





دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد
گرایش سرامیک

عنوان

بررسی رفتار خوردگی، تریبولوژیکی و بایولوژیکی پوشش های دولایه
نیتریدی اعمال شده روی آلیاژ $Ti-6\%Al-4\%V$ با استفاده از روش نیتروزن دهی
پلاسمایی و کند و پاش.

نگارنده:

سارا کامکار

اساتید راهنما:

دکتر مجید محمدی

دکتر محسن کریمی

استاد مشاور:

دکتر مجید صالحی

تیر ۱۳۹۸

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه اثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریادس است

و سرکردانی و ترس در پناهمان به شجاعت می گراید

و به پاس محبت های بی دینشان که هرگز فروکش نمی کند

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می کنم که وجودنازیشان تکیه گایست برای بودنم.

تقدیم به مینا و میترای زیبایم که قلم و قلمم شعله و راز مهرخواهرانه شان زبانه می کشد.

سپاسگزاری

پس از حمد و ثنا به درگاه ایزد یکتا که به اینجانب توفیق تدوین این پایان نامه را عنایت فرمود، بر خود لازم می دانم از اساتید فریخته و بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد محمدی و جناب آقای دکتر محسن کریمی، آموزگارانم که برایم زندگی و انسان بودن را معنا بخشیدند، اندیشیدن را به من آموختند، اندیشه ها را با دلسوزی های بی دریغشان مستیر پرورده را بهموار و علاقه ام به تحصیل را چندین برابر کردند، تقدیر و تشکر نمایم. این پایان نامه قدر دانی و کوچکیست برای زحمات بی کران شما اساتید محترم.

هم چنین از استاد محترم جناب آقای دکتر محمد صالحی که راهنمایی های ایشان در طول پروژه بسیار کارگشا بود، کمال تشکر را دارم.

از اساتید محترم داور نیز که زحمت مطالعه این پایان نامه را بر دوش کشیدند، بسیار سپاس گزارم.

در پایان از تمام عزیزانی که به طریقی در تدوین این پایان نامه مرایاری فرمودند تشکر می نمایم، باشد که این یاد آوری نمایان گر

سپاس بی پایان من نسبت به ملک های بی دریغ آنان به شمار آید.

تعهدنامه

اینجانب سارا کامکار دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته سرامیک دانشکده مهندسی مواد و شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع بررسی رفتار خوردگی، تریبولوژیکی و بایولوژیکی پوشش های دولایه نیتریدی اعمال شده روی آلیاژ $Ti-6\%Al-4\%V$ با استفاده از روش نیتروژن دهی پلاسمایی و کند و پاش تحت راهنمایی دکتر مجید محمدی و دکتر محسن کریمی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود هست و مقالات مستخرج با نام دانشگاه صنعتی شاهرود و یا **Shahrood University of Technology** به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (با بافت های آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

• تاریخ :

• امضاء دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات، مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز ناست.

چکیده

آلیاژ Ti-6Al-4V مهم‌ترین آلیاژ تیتانیوم بوده که به علت داشتن مقاومت به خوردگی بالا، خواص مکانیکی مطلوب و زیست‌سازگاری عالی به‌طور گسترده در پزشکی برای ساخت ایمپلنت‌های ارتوپدی و دندان‌سازی استفاده می‌شود. مشکل اصلی این آلیاژ خواص سایشی ضعیف، مقاومت خستگی کم و خواص تریبولوژیکی نامطلوب آن است. هدف از انجام این تحقیق بهبود مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژ Ti-6Al-4V است. برای تحقق این امر، اصلاح سطح نمونه‌ها توسط نیتروژن‌دهی در دو محیط پلاسما الکترولیتی و پلاسما اتمسفری انجام گرفت. در نهایت لایه TiN با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی روی نمونه‌های اصلاح شده در مرحله قبل اعمال گردید. ریزساختار و ضخامت پوشش‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) و شناسایی فازهای تشکیل شده در پوشش توسط پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD) مورد بررسی قرار گرفت. زبری سطح نمونه‌ها توسط آنالیز AFM تعیین گردید. مقاومت به خوردگی با استفاده از آزمون‌های پلاریزاسیون Tafel و امپدانس الکتروشیمیایی در محلول رینگر مورد مطالعه واقع گردید. به‌منظور بررسی مقاومت سایشی و ضریب اصطکاک پوشش‌ها از آزمون پین روی دیسک استفاده گردید. ارزیابی سمی بودن و زیست‌سازگاری پوشش‌ها توسط دو آزمون خون‌سازگاری و MTT انجام شد. بررسی نتایج نشان داد که با اعمال پوشش روی نمونه‌ها، مقاومت به خوردگی بهبود پیدا کرده و نمونه با پوشش نیتريد پلاسمایی و تبخیر قوس کاتدی با دانسیته جریان خوردگی $6/857 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ و پتانسیل خوردگی $0/369 \text{ V}$ دارای مقاومت به خوردگی بهتری در مقایسه با سایر نمونه‌های پوشش داده شده است. از طرفی خواص سایشی نمونه‌ها با اعمال پوشش‌های دولایه بهبود یافته به‌طوری که برای پوشش دولایه پلاسما الکترولیتی به‌همراه قوس کاتدی پس از طی مسافت 300 m کمترین کاهش ضخامت در حدود $4 \mu\text{m}$ به‌دست آمد. مطالعات زیست‌سازگاری نشان داد که پوشش‌ها غیر سمی بوده و تعاملات نسبتاً خوبی با مواد سلولی دارند.

واژه‌های کلیدی: تبخیر قوس کاتدی، پوشش TiN، پلاسما الکترولیتی (PE)، خوردگی،

سایش، MTT.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- ایمپلنت	۲
۳-۱- آلیاژ Ti-6Al-4V	۲
۴-۱- اصلاح سطح تیتانیوم و آلیاژ آن	۲
فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده	۵
۱-۲- مروری بر مطالعات انجام شده	۶
۲-۲- کاشتنی‌های دندانی	۶
۳-۲- اثر انتخاب مواد	۷
۳-۲-۱- فلزات و آلیاژها	۷
۳-۲-۱-۱- فولاد زنگ‌نزن	۸
۳-۲-۱-۲- آلیاژ کبالت- کروم	۹
۳-۲-۱-۳- تیتانیوم و آلیاژهای پایه تیتانیوم	۱۰
۳-۲-۱-۴- فلزات دیگر	۱۳
۳-۲-۱-۵- سرامیک‌ها و پوشش‌های سرامیکی	۱۴
۳-۲-۴- خوردگی بیومواد	۱۴
۳-۲-۵- شکست و رفتار سطحی در بیومواد	۱۵
۳-۲-۶- تریبولوژی	۱۵
۳-۲-۷- اصلاح سطحی بیومواد	۱۶
۳-۲-۸- پوشش‌های TiN	۱۶
۳-۲-۸-۱- فرایند کند و پاش	۱۸
۳-۲-۸-۲- رسوب فیزیکی بخار	۱۸
۳-۲-۸-۳- فرایند تبخیر قوسی	۱۹
۳-۲-۸-۴- فرایندهای پلاسمایی	۲۰
۳-۲-۸-۴-۱- پلاسمای نوع DC	۲۰
۳-۲-۸-۴-۲- پلاسمای الکترولیتی	۲۱
۳-۲-۹- مروری بر پژوهش‌های پیشین	۲۲
فصل سوم: مواد و روش تحقیق	۵۵
۳-۱- مواد و روش تحقیق	۵۶
۳-۲- مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه	۵۶
۳-۳- پوشش‌دهی نمونه‌ها	۵۶
۳-۳-۱- پوشش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از روش پلازما الکترولیتی	۵۶
۳-۳-۲- پوشش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی	۵۸

۵۸.....	۳-۳-۳- پوشش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی
۵۹.....	۳-۴- کدگذاری نمونه‌ها.....
۵۹.....	۳-۵- ارزیابی خواص پوشش‌ها.....
۵۹.....	۳-۵-۱- متالوگرافی نمونه‌ها.....
۶۰.....	۳-۵-۲- آزمون پراش اشعه ایکس (XRD).....
۶۰.....	۳-۵-۳- آزمون پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD).....
۶۰.....	۳-۵-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM).....
۶۰.....	۳-۵-۵- آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM).....
۶۱.....	۳-۵-۶- آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS).....
۶۲.....	۳-۵-۷- آزمون سایش.....
۶۳.....	۳-۵-۸- آزمون خون‌سازگاری.....
۶۴.....	۳-۵-۹- آزمون MTT.....
۶۷.....	فصل چهارم: بحث و نتایج.....
۶۸.....	۴-۱- نتایج و بحث.....
۶۸.....	۴-۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD).....
۷۱.....	۴-۳- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس.....
۷۳.....	۴-۴- بررسی ریزساختار سطح مقطع و نتایج حاصل از آزمون EDS.....
۷۳.....	۴-۴-۱- نمونه PN-TiN.....
۷۸.....	۴-۴-۲- نمونه PN.....
۷۹.....	۴-۴-۳- نمونه PE-TiN.....
۸۴.....	۴-۵- بررسی مورفولوژی پوشش‌ها.....
۸۶.....	۴-۶- بررسی نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM).....
۸۸.....	۴-۷- بررسی نتایج حاصل از آزمون خوردگی.....
۹۱.....	۴-۸- بررسی نتایج حاصل از آزمون سایش.....
۹۴.....	۴-۹- بررسی نتایج حاصل از آزمون خون‌سازگاری.....
۹۵.....	۴-۱۰- بررسی نتایج حاصل از آزمون MTT.....
۹۷.....	فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات.....
۹۸.....	۵-۱- نتیجه‌گیری.....
۱۰۰.....	۵-۲- پیشنهادات.....
۱۰۱.....	مراجع.....
۱۰۶.....	Abstract.....

