni	۱۱/۲۸۰
Cr	۱۷/۰۲۴
Mo	۲/۲۳۱
Mn	۱/۱۹۱
Si	۰/۵۸۲
N	۰/۰۴۵
P	۰/۰۲۸
S	۰/۰۰۶
Fe	بقیه

۲-۲- انجام آزمایشات

- توزین پودر مواد و انجام آلیاژ سازی مکانیکی

ابتدا پودر مواد اولیه مورد نیاز به نسبت استوکیومتری لازم توسط یک ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن شده و سپس بعد از افزودن نیم گرم اسید استناریک به آنها توسط دستگاه آسیاب گلوله‌ای مدل PM100 ساخت شرکت Rctsch تحت عملیات همگن سازی قرار گرفت. عملیات همگن سازی تحت اتمسفر آرگون، با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱، به مدت ۳ ساعت و با سرعت چرخش ۲۰۰ rpm انجام شد. مقدار پودرهای مصرفی برای تولید آلیاژ $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول (۳): مقدار پودر های مصرفی اولیه جهت تهیه تارگت.

عنصر	Zr	Cu	Al	Ag	Cr	Si	B
درصد اتمی	۳۰	۲۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
درصد وزنی	۴۳/۷	۲۰/۳	۴/۳	۱۷/۲	۸/۳	۴/۵	۱/۷

آمورف پایه زیرکونیوم به علت دارا بودن خاصیت آب گریزی بالا (و یا به عبارتی کاهش زاویه تماس) مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به زیر لایه از خود نشان می‌دهند [۳۱-۲۷].

یکی دیگر از ویژگی‌های پوشش‌های پایه زیرکونیوم با ساختار آمورف پایین بودن مقدار انرژی آزاد سطحی آنهاست که باعث افزایش مقاومت به خوردگی این پوشش‌ها می‌گردد. نتایج جمع‌بندی شده در مورد طیف وسیعی از پوشش‌های شیشه فلزی نشان می‌دهد اصولاً هر چه یک پوشش انرژی سطحی کمتری داشته باشد، دارای زاویه تماس کمتر بوده و در نتیجه از مقاومت خوردگی بالاتری برخوردار است [۲۰ و ۳۲]. لذا به نظر می‌رسد اعمال لایه نازک شیشه فلز طراحی شده پایه زیرکونیوم با ترکیب شیمیایی $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ به علت برخورداری از یک ساختار آمورف، صافی سطح بالا و پیوستگی خوب با زیر لایه و وجود عناصری همچون مس، نقره آلومینیوم و کروم در آن، می‌تواند علاوه بر بهره‌مندی از خاصیت آنتی باکتریال، باعث افزایش آب گریزی، کاهش زاویه تماس و در نتیجه افزایش مقاومت به خوردگی زیر لایه فولادی گردیده و نهایتاً باعث بهبود رفتار زیست سازگاری این ابزارها در محیط‌های بیمارستانی خواهد شد.

۲- مواد و روش انجام پژوهش

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش، برای تهیه آلیاژ و ساخت تارگت لایه نشانی کندوپاش از پودر عناصر فلزی و شبه فلزی با درصد خلوص بالا استفاده شد. این مواد شامل پودرهای زیرکونیوم، سیلیسیم، آلومینیوم، کروم، بور، مس و نقره می‌باشند. همچنین گاز آرگون، اسید استناریک، فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و ویفر سلیکونی (به عنوان زیر لایه) و مواد اولیه لازم برای متالوگرافی نیز مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات پودرهای مورد استفاده در تهیه تارگت اولیه در جدول (۱) داده شده است.

جدول (۱): مشخصات پودر های مورد استفاده در تهیه تارگت .

- لایه نشانی به روش کندوپاش (مگترون اسپاترینگ)

برای تهیه لایه‌های نازک شیشه فلزی از دستگاه کندوپاش با جریان DC، مدل DST3-A استفاده شد. این دستگاه ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار ایران می‌باشد. لازم به ذکر است که عملیات پوشش‌دهی علاوه بر اینکه بر روی نمونه‌هایی از فولاد زنگ نزن ۳۱۶ انجام شد، بر روی تعداد نمونه از نوع ویفر سیلیکونی به ابعاد 1×1 سانتی‌متر نیز انجام شد. در جدول (۵) نیز پارامترهای انتخاب شده در حین فرایند پوشش دهی ارائه شده است.

جدول (۵): پارامترهای پوشش دهی دستگاه کندوپاش.

پارامتر	ضخامت یک میکرون	ضخامت نیم میکرون
فشار خلأ اولیه (تور)	10^{-4}	10^{-4}
فشار خلأ حین پوشش دهی (تور)	$9/8 \times 10^{-3}$	$6/35 \times 10^{-3}$
توان (وات)	۱۰۴	۳۶/۱
ولتاژ (ولت)	۳۴۷	۳۶۱
جریان (آمپر)	۰/۳	۰/۱
فاصله تارگت تا زیر لایه (سانتی‌متر)	۱۲	۱۲
دمای زیر لایه	دمای محیط	دمای محیط
سرعت چرخش زیر لایه (rpm)	۱۰	۱۰
زمان پوشش دهی (دقیقه)	۶۰	۶۰
شار گاز آرگون (cm^3/min)	۱۰	۱۰

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی امکان آمورف شدن ساختار بر اساس

محاسبات ترمودینامیکی

نوع عناصر آلیاژی انتخاب شده در این پژوهش بایستی به گونه‌ای باشد که بتواند تا حدی دستیابی به یک پوشش با ساختار آمورف را تضمین نماید. لذا در ابتدا موضوع امکان آمورف شدن ساختار پوشش بر اساس محاسبات ترمودینامیکی و همچنین اصول و راهکارهای معرفی شده توسط سایر محققین بخصوص اصول سه گانه معرفی شده توسط اینو^۴، پرداخته خواهد شد. در این رابطه، چند جزئی بودن سیستم آلیاژی انتخاب شده، بالا بودن میزان اختلاف

-تهیه تارگت‌های موردنیاز برای کندوپاش با

استفاده از دستگاه تف جوشی قوس پلاسما

پس از مخلوط کردن پودرها توسط یک آسیاب گلوله‌ای، برای تهیه تارگت‌های موردنیاز برای کندوپاش، از فرآیند تف جوشی به کمک قوس پلاسما (SPS)^۱ استفاده شد. پارامترهای انتخابی برای انجام آزمایشات در جدول (۴) آورده شده است. برای تهیه تارگت لایه نشانی، نیز از قالب‌های گرافیتی با قطر $50/8$ میلی‌متر استفاده شد.