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- بخشی از دیاگرام فازی Ti-Al-V در ۴ w/o V [1] ۱۲
- شکل ۲-۲- شماتیک دستگاه قوس کاتدی ۱۹
- شکل ۳-۲- شماتیک دستگاه CPED [9] ۲۲
- شکل ۴-۲- عمق منطقه نفوذی نیتروژن برای نمونه‌های نیترووره پلاسمایی با استفاده از تکنیک NRA [7] ۲۴
- شکل ۵-۲- مقایسه ضریب اصطکاک نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های دارای پوشش TiN [13] ۲۷
- شکل ۶-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه دارای پوشش [14] ۲۸
- شکل ۷-۲- تأثیر دما و زمان فرایند پوشش‌دهی روی زبری سطح [18] ۳۳
- شکل ۸-۲- منحنی پلاریزاسیون برای نمونه آلیاژ Ti-6Al-4V [20] ۳۵
- شکل ۹-۲- تصویر شماتیک دیاگرام‌های روش EB-PVD [24] ۳۸
- شکل ۱۰-۲- منحنی تافل نمونه‌های غوطه‌ور در محلول هانک و در دمای ۳۷ °C [26] ۴۱
- شکل ۱۱-۲- مقایسه ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش‌داده شده [29] ۴۴
- شکل ۱۲-۲- مقایسه منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش‌داده شده [31] ۴۶
- شکل ۱۳-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه پوشش‌داده شده [4] ۵۱
- شکل ۱۴-۲- مقایسه رفتار خوردگی تحت شرایط مختلف آزمایش با روش پتانسیودینامیک [37] ۵۴
- شکل ۱-۳- تصویر شماتیک از مکانیسم‌های تولیدی در فرایند PED [9] ۵۷
- شکل ۲-۳- سل خوردگی مورد استفاده جهت آزمون خوردگی ۶۱
- شکل ۳-۳- دستگاه سایش پین روی دیسک ۶۲
- شکل ۴-۳- سوپرناتانت جمع آوری شده ۶۴
- شکل ۵-۳- تصویر تبدیل شدن MTT به فورمازان ۶۶
- شکل ۱-۴- نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان برای نمونه‌های الف) PN-TiN، ب) PN و ج) PE-TiN ۷۰
- شکل ۲-۴- نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های الف) PN-TiN، ب) PN و ج) PE-TiN ۷۲
- شکل ۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه به همراه نتایج EDS برای پوشش PN-TiN ۷۵
- شکل ۴-۴- نتایج مربوط به توزیع عناصر در پوشش‌های PN-TiN ۷۶
- شکل ۵-۴- آنالیز خطی عنصری تهیه شده از سطح لایه PN-TiN ۷۷
- شکل ۶-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه به همراه نتایج EDS برای پوشش PN ۷۹
- شکل ۷-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه به همراه نتایج EDS برای پوشش PE-TiN ۸۰
- شکل ۸-۴- تصویر EDS برای مرحله PE در نمونه PE-TiN ۸۱
- شکل ۹-۴- نتایج مربوط به آنالیز عنصری برای پوشش‌های PE-TiN ۸۲
- شکل ۱۰-۴- نتایج مربوط به آنالیز عنصری خطی از سطح مقطع پوشش PN-TiN ۸۳

- شکل ۴-۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های پوشش داده شده به همراه نتایج EDS برای نمونه الف) PN-TiN ب) PN و ج) PE-TiN ۸۶
- شکل ۴-۱۲- میکروگراف نمونه‌های پوشش داده شده حاصل از آنالیز AFM ۸۷
- شکل ۴-۱۳- نمودار پلاریزاسیون برای زیرلایه آلیاژ تیتانیوم و پوشش‌های ایجاد شده بر روی آن ۸۹
- شکل ۴-۱۴- نمودار نایکوئیست مربوط به آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده ۹۱
- شکل ۴-۱۵- تغییرات کاهش ضخامت زیرلایه و پوشش‌ها را بر حسب مسافت لغزش ۹۳
- شکل ۴-۱۶- مقایسه ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش داده شده ۹۴
- شکل ۴-۱۷- نتایج مربوط به آزمون خونسازگاری نمونه‌ها ۹۵
- شکل ۴-۱۸- درصد زنده ماندن سلول‌ها برای نمونه‌های پوشش داده شده ۹۶

فهرست جداول

- جدول ۱-۲- خواص مکانیکی مواد فلزی انتخاب شده برای کاشت (در دمای محیط) در مقایسه با خواص مکانیکی استخوان [1]..... ۸
- جدول ۲-۲- ترکیب شیمیایی آلیاژهای تیتانیوم (ASTM F67-89, F136-84) [1] ۱۱
- جدول ۳-۲- خصوصیات مکانیکی آلیاژهای تیتانیوم (ASTM F67-89, F136-84) [1] ۱۱
- جدول ۱-۳- پارامترهای فرایند پوشش دهی TiN با استفاده از تکنیک تبخیر قوس کاتدی..... ۵۹
- جدول ۱-۴- تغییرات اندازه دانه برای نمونه‌های PN، PN-TiN و PE-TiN ۷۳
- جدول ۲-۴- ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده بر روی زیرلایه Ti6Al4V ۸۴
- جدول ۳-۴- تغییرات زبری سطح نمونه‌ها پس از پوشش دهی ۸۷
- جدول ۴-۴- پلاریزاسیون غلظتی برای نمونه‌های پوشش داده شده..... ۹۰

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه

در این فصل مقدمه‌ای کوتاه در مورد ایمپلنت‌ها، پوشش‌های مورد استفاده در آن‌ها و مسائل و مشکلات این پوشش‌ها ارائه می‌شود و پوشش TiN به‌عنوان پوششی با خواص مطلوب در دنیای پزشکی معرفی می‌گردد.

۱-۲- ایمپلنت

ایمپلنت نوعی ابزار پزشکی است که برای جایگزینی یک عضو زیستی، حمایت از یک ساختار زیستی آسیب‌دیده یا تقویت ساختار در بخشی از بدن قرار داده می‌شود. ایمپلنت‌های ارتوپدی و درون‌کاشت‌های دندان‌های از رایج‌ترین انواع ایمپلنت هستند. مواد مورد استفاده در ساخت ایمپلنت‌های اولیه در قرن هجدهم میلادی از جنس طلا یا پلاتین بودند. پس از آن، در قرن نوزدهم میلادی از ایمپلنت‌هایی از جنس آلیاژ کبالت-کرم-مولیبدن استفاده شد. امروزه ایمپلنت‌ها از انواع آلیاژهای تیتانیوم ساخته می‌شوند.

۱-۳- آلیاژ Ti-6Al-4V

در بین آلیاژهای تیتانیوم، آلیاژ Ti-6Al-4V به‌علت داشتن مقاومت به خوردگی بالا، خواص مکانیکی مطلوب و زیست‌سازگاری عالی به‌خصوص در کاربردهای در تماس با بافت استخوان بیشترین کاربرد را در مواد پزشکی دارد. مقاومت به خوردگی این آلیاژ با تشکیل یک لایه اکسید جامد به ضخامت ۱۰ nm ایجاد می‌گردد.

۱-۴- اصلاح سطح تیتانیوم و آلیاژ آن

هدف اصلی از اصلاح سطح زیست‌مواد، بهبود مقاومت به خوردگی، مقاومت به سایش، خواص آنتی‌باکتریال و سازگاری بافتی است. مقاومت به سایش و زیست‌سازگاری آلیاژ Ti-6Al-4V هنوز رضایت‌بخش نیست. از طرفی تیتانیوم جزء بیومواد خنثی است و نه‌تنها از نظر شیمیایی قادر به ایجاد

پیوند با استخوان نیست، بلکه به صورت فعالانه هم رشد استخوان را تشویق نمی‌کند. روش‌های اصلاح سطحی متفاوتی به منظور بهبود اکتیویته آلیاژهای تیتانیوم به منظور بهبود پیوند با استخوان، افزایش مقاومت به ساییش و همچنین مقاومت به خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواردی از اصلاح سطحی این آلیاژها عبارتند از: سند بلاست کردن (ماسه‌پاشی)^۱، اچ کردن در اسید، ترکیبی از سند بلاست کردن و اچ کردن در اسید، تکنیک سل ژل^۲، رسوب پوشش‌های تیتانیوم با استفاده از پلاسما اسپری، رسوب پوشش فسفات کلسیم و هیدروکسی آپاتیت، عملیات کاشت یونی^۳، عملیات قلیایی، اکسیداسیون آندی^۴، رسوب فیزیکی از فاز بخار^۵، نیتروژن‌دهی پلاسمایی^۶ و ... پوشش دادن کاشتنی‌ها با مواد سازگار با بافت مانند هیدروکسی آپاتیت، سرامیک‌های اکسیدی و غیراکسیدی، شیشه زیستی و کربن پیرولیتیک نوعی از این کاربردهاست. در مواردی که کاشتنی‌ها دائمی هستند و یا تحت بارگذاری بالایی قرار می‌گیرند، چنین روش‌هایی به طور کامل غیر موثر می‌باشند. مشکل اصلی، لایه‌لایه شدن پوشش‌ها یا ساییش احتمالی آن‌ها در حین کارکرد است.

در بسیاری از روش‌های اصلاح سطح از عناصر کربن، اکسیژن و نیتروژن برای افزایش سختی استفاده می‌شود و از آنجایی که عنصر تیتانیوم نسبت به جذب نیتروژن تمایل بیشتری دارد، از نیتروژن به طور گسترده برای افزایش سختی استفاده می‌شود. عملیات سطحی آلیاژهای تیتانیوم به دلیل لایه چگال نیتريد تیتانیوم (TiN) بر روی سطح، مقاومت به خوردگی را افزایش داده و باعث بهبود خواص مکانیکی نظیر سختی، استحکام و مقاومت ساییش می‌شود.

هدف از انجام این تحقیق ایجاد پوشش دولایه از نوع نیتريدی روی زیرلایه Ti-6Al-4V

^۱ Sand blast

^۲ Sol-gel

^۳ Ion implantation

^۴ Anodic oxidation

^۵ Physical vapor deposition

^۶ Plasma nitriding

به روش نیتروژن دهی پلاسمایی و تبخیر قوس کاتدی است، به گونه ای که مقاومت به خوردگی و سایش را بهبود داده و زیست سازگاری مطلوبی با محیط بدن از خود نشان دهد. روش نیتروژن دهی پلاسمایی که امروزه به عنوان یکی از روش های پوشش دهی مواد مختلف مورد استفاده قرار می گیرد، زمان و هزینه فرایند پوشش دهی را کاهش داده و از طرفی پوششی سخت در دمای پایین و فشار محیط بر روی سطح نمونه ایجاد می کند. پوشش اعمال شده توسط روش نیتروژن دهی پلاسمایی دارای چسبندگی بهتری نسبت به سایر روش ها است و می تواند به عنوان یک لایه میانی تأثیر زیادی روی چسبندگی لایه TiN ایفا کند.

در این پژوهش، در فصل مروری بر منابع مطالعاتی، در مورد روش های پوشش دهی ایمپلنت هایی از جنس آلیاژهای تیتانیوم، رسوب دهی فیزیکی از فاز بخار به روش کندوپاش و پوشش های TiN رسوب داده شده به روش نیتروژن دهی پلاسمایی توضیحاتی داده شده است. در ادامه کاربردهای فرایند کندوپاش و خواص پوشش های TiN لایه نشانی شده مورد بررسی قرار گرفته و کاربردهای پزشکی این پوشش ها مورد مطالعه قرار گرفته است. در فصل سوم روش کلی انجام آزمایش ها، مشخصات مواد اولیه استفاده شده، پوشش دهی نمونه ها به روش تبخیر قوس کاتدی و نیتروژن دهی پلاسمایی، روش های مشخصه یابی شامل پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، شرایط آزمون مقاومت به خوردگی و آزمون های مربوط به رفتار تریبولوژیکی و هم چنین رفتار بایولوژیکی پوشش ها با استفاده از آزمون های MTT و خون سازگاری شرح داده شده است. در فصل چهارم نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در نهایت در فصل پنجم، نتیجه های به دست آمده از این پژوهش به همراه پیشنهادهایی برای پژوهش های آینده ارائه شده است.

فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده

۲-۱- مروری بر مطالعات انجام شده

در این فصل ابتدا به منظور آشنایی بیشتر، مفاهیم اولیه در مورد پوشش‌های TiN آورده می‌شود، سپس تحقیقات و آزمایش‌هایی که توسط محققان دیگر، پیرامون و یا همسو با این پژوهش انجام شده است، مرور می‌گردد.

۲-۲- کاشتنی‌های دندانی

اگرچه استفاده از کاشتنی‌های دندانی به‌عنوان روش درمانی قابل قبول برای بیماران فاقد دندان، روشی شناخته شده است، اما موضوع واکنش بافت میزبان با سطح کاشتنی در دراز مدت، هنوز مورد توجه محققان است. از نقطه نظر آناتومی، به‌طور عمومی پذیرفته شده که کاشتنی‌های دندانی باید در تماس با انواع گوناگون بافت‌های میزبان قرار گرفته و با آن‌ها همساز گردند. علی‌رغم مدارک موجود در مورد موفقیت طولانی مدت کاشتنی‌های دندانی، باید به موارد عدم موفقیت کاشتنی‌ها نیز توجه نمود، اغلب این شکست‌ها به‌واسطه یکپارچگی ضعیف بافت‌های همبند و اپیتلیال^۱ با کاشتنی است. از نقطه نظر بیولوژیکی، خصوصیات زیرلایه کاشتنی تأثیر مستقیم روی یکپارچگی بافت نرم و سخت، و میزان چسبندگی باکتری‌ها و جرم دندانی دارد. این احتمال وجود دارد که با تکمیل اطلاعات و دانسته‌ها در مورد پاسخ‌های بیولوژیکی بافت‌های میزبان بتوان مواد به‌کار رفته را تقویت نمود و همچنین مواد جدید و اصلاح شده‌ای برای استفاده در کاشتنی‌های دندانی، تهیه نمود [1].

دانستن خصوصیات ماده کاشتنی از اهمیت بالایی برخوردار است، چراکه این خصوصیات بر شکل‌گیری اولیه فصل مشترک کاشتنی- بافت میزبان اثر می‌گذارد. خصوصیات مورد توجه عبارتند از: خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سطح کاشتنی [1].

^۱ Epithelial

۲-۳- اثر انتخاب مواد

۲-۳-۱- فلزات و آلیاژها

کاشتنی‌های دندان‌های فلزی مانند فولاد زنگ‌نزن، آلیاژهای کبالت- کروم و خانواده تیتانیوم ساخته می‌شوند. مطالعات زیادی در مورد توانایی بافت‌های استخوان برای یکپارچه شدن با سطوح کاشتنی فلزی صورت گرفته است. در این مقوله، یکپارچه شدن استخوان به توانایی بافت‌های میزبان برای شکل دادن فصل مشترک فعال با سطوح کاشتنی، مربوط می‌شود، البته شکل‌گیری فصل مشترک باید بدون مداخله لایه جداکننده بافت همبند باشد. مشخص می‌گردد که بسیاری از بیومتریال‌های فلزی نظیر Ti و آلیاژهای آن از این معیار عمومی برخوردار هستند. هنگامی که به استخوان اجازه رشد بر روی تیتانیوم داده می‌شود، در نزدیک محل تماس با ماده کاشتنی زمینه‌ای آمورف و به‌طور جزئی آهکی شده، رسوب می‌کند که در این موقع شکل‌گیری الیاف کلاژن ماتریس خارج سلولی، فرایند سلول‌های استئوبلاست^۱ (فرایندهای تولید استخوان) و تشکیل زمینه به‌شدت آهکی بر روی سطح کاشتنی، انجام می‌گیرد [1].

مواد فلزی دیگر به‌واسطه‌ی گستره‌ی وسیع و متفاوت خواص مکانیکی در مقایسه با خواص مکانیکی استخوان چندان مورد توجه نیستند (جدول ۲-۱)، این موارد نتیجه پدیده‌هایی مانند محافظت در برابر تنش و تمایل به تشکیل محصولات خوردگی فوق‌العاده سمی (به‌دلیل مقاومت ناکافی در برابر خوردگی) می‌باشند [1].

پاسخ بیولوژیک ضعیف به آلیاژهای فولاد زنگ‌نزن، به‌وسیله مطالعات برون‌تن، مورد تأیید قرار گرفته است. به‌دلیل سمیت سلولی که در اثر آزاد شدن یون‌های فلزی، ایجاد می‌گردد، بافت میزبان نمی‌تواند به سطح فلز متصل شود. در نتیجه موفقیت‌های بالینی برانمارک، استفاده از مواد فلزی برای کاشتنی‌های دندان‌های را به‌طور وسیعی محدود به استفاده از تیتانیوم خالص تجاری (CP Ti) و

^۱ Osteoblast cell

به خصوص آلیاژ Ti6Al4V، کرده است [1].

جدول ۱-۲- خواص مکانیکی مواد فلزی انتخاب شده برای کاشت (در دمای محیط) در مقایسه با خواص مکانیکی استخوان [1].

مدول الاستیک (MPa × 10 ³)	محدوده نسبی (MPa)	استحکام کششی نهایی (MPa)	درصد تغییر طول	
				316L SS
۲۰۰	۲۴۰	۵۵۰	۵۰	آنیل شده
۲۰۰	۷۹۰	۹۶۵	۲۰	کار سرد شده
۲۴۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۰	CoCrMo (ASTM-F75)
۱۰۰	۵۲۰	۶۲۰	۱۸	Ti(ASTM-F67)
۱۱۰	۸۴۰	۹۰۰	۱۲	Ti-6Al-4V (ASTM-F136)
۱۸	۱۳۰	۱۴۰	۱	استخوان قشری

۲-۳-۱-۱- فولاد زنگ‌نزن

اولین فولاد زنگ‌نزن که برای ساخت کاشتنی مورد استفاده قرار گرفت، فولاد ۸-۱۸ (نوع ۳۰۲) بود که نسبت به فولاد وانادیوم‌دار بسیار سخت‌تر و مقاوم‌تر به خوردگی است. فولاد وانادیوم‌دار به علت مقاومت ناکافی به خوردگی در محیط درون‌تن، مدت زیادی به عنوان کاشتنی مورد استفاده قرار نگرفت. بعدها فولاد زنگ‌نزن ۸-۱۸ که حاوی مقادیر اندکی مولیبدن، برای اصلاح مقاومت به خوردگی در محلول کلراید بود، معرفی گردید. این آلیاژ به عنوان فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ شناخته می‌شود. در دهه ۱۹۵۰ مقدار کربن فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ از ۰/۰۸ درصد به حداکثر مقدار ۰/۰۳ درصد وزنی کاهش داده شد و این تغییر، مقاومت به خوردگی را در محلول کلراید و حساسیت این نوع فولادها را بهبود داد و پس از آن به عنوان فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L شناخته شد [1].