جدول (۴): شرایط انجام فرایند SPS.

خلا (تور)	۰/۰۱
پالس (خاموش و روشن) (میلی ثانیه)	۶۰-۲۴۰
ولتاژ (ولت)	۲/۵
جریان (آمپر)	۱۱۰۰
زمان (دقیقه)	۱۰
فشار (مگاپاسکال)	۴۰
دما (سانتی‌گراد)	۸۵۰

- بررسی ساختاری تارگت تولید شده

برای انجام مطالعات ساختاری تارگت تولید شده، پوشش‌های ایجاد شده، از دستگاه‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ و نشر میدانی^۳ استفاده شد. برای تعیین فازهای موجود در تارگت از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل Philips XPER استفاده شد. همچنین برای اطمینان از آمورف بودن ساختار پوشش از دستگاه پراش پرتو ایکس مجهز به سیستم Grazing Incident Beam (GIXRD) موجود در شرکت نقش پراش صنعتی اصفهان واقع در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان استفاده شد.

- آماده‌سازی سطحی زیر لایه فولاد زنگ نزن

برای تهیه زیر لایه، ورق فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با استفاده از دستگاه برش سیم، برش داده شد و نمونه‌هایی به ابعاد 1×1 سانتیمتر تهیه شدند. پس از زدودن آلودگی‌های سطحی و عملیات سنباده زنی با سنباده‌های مختلف تا سنباده ۱۲۰۰، عملیات پولیش بر روی آنها انجام شد. پس از انجام این عملیات، نمونه‌ها توسط آب و اتانول شستشو و خشک شده و آماده لایه نشانی گردیدند.

جامد کوچک‌تر شده و شرایط برای تشکیل محلول جامد سخت‌تر می‌شود و در نتیجه شرایط بهتری را برای آمورف شدن ساختار فراهم می‌آورد.

در جدول (۶) شعاع اتمی عناصر موجود در آلیاژ و همچنین میزان اختلاف شعاع اتمی این عناصر با عنصر پایه زیرکونیوم ارائه شده است.

جدول (۶): شعاع اتمی عناصر و درصد اختلاف شعاع اتمی آنها با عنصر پایه زیرکونیوم.

عنصر	Zr	Cu	Ag	Al	Cr	B	Si
شعاع اتمی (آنگستروم) (Å)	۱/۶	۱/۲۸	۱/۴۴	۱/۴۳	۱/۲۸	۰/۸۴	۱/۱۱
درصد اختلاف شعاع اتمی	-	۲۰	۱۰	۱۱	۲۰	۴۷	۳۰

ملاحظه می‌شود که این اصل نیز به‌خوبی فراهم شده و عنصر پایه زیرکونیوم با دیگر عناصر دارای اختلاف اندازه اتمی در محدوده ۱۰ تا ۴۷ درصد می‌باشد.

گرچه ممکن عناصر بر روی همدیگر تأثیر متقابل نیز داشته باشند و امکان انحلال این عناصر در همدیگر وجود داشته باشد، لذا جهت اطمینان بیشتر، میزان درصد اختلاف شعاع اتمی ۷ عنصر انتخاب شده با همدیگر، برای هر زوج اتمی موجود در این سیستم، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جداول ۷ ارائه شده است.

جدول (۷): درصد اختلاف شعاع اتمی کلیه زوجهای اتمی موجود در آلیاژ.

عنصر	Si	B	Cr	Al	Ag	Cu	Zr
Zr	۳۰	۴۷	۲۰	۱۱	۱۰	۲۰	۰
Cu	۱۳	۳۴	۰	۱۰	۱۱	۰	-
Ag	۲۳	۴۲	۱۱	۰/۷	۰	-	-
Al	۲۲	۴۱	۱۰	۰	-	-	-
Cr	۱۳	۳۴	۰	۰	-	-	-
B	۲۴	۰	-	-	-	-	-
Si	۰	-	-	-	-	-	-

نتایج نشان می‌دهد که بیشترین اختلاف مربوط به زوج تشکیل شده با عنصر B و حتی Si است. به نظر می‌رسد این دو عنصر می‌تواند تأثیر گذاری بیشتری بر روی سیستم آلیاژی

اندازه اتمی بین اتم‌های حلال و اتم‌های عناصر حل‌شونده و منفی بودن تغییرات آنتالپی انحلال عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ به‌عنوان سه اصل و قاعده کلی برای دست‌یابی به یک ساختار آمورف مطرح می‌باشد.

اصل اول: مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که هر چه تعداد عناصر آلیاژی در یک سیستم بیشتر باشد، احتمال بلوری شدن ساختار کمتر می‌شود. به عبارتی، در سیستم‌های چند جزئی به علت ایجاد یک آشفتگی و درهم ریختگی احتمال تشکیل شدن ساختار کریستالی و منظم کمتر و احتمال آمورف شدن ساختار بیشتر است. همچنین گفته شده، به علت اینکه در سیستم‌های چند جزئی امکان تشکیل فازهای کریستالی متعددی وجود دارد، تشکیل چند فاز مختلف با همدیگر و به‌طور هم‌زمان باعث ایجاد اختلال در سیستم شده و شرایط را برای تشکیل یک ساختار آمورف مستعدتر می‌نماید. به همین دلیل توسط اینو چند جزئی بودن سیستم آلیاژی به عنوان اولین شرط لازم برای تشکیل ساختار آمورف مطرح شده است [۳۳]. لذا می‌توان گفت انتخاب سیستم آلیاژی ۷ جزئی متشکل از عنصر زیرکونیوم (به‌عنوان فلز پایه) و عناصر مس، نقره، آلومینیوم، کرم، بور و سیلیسیم بخوبی می‌تواند اولین شرط اینو را تأمین کند.