فولادهای زنگ‌نزن آستینیتی، به خصوص نوع ۳۱۶ و ۳۱۶L، به طور گسترده‌ای برای ساخت

کاشتنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای افزایش سختی این مواد نمی‌توان از عملیات حرارتی استفاده کرد، درحالی‌که کار سرد باعث سختی آن‌ها می‌شود. این گروه از فولادهای زنگ‌نزن غیر مغناطیسی بوده و مقاومت خوردگی بهتری نسبت به دیگر گروه‌ها دارا می‌باشند. انجمن آزمون و مواد آمریکا^۱ (ASTM) فولاد ۳۱۶L را بیشتر از فولاد ۳۱۶ برای ساخت ایمپلنت توصیه می‌کند [1].

با این وجود در انتخاب این نوع مواد باید دقت کافی شود. حتی فولادهای زنگ‌نزن ۳۱۶L هم ممکن است در شرایط خاص محیط داخل بدن و تحت تنش‌های بالا و نواحی غنی از اکسیژن، مانند نواحی در تماس با پیچ‌های صفحه شکسته‌بندی استخوان، دچار خوردگی شوند [1].

۲-۳-۱-۲ - آلیاژ کبالت- کروم

آلیاژ CoCrMo چندین دهه است که در دندانپزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد و اخیراً نیز مفصل‌های مصنوعی از آن ساخته شده است. آلیاژ CoNiCrMo کار شده، آلیاژ نسبتاً جدیدی است و هم‌اکنون از آن برای ساخت بدنه اصلی پروتزهای تحت بارگذاری سنگین مانند مفصل زانو و ران استفاده می‌شود. از آنجا که کار سرد بر روی این آلیاژ، خصوصاً در هنگام ساخت پروتزهای بزرگی مانند بدنه مفصل ران، با مشکل همراه است، تنها آهنگری گرم برای تولید کاشتنی به‌کار می‌رود. محصولات فلزی که به‌واسطه سایش، خوردگی و زخمی شدن آلیاژ، آزاد می‌شوند، ممکن است به اندام‌ها و بافت‌های مجاور محل کاشت آسیب برسانند. مطالعات برون‌تن مشخص نموده که ذرات ریز کبالت برای سلول‌های استخوان‌ساز انسانی سمی هستند و از سنتز کلاژن نوع I، کلسیم استخوانی/ و فسفات آلكالین در محیط کشت ممانعت به‌عمل می‌آورند. بررسی سمیت فلزات خارج شده از آلیاژها در محیط برون‌تن نشان داده است که خروج کبالت و نیکل در غلظت ۰.۵٪ منجر به سمیت بسیار شدید می‌شود، چراکه همه پارامترهای زیستی بعد از ۲۴ ساعت تغییر می‌کنند. خروج کروم از آلیاژها

^۱ American society for testing and materials

سمیت کمتری نسبت به کبالت و نیکل ایجاد می‌کند [1].

۲-۳-۱-۳-۲ - تیتانیوم و آلیاژهای پایه تیتانیوم

تلاش برای استفاده از تیتانیوم برای ساخت کاشتنی به حدود دهه‌ی ۱۹۳۰ بر می‌گردد. در آن زمان مشخص شده بود که تیتانیوم، همانند فولاد زنگ‌نزن و آلیاژ CoCrMo، در ران‌گره زیست‌سازگاری خوبی دارد. وزن کم تیتانیوم و خصوصیات مکانیکی و شیمیایی خوب از جمله خصوصیات برجسته این ماده برای استفاده در کاشتنی‌ها به‌شمار می‌رود. چهار گروه تیتانیوم خالص آلیاژی و تجاری که در کاشتنی‌های جراحی مورد استفاده قرار می‌گیرند، در جدول ۲-۲ ارائه شده است. درصد ناخالصی‌هایی مانند اکسیژن، آهن و نیتروژن، این چهار گروه را از هم جدا می‌کند. به‌خصوص اکسیژن اثر زیادی بر چقرمگی و استحکام دارد [1].

آلیاژ Ti6Al4V به‌طور گسترده‌ای برای ساخت کاشتنی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد که مشخصات آن در جدول ۲-۳ آمده است. عناصر آلیاژی اصلی، آلومینیوم (۵/۵-۶/۵٪) و وانادیوم (۳/۵-۴/۵٪) می‌باشند. تیتانیوم ماده‌ای آلوتروپیک^۱ است که در دمای بالاتر از ۸۸۲ °C ساختمان مکعب مرکزدار^۲ (bcc, β -Ti) و در زیر این دما ساختار هگزاگونال فشرده^۳ (hcp, α -Ti) دارد [1].

^۱ Allotropic

^۲ Body-centered cubic

^۳ Hexagonal close-packed

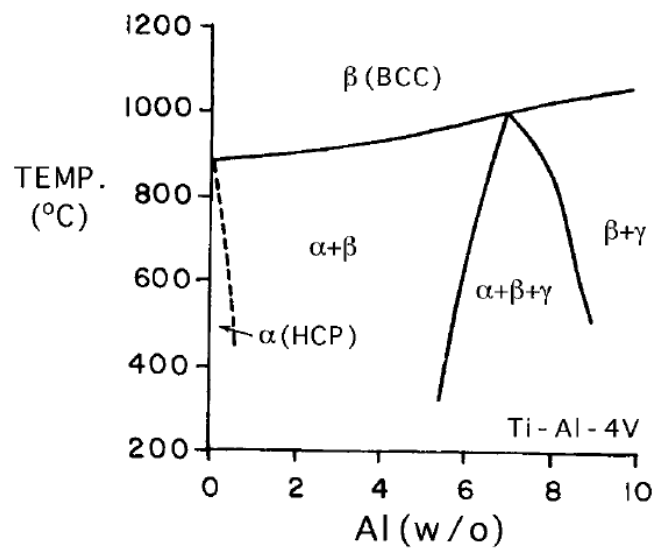
جدول ۲-۲- ترکیب شیمیایی آلیاژهای تیتانیوم (ASTM F67-89, F136-84) [1].

عنصر	نوع ۱	نوع ۲	نوع ۳	نوع ۴	Ti6Al4V
نیتروژن	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۰۵
کربن	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۱۰	۰/۰۸
هیدروژن	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۰/۰۱۵	۰/۰۱۲۵
آهن	۰/۲۰	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۵۰	۰/۲۵
اکسیژن	۰/۱۸	۰/۲۵	۰/۳۵	۰/۴۰	۰/۱۳
تیتانیوم	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰

جدول ۳-۲- خصوصیات مکانیکی آلیاژهای تیتانیوم (ASTM F67-89, F136-84) [1].

خاصیت	نوع ۱	نوع ۲	نوع ۳	نوع ۴	Ti6Al4V	Ti13Nb13Zr
استحکام کششی (MPa)	۲۴۰	۳۴۵	۴۵۰	۵۵۰	۸۶۰	۱۰۳۰
استحکام تسلیم (MPa) (۰/۲٪)	۱۷۰	۲۷۵	۳۸۰	۴۸۵	۷۹۵	۹۰۰
افزایش طول (%)	۲۴	۲۰	۱۸	۱۵	۱۰	۱۵
کاهش سطح مقطع (%)	۳۰	۳۰	۳۰	۲۵	۲۵	۴۵

آلیاژهای تیتانیوم را می‌توان تقویت نمود و خواص مکانیکی را از طریق کنترل ترکیب شیمیایی و فرایندهای ترمومکانیکی تغییر داد. با افزودن عناصر آلیاژی به تیتانیوم محدوده گسترده‌ای از خواص را می‌توان فراهم نمود، (۱) آلومینیوم باعث پایداری فاز α می‌شود که در نتیجه آن دمای انتقال فاز α به β افزایش می‌یابد، (۲) وانادیوم، فاز β را با پایین آوردن دمای انتقال α به β ، پایدار می‌کند (شکل ۱-۲) [1].



شکل ۱-۲- بخشی از دیاگرام فازی Ti-Al-V در ۴ w/o V [1].

استحکام این مواد در محدوده وسیعی تغییر می‌کند، این محدوده از استحکام، پایین‌تر از استحکام فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ یا آلیاژ CoCr تا استحکام بالاتر از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ تابکاری شده یا آلیاژ CoCrMo ریختگی تغییر می‌کند، اما استحکام ویژه آن‌ها در مقایسه با مواد کاشتنی دیگر بسیار بالاتر است. با این حال تیتانیوم استحکام برشی ضعیفی دارد که در نتیجه آن را برای ساخت وسایلی مانند پیچ‌های استخوان، صفحات و کاربردهای مشابه، نامناسب می‌سازد. این خصوصیت هم‌چنین باعث خراش برداشتن یا قفل شدن این آلیاژ در تماس با خودش یا دیگر فلزات می‌شود. حرکتهای ظریف در فصل مشترک پروتز-سیمان و سیمان-استخوان اجتناب‌ناپذیر است و به تبع آن ذرات اکسید تیتانیوم و آلیاژ تیتانیوم

در پروتزه‌های مفصلی سیمان کاری شده، آزاد می‌شوند. در مواردی این ذرات ساییده شده در مایع پیرامون کاشتنی انباشته شده و باعث ایجاد واکنش سلول‌های غول‌پیکر در پیرامون آن‌ها می‌شود. این تجمع کیستی^۱ به بزرگ شدن ادامه می‌دهد و خلط به شدت سیاه رنگی حاوی ذرات سایش یافته تیتانیوم و سلول‌های هیستوسیتیک^۲، در هنگام تنفس ظاهر می‌گردد [1].

از نقاط ضعف تیتانیوم در استفاده‌های پزشکی می‌توان به استحکام برشی کم، مقاومت به سایش ضعیف و روش تولید دشوار اشاره کرد. نرخ اصطکاک و سایش زیاد ناشی از حضور اکسید در سطح است که تحت بار کم و سایش لغزشی آرام قرار می‌گیرد. اگر پوشش محافظ شکسته شود، آن‌گاه سطح تیتانیوم در معرض محیط قرار می‌گیرد و اگر لایه محافظ نتواند بازسازی شود، تحت تنش‌های برشی شدید قرار می‌گیرد و با مفاصل اطراف خود جوش سرد برقرار می‌کند. جدا شدن تناوبی لایه اکسید و تشکیل مجدد لایه اکسیدی باعث مصرف مواد کاشتنی می‌شود. به تبع با ادامه این پدیده، زبری سطح افزایش یافته و با ایجاد ذرات خشن و سخت اکسیدی سایش خراشان در سطح کاشتنی رخ می‌دهد. از این رو از تیتانیوم برای ساخت اتصالات مفاصل استفاده نمی‌شود اما به عنوان بخش سازه‌ای کاشتنی‌های ارتوپدی استفاد می‌شود، مانند؛ ساقه مفصل ران. روش‌ها و فن‌های متعدد مهندسی سطح مانند انواع روش‌های پوشش‌دهی، اصلاح سازی سطح، کاشت یونی برای بهبود رفتار تریبولوژی تیتانیوم استفاده می‌شود [2].

۲-۳-۱-۴ - فلزات دیگر

تانالوم در مطالعات کاشت در بدن حیوانات استفاده شده و زیست‌سازگاری خوبی نشان داده است. به‌واسطه خواص مکانیکی ضعیف و چگالی بالا ($16/6 \text{ g/cm}^3$)، از آن برای ساخت نخ‌های بخیه سیمی مورد استفاده در جراحی پلاستیک و اعصاب و هم‌چنین در تهیه رادیو ایزوتروپ‌های مورد

^۱ Cystic collection

^۲ Histiocytic

استفاده در درمان تومورهای مثانه استفاده شده است. فلزات گروه پلاتین^۱ (PGM) مانند Ru, Ir, Rh و Os, Pd, Pt مقاومت به خوردگی عالی دارند اما خواص مکانیکی آن‌ها ضعیف است [1].

۲-۳-۱-۵- سرامیک‌ها و پوشش‌های سرامیکی

استفاده از کاشتنی‌هایی از جنس یاقوت کبود بلورین یا سرامیک Al_2O_3 ، موضوعی مهم در حوزه کاشتنی‌های دندانانی است. اگرچه سازگاری عالی بیولوژیکی این ماده به اثبات رسیده است، اما این کاشتنی‌ها از عمومیت زیادی در ایالات متحده آمریکا برخوردار نیستند [1].

راهکار مناسب برای افزایش پاسخ‌های بافتی در فصل مشترک کاشتنی دندانانی، استفاده از مواد سرامیکی است که حاوی کلسیم فسفات^۲ (CP) باشند. استفاده از مواد کلسیم-فسفات به صورت توده‌ای یا در شکل ذرات یا به‌عنوان پوشش‌هایی بر روی زیرلایه‌های فلزی، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. اگرچه پاسخ‌های بیولوژیک به پوشش‌های هیدروکسی آپاتیت (HA)^۳ امیدبخش هستند، فاکتورهای دیگر مرتبط با این پوشش‌ها و تأثیر آن‌ها، به صورت سؤال باقی مانده است [1].

۲-۴- خوردگی بیومواد

خوردگی مهم‌ترین رفتار الکتروشیمیایی بیومواد در لحظه قرارگیری در الکترولیت احاطه کننده آن‌ها در بدن است که منجر به تخریب آن از طریق تولید انواع هیدروکسیدها، اکسیدها و سایر ترکیبات می‌شود. از اثرات منفی که در فرایند درمان دارد، می‌توان به کاهش محسوس عمر خستگی و استحکام تسلیم بیوماده اشاره کرد که نهایتاً به انهدام مکانیکی بیوماده می‌انجامد. رهایش محصولات خوردگی در بدن موجب اتفاقات ناگوار بیولوژی (مانند تغییر رنگ، واکنش‌های بیرونی بدن) می‌شود.

^۱ Platinum group metals

^۲ Calcium phosphate

^۳ Hydroxy Apatite

در برخی موارد نیز درد و تورم در اطراف کاشتنی دیده می‌شود، درحالی که، هیچ‌گونه عفونتی وجود ندارد. خوردگی‌های خاص و محصولات سایش در استخوان پروتزی منجر به بروز مجموعه‌ای از حوادث ناگوار در اطراف پروتز می‌شود [2].

۲-۵- شکست و رفتار سطحی در بیومواد

کاشتنی‌ها عمدتاً از جنس فلز، سرامیک، پلیمر و کامپوزیت آن‌ها هستند. در شرایط تحت بار از فلزات به حالت تک‌فاز یا چندفاز، به دلیل استحکام بالایی که دارند، استفاده می‌شود. به‌طور مثال تیتانیوم و آلیاژهای پایه تیتانیوم به‌طور وسیعی در ساخت تجهیزات و پروتزهای مربوط به انسان به دلیل زیست‌سازگاری با بافت احاطه‌کننده و خواص مکانیکی قابل اطمینان استفاده می‌شوند. از آلیاژ Ti-6Al-4V به‌طور گسترده‌ای در کاربردهای ارتوپدی مانند تعویض سر استخوان ران استفاده می‌شود. با این حال، مشکل شکست بیومواد هنگامی که تحت بار قرار می‌گیرند، مانند کاشتنی‌ها، امری رایج در محافل پزشکی - بالینی است. کاشتنی‌ها وقتی در محل مورد نظر قرار گرفته می‌شوند، ناخواسته تحت نیرو (بار) قرار می‌گیرند. به‌طور مثال، عدم هم‌خوانی بین کاشتنی فلزی و بافت استخوانی موجب توزیع تنش در فصل مشترک استخوان - کاشتنی می‌شود [2].

۲-۶- تریبولوژی

ایمنی استفاده از بیومواد کاشتنی وابستگی شدیدی به شکست و رفتار تریبولوژی آن‌ها دارد. بررسی رفتار تریبولوژی در کاشتنی تحت بار، به‌طور مثال مفاصل مصنوعی ران، صفحات استخوان، کاشتنی‌های دندان، که اغلب تحت سایش و تخریب سطح در اثر قرارگیری با بافت احاطه‌کننده کاشتنی هستند، ضروری است. خرده‌های ایجاد شده از سایش ممکن است با بافت اطراف واکنش‌هایی ناخواسته دهند مانند آلودگی و عفونت و دردهای مزمن که به حذف شدن برخی بافت‌ها می‌انجامد که در نهایت منجر به عدم گیرش و تخریب بیوماده شوند [2].

۲-۷-اصلاح سطحی بیومواد

بیوماده‌ای که برای درمان استفاده می‌شود، بایستی برخی مشخصات را داشته باشد. خواص سطحی و حجمی مناسب بیوماده بسیار مهم است. در مرحله اول پیوند کاشتنی در بدن، سطح آن در تماس با یون‌های محیط آب میان بافتی، پلازما و سلول‌های خون و بافت‌ها قرار می‌گیرد. اولین واکنشی که بافت احاطه‌کننده از خود نسبت به کاشتنی بروز می‌دهد، بسیار به مشخصات سطحی کاشتنی بستگی دارد. برای این منظور بیومواد بایستی حداکثر زیست‌سازگاری و حداقل واکنش نامطلوب را با بافت احاطه‌کننده و حداقل خوردگی را در آن محیط داشته باشند. با اصلاح ساختار سطحی امکان بهبود استحکام پیوندی، مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی، زیست‌سازگاری، خون‌سازگاری، جذب پروتئین‌ها، چسبندگی سلول‌ها و واکنش با بافت میزبان فراهم خواهد شد [2].

اصلاح سطحی، فرایندی است که به‌وسیله آن می‌توان ساختار، ترکیب و مورفولوژی^۱ بیومواد را دگرگون کرد. اصلاح سطحی بیومواد به دو صورت انجام می‌شود: (۱) تغییر و اصلاح اتم‌ها و مولکول‌های سطحی به کمک فرایندهای شیمیایی و یا فیزیکی (۲) پوشش‌دهی به کمک یک عامل زیست‌سازگار یا زیست‌فعال به‌منظور بهبود درمان بافت‌ها [2].

در میان روش‌های معرفی شده، به‌نظر می‌رسد که روش اصلاح سطحی به کمک پلازما به دلیل ایجاد سطح مناسب درحالی که حجم بیوماده دست‌خوش تغییرات شدیدی نشده است، روشی مطمئن در این حوزه باشد [2].

۲-۸-پوشش‌های TiN

در اواخر دهه ۱۹۶۰ ماده‌ای تحت عنوان TiN معرفی شد که به‌دلیل سختی بالا، استحکام چسبندگی بسیار قوی، پایداری در دماهای بالا، مقاومت به خستگی مطلوب، غیر سمی بودن به‌سرعت

^۱ morphology

جای خود را در مهندسی سطح پیدا نمود. با داشتن خواص فیزیکی منحصر به فرد در این سرامیک غیر اکسیدی و اعمال آن بر روی سطح قطعات، مقاومت به خوردگی و سایش افزایش یافته و چسبندگی بسیار خوبی با زیرلایه حاصل می‌گردد. از این ماده در مصارف هوافضا، تجهیزات پزشکی، ابزارهای برشی و... استفاده می‌شود [3].

به‌طور کلی روش‌های مرسوم تولید پوشش‌های TiN شامل: ۱- رسوب فیزیکی از فاز بخار (PVD) شامل تبخیر، تبخیر قوس کاتدی^۱ و...، ۲- رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD)^۲، ۳- فرایندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی، ۴- فرایندهای پاششی (تفنگ‌های احتراقی، پلاسمایی و انفجاری) می‌باشند [3].