اصل دوم: بر اساس اصل دوم، یکی از دیگر پارامترهای مهم در طراحی یک آلیاژ که می‌تواند به آمورف شدن کمک کند، میزان اختلاف اندازه اتمی بین اتم‌های حلال و اتم‌های عنصر حل‌شونده می‌باشد [۳۳]. اختلاف زیاد بین این دو باعث ایجاد تنش‌های درون شبکه‌ای می‌گردد. این امر می‌تواند باعث ناپایدار شدن شرایط دستیابی به یک ساختار کریستالی گردد. از طرف دیگر اختلاف زیاد در اندازه اتمی باعث قرار گرفتن اتم‌های کوچکتر در فضای خالی بین اتم‌های بزرگتر می‌گردد. بر شدن فضاهای خالی باعث خواهد شد که پدیده نفوذ تا حدی با مشکل روبرو شود، لذا احتمال آمورف شدن ساختار را افزایش می‌دهد [۳۴]. از طرفی بر اساس قانون هیوم- روتری^۵ هرچه اختلاف اندازه اتم بین عنصر حلال و عنصر حل‌شونده بیشتر باشد، منطقه حلالیت

بر اساس محاسبات انجام شده فاکتور عدم تطابق اندازه اتمی برای آلیاژ تولیدی برابر با $7/2$ می‌باشد. با توجه این که عدد به دست آمده بزرگ‌تر از $6/6$ می‌باشد، لذا می‌توان پیش بینی کرد که ساختار نهایی پوشش‌های تولیدی آمورف خواهد بود.

اصل سوم: اصل سوم جهت دستیابی به یک ساختار آمورف، منفی بودن تغییرات آنتالپی انحلال عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ می‌باشد. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش تغییرات آنتالپی انحلال، توانایی نفوذ و جابجا شدن اتم‌ها کاهش یافته و احتمال آمورف شدن ساختار افزایش می‌یابد [۳۴ و ۳۷]. در جدول (۸) تغییرات آنتالپی ناشی از انحلال ۶ عنصر موجود در آلیاژ در فلز پایه زیرکونیوم ارائه شده است.

جدول (۸): تغییرات آنتالپی ناشی از انحلال دیگر عناصر در زیرکونیوم.

عنصر	Cu	Ag	Al	Cr	B	Si
آنتالپی انحلال (KJ/mole)	-۲۳	-۲۰	-۴۴	-۱۲	-۷۱	-۸۴

همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرات آنتالپی انحلال همه عناصر در فلز پایه زیرکونیوم منفی است.

نکته مهم: باز هم مشاهده می‌شود که بیشترین تغییرات آنتالپی مربوط به انحلال دو عنصر بور و سیلیسیم است.

به علت تأثیر متقابل عناصر بر همدیگر و جهت اطمینان بیشتر از منفی بودن و یا منفی نبودن تغییرات آنتالپی انحلال دیگر عناصر موجود در آلیاژ، تغییرات آنتالپی انحلال برای تمامی زوج‌های اتمی موجود، مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جداول (۹) ارائه شده است.

جدول (۹): تغییرات آنتالپی انحلال (kJ.mol^{-1}) برای زوج‌های اتمی موجود در سیستم آلیاژی مورد استفاده.

عنصر	Si	B	Cr	Al	Ag	Cu	Zr
Zr	-۸۴	-۷۱	-۱۲	-۴۴	-۲۰	-۲۳	-
Cu	-۱۹	۰	۱۲	-۱	۲	-	-
Ag	-۲۰	۵	۲۷	-۴	-	-	-
Al	-۱۹	۰	-۱۰	-	-	-	-
Cr	-۳۷	-۳۱	-	-	-	-	-
B	-۱۴	-	-	-	-	-	-
Si	-	-	-	-	-	-	-

انتخاب شده داشته باشند و احتمال آمورف شدن ساختار را نسبت به سایر عناصر بیشتر نمایند. لازم به ذکر است برای به دست آوردن میزان درصد اختلاف اندازه اتمی در محاسبات بالا، از رابطه (۱) استفاده شد.

$$\frac{R_A - R_B}{R_A} \times 100 \quad (1)$$

در حالی که در این رابطه R_A و R_B به ترتیب شعاع اتمی عنصر حلال و عنصر حل شونده می‌باشد.

محاسبه فاکتور عدم تطابق:

پارامتر دیگری که توسط گروهی از محققین برای نشان دادن درصد اختلاف اندازه اتمی مورد استفاده قرار گرفته است، فاکتور عدم تطابق می‌باشد. بررسی‌های انجام شده توسط گروهی از محققین حاکی از آن است چنانچه فاکتور عدم تطابق بزرگ‌تر از $6/6$ باشد، امکان آمورف شدن ساختار بسیار بالاست و اگر کمتر از این مقدار باشد، احتمال تشکیل محلول جامد وجود دارد [۳۶]. فاکتور عدم تطابق اندازه اتمی که موسوم به فاکتور دلتا (δ)، می‌باشد، طبق معادله‌های (۲) و (۳) به صورت زیر محاسبه می‌گردد [۳۵-۳۶].

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^N C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^N C_i r_i \quad (3)$$

در حالی که در روابط بالا، δ ، C_i ، N ، $\bar{r}$ و r_i به ترتیب فاکتور عدم تطابق، تعداد عناصر موجود در آلیاژ، درصد اتمی هر عنصر در آلیاژ، شعاع اتمی میانگین و شعاع اتمی هر عنصر می‌باشد. آلیاژ طراحی شده در این پژوهش، آلیاژ $\text{Zr}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Ag}_{10}\text{Al}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ متشکل از ۷ جز می‌باشد، لذا N برابر با هفت است. محاسبات انجام شده که با استفاده از معادله (۳) صورت گرفت، نشان داد که برای آلیاژ فوق شعاع اتمی میانگین برابر با $1/35$ آنگستروم می‌باشد. پس از جای‌گذاری این دو پارامتر و دیگر پارامترها در معادله (۲) می‌توان فاکتور عدم تطابق را محاسبه کرد.

می‌توانند شرایط لازم برای آمورف شدن ساختار را به‌خوبی فراهم نمایند.

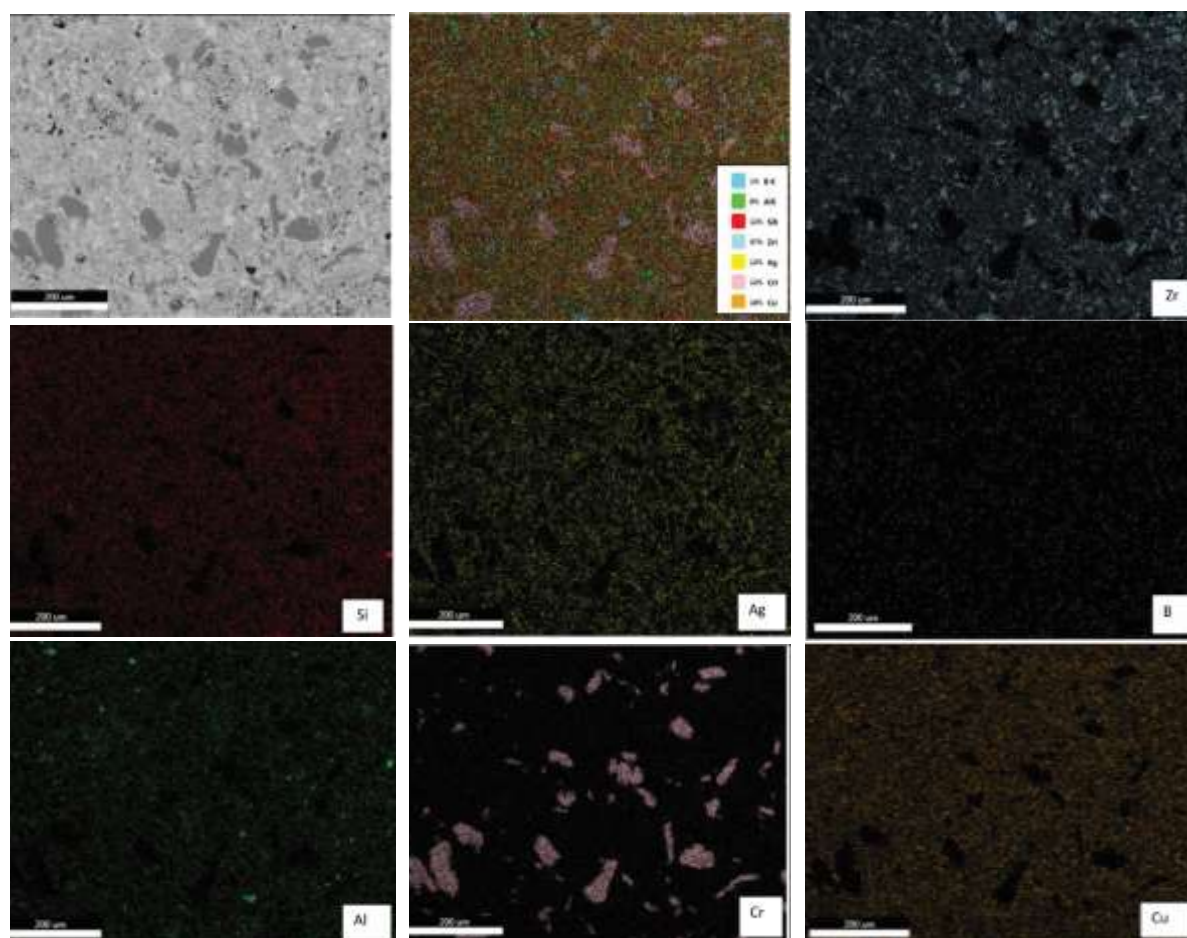
بر اساس اطلاعات ارائه شده در بالا، به نظر می‌رسد امکان بالایی برای آمورف شدن ساختار برای آلیاژ $Zr_{30}Cu_{20}Ag_{10}Al_{10}Cr_{10}B_{10}Si_{10}$ وجود دارد و با اطمینان بیشتری می‌توان این آلیاژ لایه نازک شیشه فلز را تولید و مورد مشخصه‌یابی قرار داد.

۳-۲- مطالعات ساختاری تارگت تولید شده

در شکل (۲) نقشه توزیع عنصری و آنالیز شیمیایی عناصر آلیاژی مختلف موجود در تارگت تولید شده توسط دستگاه SPS نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که کلیه عناصر از توزیع یکنواختی در تارگت تولید شده برخوردارند.

ملاحظه می‌شود تغییرات آنتالپی انحلال زوج‌های اتمی اکثر عناصر در همدیگر منفی است، به‌خصوص برای سیلیسیم. مقایسه نتایج ارائه شده در جدول (۹) نشان می‌دهد عنصری که با اتم زیرکونیوم اختلاف اندازه اتمی بیشتری دارند یا به عبارت دیگر عنصری که دارای شعاع اتمی کمتری هستند، به‌خصوص بور و سیلیسیم، دارای آنتالپی انحلال منفی تری نسبت به دیگر عناصر می‌باشند. به همین دلیل دو عنصر بور و سیلیسیم به‌طور وسیع و گسترده تری نسبت به سایر عناصر در طراحی و تولید آلیاژهای شیشه فلز مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

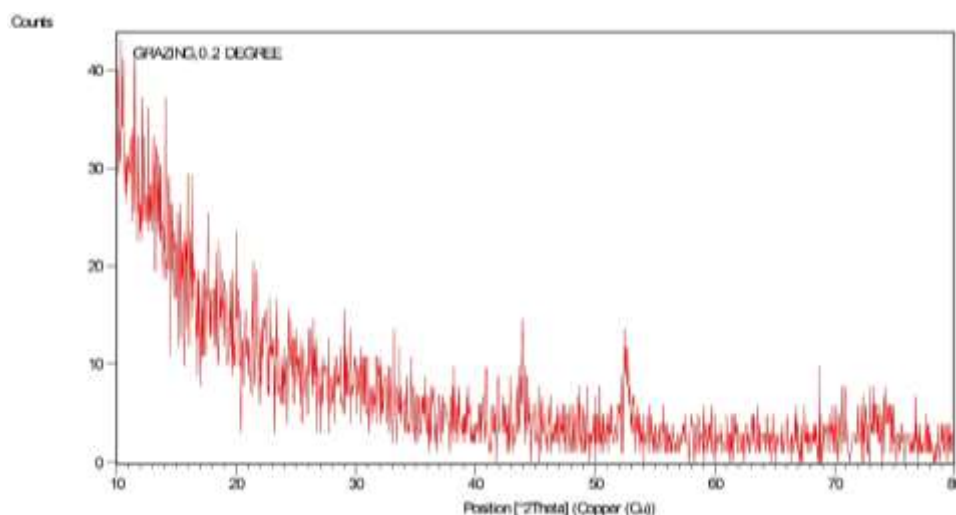
با توجه به منفی بودن آنتالپی انحلال و برآورده شدن اصل سوم اینو، به نظر می‌رسد عناصر انتخاب شده برای این آلیاژ