در بین این روش‌ها، رسوب قوس کاتدی با انرژی جنبشی بالا برای نمونه‌های رسوب داده شده شناخته می‌شود، به‌گونه‌ای که تسهیل در درهم‌آمیختن زیرلایه و پوشش تا چند نانومتر منجر به چسبندگی بهتر پوشش و داشتن حداقل تنش باقی مانده در پوشش‌ها می‌شود [4].

مولاریوس و همکارانش در سال ۱۹۸۷ میلادی در پژوهشی نشان دادند که پوشش ایجاد شده توسط روش PVD باعث بهبود و افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود [5]. در سال ۱۹۹۰ میلادی، تأثیر روش‌های مختلف پوشش‌دهی توسط پارک و همکارانش بررسی شد. آن‌ها نشان دادند که لایه میانی کروم و نیکل، مقاومت به خوردگی پوشش TiN بر روی زیرلایه AISI 304 را بهبود می‌بخشد [6]. بنابراین بهبود روش‌های پوشش‌دهی مستلزم جلوگیری از خوردگی است. که از طریق اصلاح ساختار سطح زیرلایه از طریق نفوذ پلازما قبل از فرایند پوشش‌دهی به‌دست می‌آید [7].

^۱ Cathodic Arc Deposition

^۲ Chemical vapor deposition

۲-۸-۱- فرایند کند و پاش^۱

در دهه‌های اخیر از فرایند کندوپاش برای ایجاد پوشش‌های نازک مقاوم به سایش استفاده زیادی شده است. هرگاه تخلیه الکترونی بین آند و کاتد باعث یونیزه شدن گازهای موجود در حد فاصل آنها شود، جریانی از یون‌های گازی شتاب‌دار به وجود می‌آید که با سرعت زیادی به کاتد (هدف) برخورد کرده و اصطلاحاً آن را بمباران می‌کند. برخورد یون‌ها به سطح کاتد، سبب کنده شدن اتم‌ها یا خوشه‌های اتمی از سطح و پاشیده شدن آنها در محیط اطراف کاتد می‌شود که به این پدیده، کند و پاش گفته می‌شود. چنین به نظر می‌رسد که سینتیک رشد، ساختار و خواص پوشش‌های حاصل از فرایندهای کند و پاش تحت تأثیر پارامترهای متعددی از جمله ولتاژ تخلیه، دمای پیش‌گرم، ولتاژ اعمالی، فشار گاز، انرژی و جرم اولیه ذرات، فاصله مسیر آزاد ذرات و مشخصات پلاسما قرار دارند. بنابراین تنها از طریق کنترل دقیق این پارامترها است که می‌توان پوشش‌های تکرارپذیر و مترامی را ایجاد نمود. از مهم‌ترین مزایای فرایندهای کند و پاش در مقایسه با سایر فرایندهای لایه نشانی، می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: ۱- یکنواختی ضخامت لایه، ۲- امکان رسوب مواد دیرگداز، ۳- ایجاد لایه‌های عایق، ۴- امکان کند و پاش سطوح وسیعی از مواد هدف، ۵- عدم وجود خوشه یا ترشحات^۲ اتمی در ذرات کند و پاش شده، ۶- عدم وجود قطره در ذرات کند و پاش شده [8].

TiN مهم‌ترین لایه سخت و مقاوم به سایش است که از طریق کند و پاش قابل ایجاد است. این ماده اصولاً به‌واسطه سختی بالا و رنگ طلایی، توجه زیادی را در کاربردهای صنعتی به خود معطوف نموده است [8].

۲-۸-۲- رسوب فیزیکی بخار

اصولاً تبخیر، ایجاد بخار از فاز مذاب یا جامد به‌وسیله حرارت‌دهی است. تبخیر در یک محیط

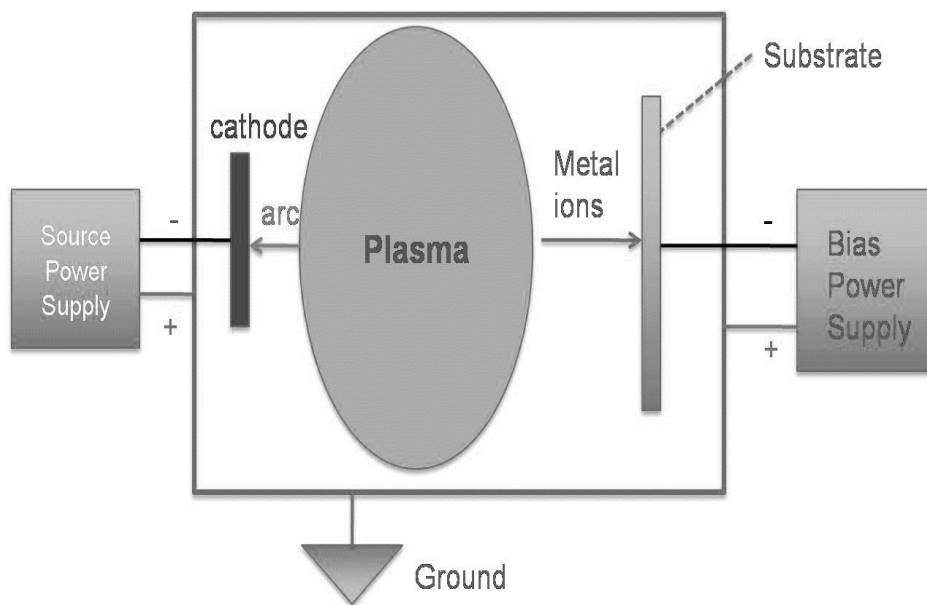
^۱ Sputtering

^۲ Spitting

کنترل شده (مثل خلأ) باعث ایجاد جریانی از اتم‌ها به صورت بخار می‌شود. این بخار را می‌توان با رسوب روی یک ماده دیگر (زیرلایه) متراکم نمود. منابع تبخیر عموماً بر حسب حرارت ورودی مورد استفاده برای تبدیل حالت جامد یا مایع به بخار، تقسیم‌بندی می‌شوند [8].

۲-۸-۳- فرایند تبخیر قوسی^۱

منبع تبخیر برای ایجاد پوشش TiN در فرایند قوس، یک کاتد تیتانیومی است. این منبع تحت جریان بالا و ولتاژ کم کار می‌کند. همان‌طور که در شکل ۲-۲ نشان داده شده است، دیواره محفظه دارای اتصال به زمین بوده و به‌عنوان آند عمل می‌کند. این فرایند را می‌توان تحت شرایط خلأ بالا در محیطی از گاز خنثی یا فعال (نظیر نیتروژن) برای تولید پوشش‌های نیتریدی سخت به کار برد. ایجاد قوس معمولاً از طریق تماس لحظه‌ای سر یک سیم متصل به زمین، با سطح کاتد صورت می‌گیرد. این عمل سبب وقوع تخلیه الکتریکی پایدار می‌گردد [8].



شکل ۲-۲- شماتیک دستگاه قوس کاتدی.

^۱ Arc evaporation system

۲-۸-۴- فرایندهای پلاسمایی

پلاσμα به طور خلاصه عبارت است از گاز یونیزه شده. در عمل، این تعریف به معنی آن است که کسری از اتم‌های یک گاز، یونیزه شده‌اند و این اتم‌های یونیزه شده به همراه الکترون‌ها و اتم‌های گازی غیر یونیزه، همگی در داخل محفظه خلا در حال برخوردند. به طور کلی پلاسمایها را می‌توان به سه دسته تقسیم‌بندی نمود: پلاسمای ایجاد شده تحت ولتاژهای بالا، پلاسمای ایجاد شده تحت فرکانس‌های بالا و پلاسمای ایجاد شده تحت بمباران الکترونی بر پایه فیلامان [8].

در فرایندهای پلاسمایی، اندازه دانه‌ها و جهت کریستالی لایه‌های فلزی به شرایط کندوپاش بستگی زیادی دارد. معمولاً کندوپاش در فشار پایین، به تشکیل لایه‌هایی با تراکم زیاد، اندازه دانه‌هایی نسبتاً ریز و تنش‌های داخلی قابل توجه، منجر می‌گردد. برعکس، تحت فشارهای بالا، لایه‌های متخلخل با تنش‌های داخلی تشکیل می‌شوند [8].

بخش قابل ملاحظه‌ای از روش‌هایی که برای بهبود خواص سطحی، تولید لایه‌های نازک، ایجاد پوشش‌های سخت و نیز تمیزکاری سطوح^۱ توسعه یافته‌اند، بر مبنای به کارگیری پلاσμα استوارند. چنانچه در محیط پلاσμα یک گاز واکنش‌گر حضور داشته باشد، امکان ایجاد ترکیبات خاص نظیر نیتريد‌ها بر سطح نمونه وجود خواهد داشت [8].

۲-۸-۴-۱- پلاسمای نوع DC

یکی از ساده‌ترین روش‌های ایجاد پلاσμα، تخلیه دیود DC^۲ است. این روش مستلزم استفاده از محفظه تحت خلأ است که معمولاً توسط تعدادی پمپ خلأ، تا فشارهای بسیار پایین تخلیه می‌شود. تحت فشارهای پایین، گاز تا حصول فشار مورد نظر به محفظه تزریق می‌شود. پلاسمای DC شامل دو الکتروود درون محفظه خلأ و یک منبع ولتاژ خارجی است. یک میدان الکتریکی میان الکتروودها وجود

^۱ Surface cleaning

^۲ DC-diode plasma

دارد. الکترون‌های آزادی که به هر دلیل نزدیک کاتد قرار گرفته‌اند در اثر برقراری اختلاف پتانسیل، سریعاً به سمت آند شتاب می‌گیرند. از پلاسمای نوع DC برای رسوب‌دهی به روش کندوپاش موادی که در موقعیت کاتد واقع شده‌اند، استفاده می‌شود [8].