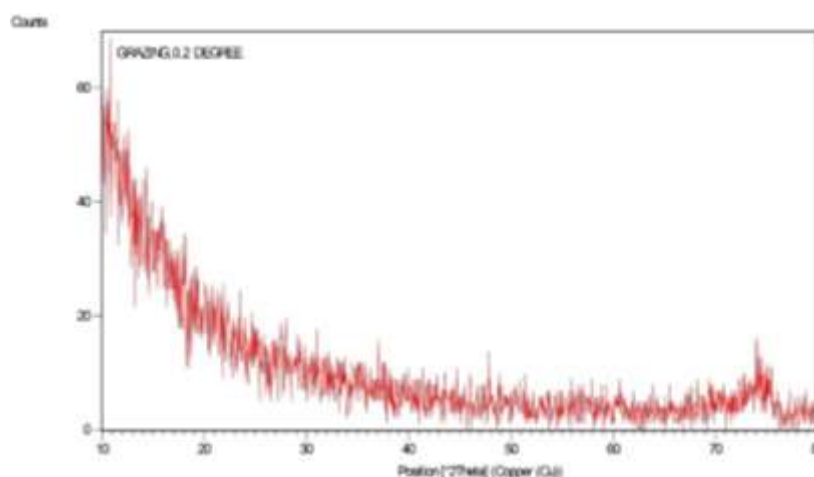
۳-۳- مشخصه یابی پوشش های تولیدی

برای اطمینان از آمورف بودن لایه‌های نازک تولید شده از آزمون پراش اشعه ایکس با زاویه خیلی کم $GIXRD$ استفاده شد. در شکل (۴) و (۵) به ترتیب الگوی پراش اشعه ایکس گریزینگ لایه نازک شیشه فلزی با ترکیب $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}B_{10}$ مربوط دو نمونه تولید شده به ترتیب با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) و با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر).

آمپر) نشان داده شده است. عدم وجود هرگونه پیک شاخص در این دو نمودار (به جز دو پیک‌های ایجاد شده ناشی از زیر لایه سیلیکونی در نمونه با ضخامت کمتر) حاکی از عدم وجود هرگونه ساختار کریستالی در این دو نمونه می‌باشد. لذا می‌توان گفت که پوشش‌های ایجاد شده دارای ساختار آمورف می‌باشند.



شکل (۴): الگوی پراش اشعه ایکس $GIXRD$ لایه نازک شیشه فلزی تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر).

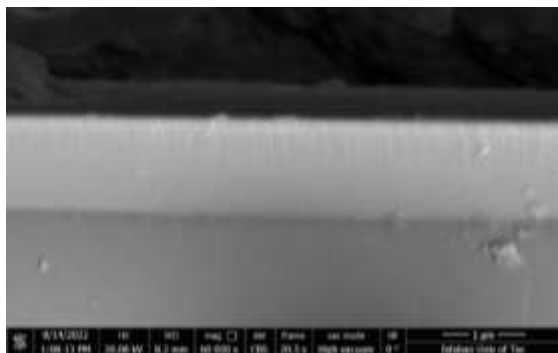


شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس $GIXRD$ لایه نازک شیشه فلزی تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر).

در شکل‌های (۶) و (۷) نیز تصاویر میکروسکوپی از سطح مقطع دو پوشش ایجاد شده با توان‌های مختلف نشان داده شده است. اندازه‌گیری ضخامت پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی FESEM نشان داد که نمونه تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) دارای پوششی به ضخامت

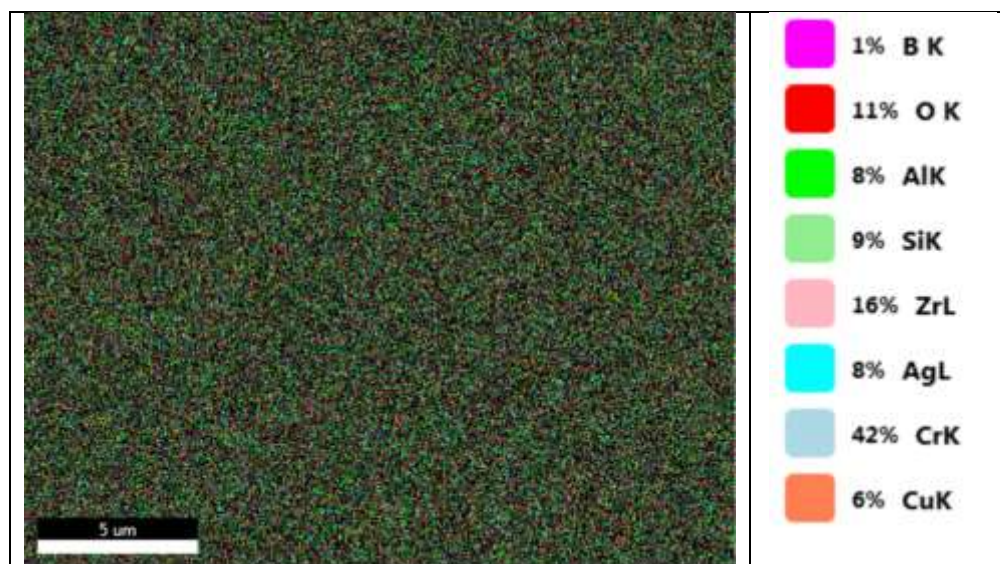
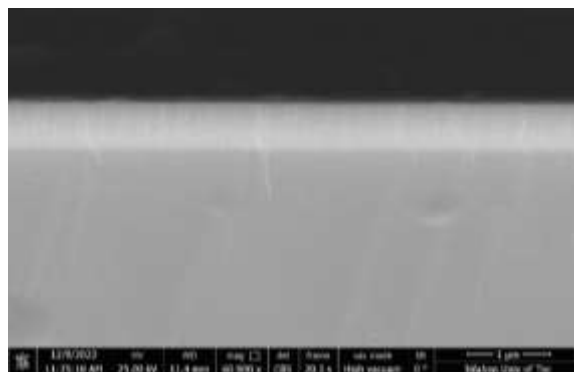
۵۰۴ نانومتر (حدوداً ۰/۵ میکرون) و نمونه تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر) دارای ضخامت ۱/۱۰ میکرون می‌باشد. مشاهده می‌شود که پوشش‌ها از صافی سطح و یکنواختی ضخامت نسبتاً خوبی برخوردارند. علاوه بر این پیوستگی بسیار خوبی در فصل مشترک بین پوشش و زیر لایه وجود

شکل (۶): تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش ایجاد شده تولید شده با توان ۳۶ وات (۰/۱ آمپر) - با ضخامت (۰/۵ میکرون).



شکل (۷): تصویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش ایجاد شده تولید شده با توان ۱۰۴ وات (۰/۳ آمپر) - با ضخامت بیشتر (۱/۱ میکرون)

دارد. همچنین در شکل (۸) نقشه عنصری مربوط به نحوه توزیع عناصر مختلف موجود در پوشش در کل سطح نمونه نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که توزیع این عناصر کاملاً به صورت یکنواخت است.

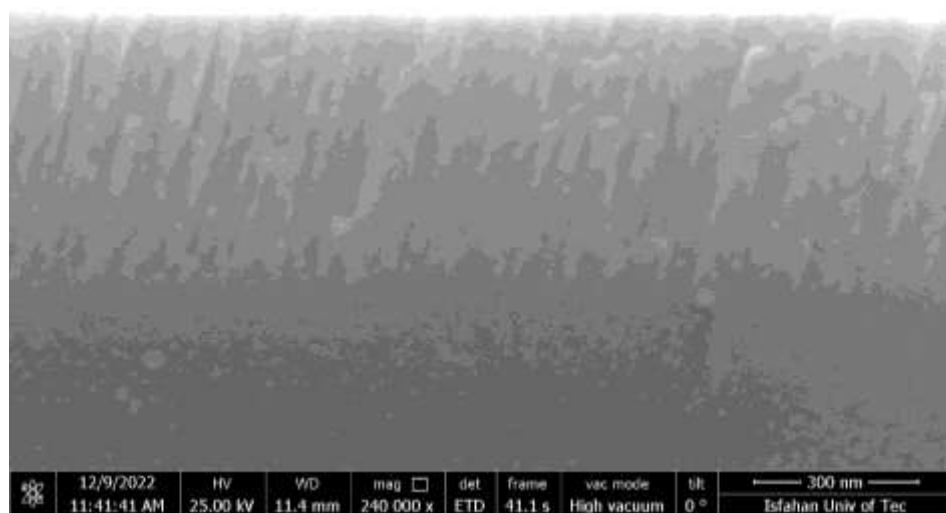
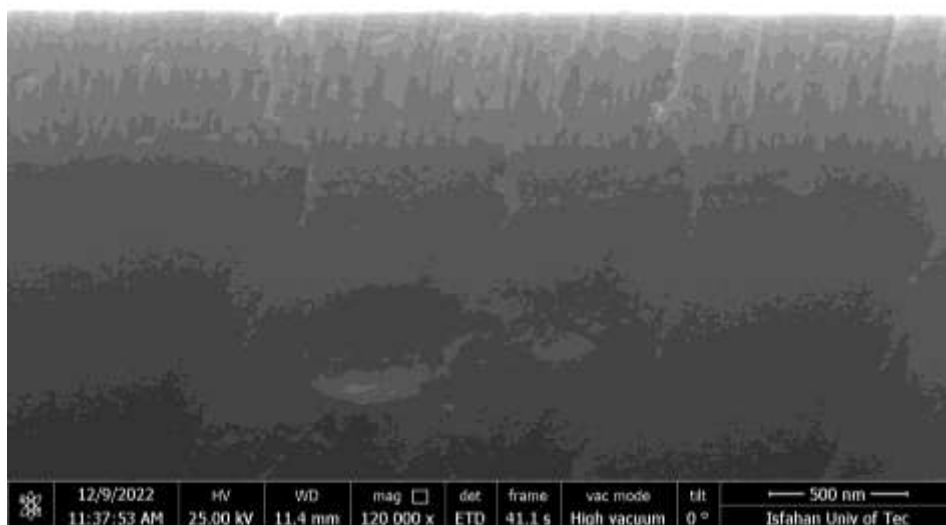


شکل (۸): نحوه توزیع عناصر مختلف موجود در پوشش در کل سطح پوشش.

شده، پیک مربوط به سیلیسیم با شدت بیشتری خود را نشان داده است. لازم به ذکر است به هنگام مطالعه سطح مقطع پوشش، از نمونه‌هایی استفاده شد که بر روی زیر لایه سیلیکونی پوشش داده شده بودند؛ زیرا براحتی می‌توان این نمونه‌ها را شکست و سطح مقطع پوشش را مورد مطالعه قرار داد.

بررسی انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی FESEM نشان می‌دهد که پوشش‌های ایجاد شده از یک ساختار ستونی برخوردار است. در شکل (۹) ساختار ایجاد شده در دو بزرگ نمایی مختلف نشان داده شده است.

نقشه عنصری رسم شده نشان می‌دهد که تمامی عناصری است که در تارگت مورد استفاده قرار گرفته‌اند، در پوشش نیز حضور دارند. لازم به ذکر است فلز بور به علت سبک بودن در آنالیز انجام شده خود را نشان نداده است. وجود اکسیژن در ساختار پوشش حاکی از وجود ترکیبات اکسیدی در پوشش می‌باشد. همانگونه که در بالا به آن اشاره شد، می‌تواند وجود این اکسیدها ناشی از وجود ترکیبات اکسیدی در تارگت مورد استفاده و یا ناشی از اکسید شدن احتمالی عناصر در حین فرآیند پوشش دهی، علی‌رغم وجود خلأ بالا، باشد. به علت اینکه پوشش بر روی ویفر سیلیکونی انجام



شکل (۹): وجود ساختار ستونی در پوشش‌های ایجاد شده- در دو بزرگ‌نمایی متفاوت.

انجام شده، تأییدکننده وجود یک ساختار کاملاً ستونی در پوشش ایجاد شده می‌باشد [۴۰].