۲-۸-۴-۲- پلاسمای الکترولیتی^۱

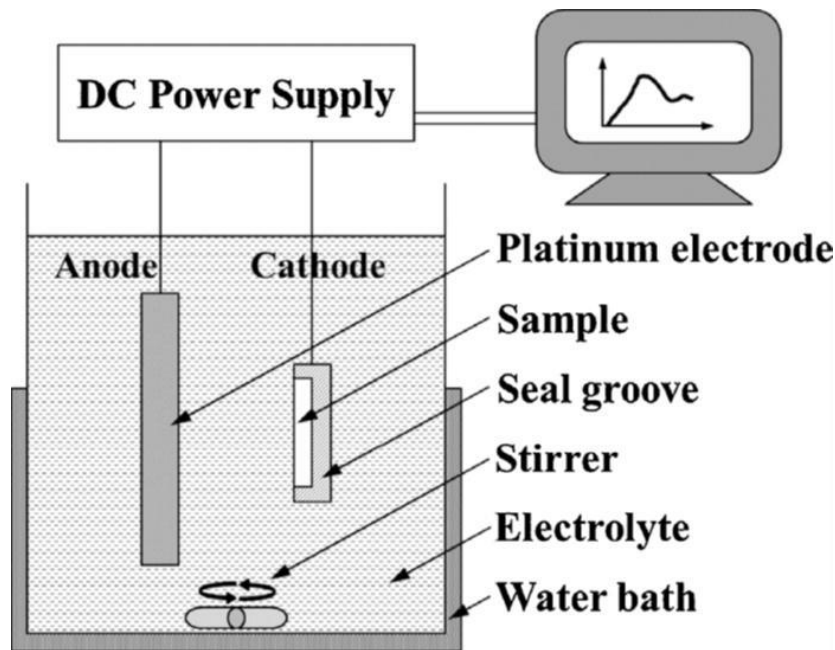
در تکنولوژی رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی، از تخلیه بارهای ریز پلاسمای قوسی یا جرقه در یک محلول آبی برای یونیزه کردن واسطه‌های گازی از محلول استفاده می‌شود، به طوری که ترکیبات پیچیده‌ای روی سطح زیرلایه فلزی از طریق برهم‌کنش‌های شیمیایی پلاسمای ایجاد می‌شوند. به طور کلی، رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی (PED)^۲ می‌تواند در ناحیه آندی (PEO)^۳ و کاندی (CPED)^۴ قرار گیرد. در حال حاضر CPED برای کربوراسیون، نیتريداسیون، بوریزاسیون، رسوب فلز، پوشش اکسیدی، اصلاح سطح و تمیزکاری و آماده‌سازی نانولوله‌های کربنی و فیلم‌های الماس مانند و ... توسعه یافته است. این روش در سال ۱۹۹۹ توسط یروخین و همکاران برای اولین بار پیشنهاد داده شد. مزایای زیادی در آماده‌سازی پوشش با فرایند CPED وجود دارد. اول از همه نرخ رسوب CPED بسیار بالا است. دوم اینکه پوشش‌های آماده شده توسط این روش خواصی از قبیل سختی بالا، ساختار نانو کریستال، چسبندگی متالورژیکی با بستر، پوشش‌دهی مناسب و مقاومت در برابر خوردگی را به نمایش می‌گذارند. همچنین این روش به دلیل هزینه کم و پوشش‌دهی سطح فلزات با عناصر غیر فلزی و توانایی نیتريد کردن از اهمیت بالایی برخوردار است. شماتیک دستگاه CPED در شکل ۲-۳ نشان داده شده است [9].

^۱ Plasma electrolytic

^۲ Plasma electrolytic deposition

^۳ Plasma electrolytic oxidation

^۴ Cathodic plasma electrolytic deposition



شکل ۲-۳ شماتیک دستگاه CPED [9].

۲-۹- مروری بر پژوهش‌های پیشین

ویلسون و همکاران در سال ۱۹۹۳ در پژوهشی به مقایسه خواص خستگی و سایشی پوشش‌های TiN، CrN و پوشش دولایه ایجاد شده توسط روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی و رسوب‌دهی فیزیکی/پلاسمایی بخار (PAPVD)^۱ بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V پرداختند. برای تعیین سختی و قابلیت تحمل بار در پوشش‌ها از بار ۵-۲۰۰ gf و برای زیرلایه از بارهای ۱۵-۲۰۰ gf استفاده شد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار سختی مربوط به زیرلایه نیتريد شده (۱۴۰۰ HK) در مقایسه با پوشش TiN (۵۵۰ HK) و پوشش CrN (۶۵۰ HK) است. با وجود ضخامت کمتر پوشش CrN نسبت به TiN، این پوشش سختی بیشتری از خود نشان می‌دهد. برای بررسی رفتار سایشی نمونه‌ها، از آزمون پین روی دیسک^۲ استفاده شد. نتایج این آزمون مقاومت به سایش ضعیف زیرلایه را نشان داد. همچنین، پوشش دولایه TiN و CrN وزن از دست رفته توسط آزمون سایش را به حداقل رسانده و

^۱ Plasma-assisted physical vapour deposition

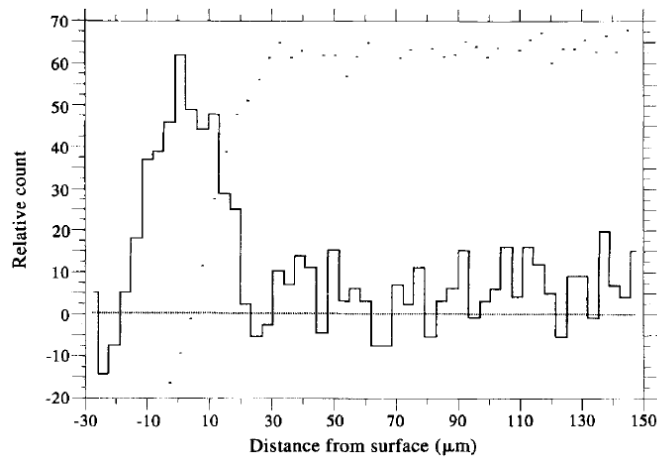
^۲ Pin on disc

رفتار سایشی بهتری از خود نشان دادند. این امر می‌تواند در نتیجه حذف آلاینده‌ها، مانند اکسید تیتانیوم در هنگام تمیزکاری اسپاترینگ اولیه برای نیتريداسیون باشد. با استفاده از آزمون خستگی برای ۱۰ سیکل یا تا زمان شکست نمونه‌ها، مشخص گردید که پوشش‌های CrN، TiN و پوشش‌های دولایه تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقاومت به خستگی نمی‌گذارند، اما منحنی S-N را بهبود بخشیده و از طرفی حد تحمل بار را افزایش می‌دهند [10].

ییلباس و همکاران در سال ۱۹۹۵ میلادی در پژوهشی به بررسی خواص خوردگی پوشش‌های TiN ایجاد شده توسط روش PVD و نیتروژن‌دهی پلاسمایی بر روی نمونه‌های Ti-6Al-4V پرداختند. در روش PVD یک لایه تیتانیوم در دمای 260°C و در اتمسفر آرگون توسط یک منبع مغناطیسی DC رسوب داده شد و سپس یون‌های نیتروژن روی سطح نمونه نفوذ داده شد. در روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی نیز نسبت گاز هیدروژن و نیتروژن ۱:۹ گزارش شد. مشخصات عمق پوشش TiN و منطقه نیتروژن با استفاده از تکنیک NRA^۱، که به صورت غیر مخرب به تعیین نیتروژن با کمک آنالیز γ -Ray می‌پردازد، به دست آمد. عمق پوشش TiN، $4\mu\text{m}$ و برای پوشش نیتريدی $60\mu\text{m}$ گزارش شد. شکل ۴-۲ عمق منطقه نفوذی نیتروژن برای نمونه‌های نیتروژن پلاسمایی را با استفاده از تکنیک NRA نشان می‌دهد. در پوشش‌های نیتروژن پلاسمایی، لایه نیتريدی تا حدودی افزایش یافت. با بررسی نتایج حاصل از آنالیز SEM یک لایه غیر یکنواخت اکسیدی سفید رنگ در زیر پوشش TiN مشاهده شد. آزمون خوردگی در محلول آبی H_2SO_4 به همراه NaCl انجام شد. بررسی نتایج آزمون خوردگی، نشان داد که نمونه‌های نیتروژن پلاسمایی دارای دانسیته جریان خوردگی بیشتری می‌باشند و درحالی که در پوشش‌های TiN کمترین مقدار دانسیته جریان خوردگی گزارش شد. نرخ پایین خوردگی پوشش TiN به دلیل تعداد کمتر نواقص و ترک‌ها و همچنین امکان تشکیل لایه اکسیدی در زیر پوشش که به طور شیمیایی فعال بوده گزارش شد. از طرفی علت مقاومت به خوردگی ضعیف پوشش‌های نیتريدی

^۱ Nuclear reaction analysis

کاشت غیریکنواخت N^+ بر روی سطح بیان شد [7].



شکل ۲-۴- عمق منطقه نفوذی نیتروژن برای نمونه‌های نیتروژن پلاسمایی با استفاده از تکنیک NRA [7].