۴- نتیجه‌گیری

بر اساس محاسبات ترمودینامیکی در هنگام طراحی یک آلیاژ جدید شیشه فلز جهت دستیابی به یک ساختار آمورف رعایت سه اصل: چند جزئی بودن سیستم آلیاژی انتخاب شده، بالا بودن میزان اختلاف اندازه اتمی بین اتم‌های حلال و اتم‌های عناصر حل شونده و منفی بودن تغییرات آنتالپی انحلال عناصر تشکیل‌دهنده ضروری است. لذا در طراحی آلیاژ جدید، $Zr_{30}Cu_{20}Al_{10}Ag_{10}Cr_{10}Si_{10}Br_{10}$ ، ابتدا سعی

لازم به ذکر است، علی‌رغم وجود ساختار ستونی به نظر می‌رسد که پوشش از صافی سطح خوبی نیز برخوردار باشد. وجود ساختار ستونی در پوشش‌های لایه نازک شیشه فلز توسط محققین دیگری گزارش شده است.

در پژوهش انجام شده توسط چو و همکارانش^۷ در سال ۲۰۱۴ بر روی لایه نازک شیشه فلز آلیاژ Zr-Cu-Ni-Al پوشش داده شده بر روی زیر لایه سیلیکونی با دماهای مختلف چنین ساختار ستونی نیز مشاهده شده است [۳۹]. در پژوهش دیگری هم که در سال ۲۰۱۹ توسط رئوف و همکارانش^۸ بر روی شیشه فلز لایه نازک آلیاژ $Fe_{75}Zr_{25}$

antimicrobial agents: Classification, synthetic paths, applications, and perspectives", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 166, no. 1-2, pp. 119-135, 2011.

[8] J. P. Chu, T. Y. Liu, C. L. Li, C. H. Wang, J. S. C. Jang, M. J. Chen, S. H. Chang & W. C. Huang, "Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses: anti-bacterial property and durability study for medical application", *Thin Solid Films*, vol. 561, pp. 102-107, 2014.

[9] V. K. Truong, R. Lapovok, Y. S. Estrin, S. Rundell, J. Y. Wang, C. J. Fluke, R. J. Crawford & E. P. Ivanova, "The influence of nano-scale surface roughness on bacterial adhesion to ultrafine-grained titanium", *Biomaterials*, vol. 31, pp. 3674-3683, 2010.

[10] Y. B. Wang, H. F. Li, Y. Cheng, Y. F. Zheng & L. Q. Ruan, "In vitro and in vivo studies on Ti-based bulk metallic glass as potential dental implant material", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 33, pp. 3489-3497, 2013.

[11] J. Schroers, G. Kumar, T. M. Hodges, S. Chan & T. R. "Kyriakides, Bulk metallic glasses for biomedical applications", *JOM*, vol. 61, pp. 21-29. DOI: 10.1007/s11837-009-0128-1, 2009.

[12] C. R. Howlett, M. D. M. Evans, W. R. Walsh, G. Johnson & J. G. Steele, "Mechanism of initial attachment of cells derived from human bone to commonly used prosthetic materials during cell culture", *Biomaterials*, vol. 15, pp. 213-222, 1994.

[13] N. J. Hallab, K. J. Bundy, K. O'Connor, R. L. Moses & J. J. Jacobs, "Evaluation of metallic and polymeric biomaterial surface energy and surface roughness characteristics for directed cell adhesion, Tissue Eng. 7 roughness characteristics for directed cell adhesion", *Tissue Eng*, vol. 7, pp. 55-71, 2001.

[14] M. Lampin, R. Warocquier-Clérout, C. Legris, M. Degrange & M. F. Sigot-Luizard, "Correlation between substratum roughness and wettability, cell adhesion, and cell migration", *J. Biomed. Mater. Res*, vol. 36, pp. 99-108, 1997.

[15] D. D. Deligianni, N. D. Katsala, P. G. Koutsoukos & Y. F. Missirlis, "Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength", *Biomaterials*, vol. 22, pp. 87-96, 2001.

[16] M. G. Bourassa, M. Cantin, E. B. Sandborn & E. Pederson, "Scanning electron microscopy of surface irregularities and thrombogenesis of polyurethane and poly-ethylene coronary catheters",

شد با انتخاب یک سیستم آلیاژی ۷ جزئی، با اختلاف اندازه اتمی در محدوده ۱۰ تا ۴۷ درصد و تغییرات آنتالپی انحلال عناصر در محدوده ۲۰- تا ۸۴- کیلو ژول بر مول، همچنین محاسبه میزان فاکتور عدم تطابق، از آمورف شدن ساختار نهایی اطمینان حاصل شود. بررسی‌های ساختاری انجام شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس با زاویه کم (گریزینگ) حاکی از موفقیت آمیز بودن آلیاژ طراحی شده در حصول به یک ساختار کاملاً آمورف می‌باشد و در پوشش‌های تولیدی هیچگونه فاز کریستالی وجود ندارد. علاوه بر این دو پوشش تولید شده، با ضخامت‌های مختلف، دارای پیوستگی بسیار خوبی با زیر لایه می‌باشند. یکنواختی ضخامت و همگن بودن ترکیب شیمیایی در نقاط مختلف، از دیگر ویژگی‌های پوشش‌های تولیدی است. لذا می‌توان گفت اعمال آن بر روی ابزارهای جراحی می‌تواند باعث افزایش رفتار زیست سازگاری آنها گردد.

۵- مراجع

[1] F. W. Hyde, M. Alberg & K. Smith, "Comparison of fluorinated polymers against stainless steel, glass and polypropylene in microbial biofilm adherence and removal", *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, vol. 19, pp. 142-149, 1997.

[2] M. Rai, A. Yadav & A. Gade, "Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials", *Biotechnology Advances*, vol. 27, pp. 76-83, 2009.

[3] J. L. Clement & P. S. "Jarrett, Metal-Based Drugs", *Antibacterial Silver*, vol. 1, no. 5-6, pp. 467-482, 1994.

[4] G. Borkow & J. Gabbay, "Copper, An Ancient Remedy Returning to Fight Microbial, Fungal and Viral Infections", *Current Chemical Biology*, vol. 3, n0. 3, pp. 272-278, 2009.

[5] G. Borkow & J. Gabbay, "Copper as a Biocidal Tool", *Current Medicinal Chemistry*, vol. 12, no. 18, pp. 2163-2175, 2005.

[6] G. Grass, C. Rensing & M. Solioz, "Metallic Copper as an Antimicrobial Surface", *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 75, no. 5, pp. 1541-1547, 2011.

[7] P. Dallas, V. K. Sharma & R. Zboril, "Silver polymeric nanocomposites as advanced

- [26] B. Subramanian, "In vitro corrosion and biocompatibility screening of Sputtered Ti40Cu36Pd14Zr10 thin film metallic glasses on steels", *Materials Science and Engineering*, vol. 47, pp. 48–56, 2015.
- [27] T. Ishizaki & N. Saito, "Rapid formation of a superhydrophobic surface on a magnesium alloy coated with a cerium oxide film by a simple immersion process at room temperature and its chemical stability", *Langmuir*, vol. 26, 9749-9755, 2010.
- [28] P. M. BarKhudarov, P. B. Shah, E. B. Watkins, D. A. Doshi, C. J. Brinker & J. Majewski, "Corrosion inhibition using superhydrophobic films", *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 897-902, 2008.
- [29] M. Yoldi, J. Garcia & R. Rodriguez, "Fabrication of superhydrophobic nanostructured films by physical vapour deposition", *Nanotech*, vol. 1, pp. 600-603, 2010.
- [30] J. H. Chu, J. Lee, C. C. Chang, Y. C. Chan, M. L. Liou, J. W. Lee, J. S. C. Jang & J. G. Duh, "Antimicrobial characteristics in Cu-containing Zr-based thin film metallic glass", *Surface & Coatings Technology*, vol. 259, pp. 87-93, 2014.
- [31] J. Lee, M. L. Liou & J. G. Duh, "The development of a Zr-Cu-Al-Ag-N thin film metallic glass coating in pursuit of improved mechanical, corrosion, and antimicrobial property for bio-medical application", *Surface and Coatings Technology*, vol. 310, pp. 214-222, 2017.
- [32] P. Yiu, W. Diyatmika, N. Bönninghoff, Y. C. Lu, B. Z. Lai & J. P. Chu, "Thin film metallic glasses: Properties, applications and future", *Journal of Applied Physics*, vol. 127, pp. 1-16, 2020.
- [33] A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Materialia*, no. 48, pp. 279–306, 2000.
- [34] P. Jinn, J. S. C. Chu, J. C. Jang & et al, "Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications", *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 16, pp. 5097 –5122, 2012.
- [35] S. Guo & C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase", *Progress in Natural Science: Materials International*, vo.21, pp. 433–446, 2011.
- [36] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin & et al, "Solid solution phase formation rules for multi-component Circulation, vol. 53, pp. 992–996. <http://circ.ahajournals.org/> by guest on March 29, 2015, 1976.
- [17] Q. Huang, Y. Yang, R. Hu, C. Lin, L. Sun & E. A. Vogler, "Reduced platelet adhesion and improved corrosion resistance of superhydrophobic TiO₂-nanotube-coated 316L stainless steel", *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, vol. 125, pp. 134–141, 2015.
- [18] A. Etienne, C. Der Loughian, M. Apreutesei, C. Langlois, S. Cardinal, J. M. Pelletier, J. P. Pierson & P. Steyer, "Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 707, pp. 155-161, 2017.
- [19] H. W. Chen, K. Ch. Hsu, Y. Ch. Chan, J. G. Duh, J. W. Lee, J. S. C. Jang & G. J. Chen, "Antimicrobial properties of Zr–Cu–Al–Ag thin film metallic glass", *Thin Solid Films*, vol. 561, pp. 98–101, 2014.
- [20] A. Javed, M. Mudasser Khan, J. Camiller, M. Greenlee-Wacker & I. Shabib, "Property optimization of Zr-Ti-X (X = Ag, Al) metallic glass via combinatorial development aimed at prospective biomedical application", *Surface and Coatings Technology*, vol. 37225, pp. 278-287, 2019.
- [21] F. X. Qin, X. M. Wang & G. Q. Xie, "Microstructure and electrochemical behavior of Ti-coated Zr 55 Al 10 Ni 5 Cu 30 bulk metallic glass", *Intermetallics*, vol. 17, pp. 945–950, 2009.
- [22] C. Y. Chuang, Y. C. Liao, J. W. Lee, C. L. Li & J. G. Duh, "Electrochemical characterization of Zr-based thin film metallic glass in hydrochloric aqueous solution", *Thin Solid Films*, vol. 5291, pp. 338-341, 2013.
- [23] Y. L. Deng & J. W. Lee, "The fabrication and property evaluation of Zr–Ti–B–Si thin film metallic glass materials", *Surface and Coatings Technology*, vol. 259, pp. 115-122, 2014.
- [24] S. T. Rajan, M. Karthika, A. Bendavid & B. Subramanian, "Apatite layer growth on glassy Zr48Cu36Al8Ag8 sputtered titanium for potential biomedical applications", *Applied Surface Science*, vol. 369, pp. 501-509, 2016.
- [25] B. Subramanian, S. Yugeswaran, A. Kobayashi & M. Jayachandran, "Fabrication of amorphous Zr48Cu36Al8Ag8 thin films by ion beam sputtering and their corrosion behavior in SBF for bio implants", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 572, pp. 163-169, 2013.

alloys", Advanced Engineering Materials, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008.

[37] N. P. Djakonova & T. A. Sviridova, "On the synthesis of Zr-based bulk amorphous alloys from glass-forming compounds and elemental powders", Journal of Alloys and Compounds, vol. 367, no. 2, pp. 191–198, 2004.

[38] A. Takeuchi & A. Inoue, "Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element", Materials Transactions, vol. 46, no. 12, pp. 2817-2829, 2005.

[39] J. H. Chu, H. W. Chen, Y. C. Chan, J. G. Duh, J. W. Lee & J. S. C. Jang, "Modification of structure and property in Zr-based thin film metallic glass via processing temperature control", Thin Solid Films, vol. 561, pp. 38-42, 2014.

[40] A. Rauf, Y. Fang, H. Zhang, G. Peng & T. Feng, "Thickness effects on microstructure, mechanical and soft magnetic properties of sputtered Fe-Zr thin film metallic glass", Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 521, pp. 119500, 2019.

۶- پی نوشت

- [1] Spark Plasma Sintering
- [2] SEM
- [3] FESEM
- [4] Inoue
- [5] Hume - Rothery
- [6] Grazing Incident Beam
- [7] Chu et al
- [8] Rauf et al