بردگی و همکاران در سال ۱۹۹۶ در پژوهشی به بررسی رفتار سیتوسازگاری آلیاژهای Ti-6Al-4V و Ti-5Al-2/5Fe به منظور کاربرد در فیبروبلاست و استئوبلاست‌های انسانی پرداختند. برای بهبود رفتار سایشی و خوردگی نمونه‌ها در این پژوهش، از سه روش برای پوشش‌دهی و اصلاح سطح آلیاژهای یادشده استفاده شد، که شامل (۱) کاشت نیتروژن از طریق تخلیه تابشی^۱ (۲) نیتروژن‌دهی پلاسمایی و (۳) رسوب‌دهی TiN با استفاده از روش PACVD می‌باشند. برای بررسی ویژگی‌های سطحی از آنالیز XRD استفاده شد. در پوشش‌های اعمال شده به روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی و PACVD چهار فاز Ti_2AlN ، Ti_2N ، TiN و فاز تثبیت‌کننده نیتروژن α شناسایی شد. آزمون میکروسختی در بار $0.5 N$ صورت پذیرفت. سختی سطح نمونه‌های دارای پوشش، به‌طور قابل توجهی نسبت به زیرلایه بهبود پیدا نمود. از طرفی تفاوت قابل توجهی بین سختی پوشش PACVD و نیتروژن‌دهی پلاسمایی مشاهده نشد. آزمون خوردگی پلاریزاسیون با استفاده از محلول نمکی متعادل شده هانک^۲ برای بررسی

^۱ Glow discharge nitrogen implantation

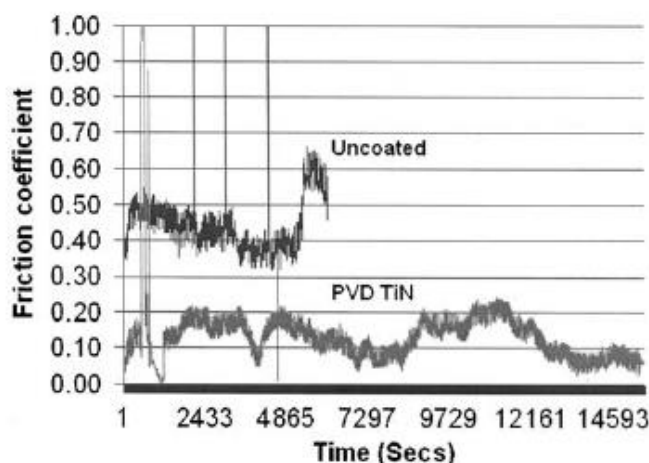
^۲ Hanks balanced salt solution

رفتار خوردگی نمونه‌ها، مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که مقاومت به خوردگی برای تمام سطوح اصلاح شده حفظ شده و همچنین، در هر روش پوشش‌دهی مقدار اندازه‌گیری شده چگالی جریان کمتر از $0.06 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ گزارش شد. برای بررسی سیتوسازگاری پوشش‌های ایجاد شده، از کشت سلولی با استفاده از سلول انسانی استفاده شد. نتایج نشان داد که فرایند نیتريداسیون به‌طور قابل ملاحظه‌ای گسترش و زنده ماندن سلول‌ها را کاهش داده و پس از بررسی تصاویر حاصل از آنالیز SEM، سطح به‌صورت نامنظم مشاهده شد. [11].

فینت و همکاران در سال ۲۰۰۰ در پژوهشی به مقایسه Ti خالص تجاری و آلیاژ (Ti-6Al) 4V و همچنین بررسی تأثیر پوشش هیدروکسی آپاتیت روی ایمپلنت دندانی پرداختند. به این منظور، ۱۷ نوع پیچ ایمپلنت درون غشای استخوان درشت نی دو گوسفند در مدت زمان‌های ۴، ۸ و ۱۲ ماه قرار گرفتند. برای بررسی غلظت تیتانیوم موجود در نمونه‌ها از آزمون القای پروتون اشعه ایکس (PIXE)^۱ و همچنین از آنالیز EDX استفاده شد. تیتانیوم به‌مقدار ۲۵ ppm تا ۴۰ ppm، در بافت‌های نرم و در سرتاسر محل اتصال بافت با ایمپلنت مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد که بازسازی استخوان می‌تواند تجمع موضعی تیتانیوم را کاهش دهد. اگر استخوان در رابطه با اتصال موضعی با تیتانیوم بازسازی شود، در این صورت تجمعی از تیتانیوم در سلول‌های جذب مجدد استخوان مشاهده می‌شود. از طرفی، آنالیز PIXE نشان داد که تیتانیوم صرف نظر از نوع فلز یا زمان اتصال، از هر نمونه ایمپلنت آزاد می‌شود. همچنین فاصله نفوذی با افزایش زمان رابطه مستقیم دارد. در این مطالعه هیچ تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین تیتانیوم خالص تجاری و آلیاژ تیتانیوم مشاهده نشد. از طرفی پوشش هیدروکسی آپاتیت نیز تأثیری روی نتایج نگذاشت. با این حال، مقداری تیتانیوم از ایمپلنت ترشح می‌شود. به‌گونه‌ای که باعث افزایش غلظت تیتانیوم در بافت‌های اطراف ایمپلنت می‌گردد. تأثیر آزاد شدن تیتانیوم در مدت زمان طولانی می‌تواند نگران‌کننده باشد [12].

^۱ Proton induced X-ray emission

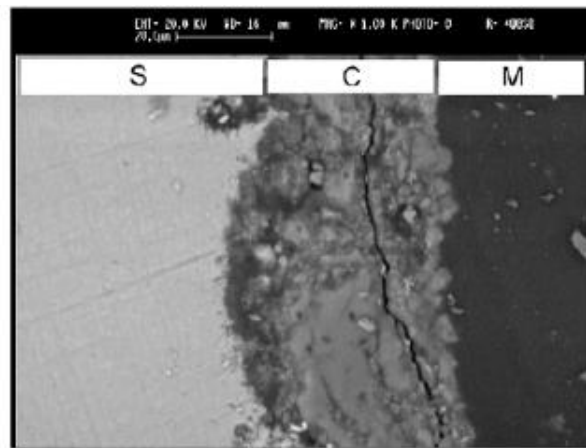
کاماراج و همکاران در سال ۲۰۰۶ در پژوهشی به بررسی خصوصیات آسیب‌های خستگی پوشش‌های TiN رسوب داده شده به روش PVD بر روی زیرلایه‌ای از آلیاژهای بیوپزشکی تیتانیوم پرداختند. خستگی یک نوع از آسیب‌های چسبندگی پوشش است که به علت حرکت‌های کوچک نوسانی بین ۲ مفصل در بدن که تحت بارهای سیکلی یکنواخت یا غیریکنواخت قرار می‌گیرند، ایجاد می‌شود. در این پژوهش نمونه‌هایی از جنس آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V و Ti-6Al-7Nb انتخاب شده و سپس پوشش TiN با ضخامت $2\ \mu\text{m}$ روی هر دو نمونه توسط روش PVD رسوب داده شد. آزمون‌های خستگی در محیط مشابه بدن، با استفاده از محلول رینگر و در دمای $37\ ^\circ\text{C}$ انجام شد. در طول آزمون بارهایی از ۳ تا $7/5\ \text{kN}$ بر روی پوشش اعمال گردید. با توجه به منحنی S-N به دست آمده از آزمون خستگی، نمونه‌های بدون پوشش آلیاژ Ti-6Al-4V در ۳٪ از عمر خستگی دچار شکست شدند. در صورتی که، نمونه Ti-6Al-4V دارای پوشش TiN در بار اعمالی $500\ \text{MPa}$ بعد از 10^6 سیکل دچار شکست نشد. این امر نشان داد که پوشش TiN باعث جلوگیری از تشکیل سطوح نفوذ که عموماً مسئول شکست‌های خستگی هستند، می‌شود. با توجه به بررسی ضریب اصطکاک نمونه‌ها، مشخص گردید که نمونه‌های بدون پوشش دارای اصطکاک بیشتری می‌باشند. شکل ۲-۵ مقایسه ضریب اصطکاک نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های دارای پوشش TiN را نشان می‌دهد. همچنین زبری سطح نمونه‌های بدون پوشش نسبت به نمونه‌های دارای پوشش TiN بیشتر گزارش شد. برای نمونه بدون پوشش Ti-6Al-4V مقدار عدد زبری $0/84\ \mu\text{m}$ و برای نمونه دارای پوشش همین آلیاژ $0/37\ \mu\text{m}$ به دست آمد. در این پژوهش مشخص گردید که بقایای حاصل از خستگی نمونه‌ها سمی بوده و باعث سمی شدن ایمپلنت می‌گردد و این خسارت را می‌توان از طریق اصلاح سطح مناسب به حداقل رساند [13].



شکل ۲-۵- مقایسه ضریب اصطکاک نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های دارای پوشش TiN [13].

خراسانیان و همکاران در سال ۲۰۱۱ در پژوهشی به بررسی رفتار سایشی و میکروسختار پوشش اکسیدی تشکیل شده روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V به وسیله روش پلاسما الکترولیت اکسیدی پرداختند. برای ایجاد لایه اکسیدی از ولتاژ 380 V DC در مدت زمان ۱۰ دقیقه و در محلول آبی شامل NaCl به عنوان الکترولیت استفاده شد. برای بررسی ساختار و فازهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها، از آنالیز XRD و SEM استفاده شد. ضخامت پوشش در حدود $48/3\ \mu\text{m}$ گزارش شد. طبق تصاویر به دست آمده، پوشش اکسیدی از رتایل، آناتاز و تیتانیوم اکسید غیراستوکیومتری تشکیل شده است. پیک‌های XRD نشان دهنده ساختار آمورف پوشش است. هم‌چنین، تصاویر SEM ساختار یکنواخت و متراکم که شامل دو لایه است را نشان می‌دهد. شکل ۲-۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه و پوشش شکل گرفته را نشان می‌دهد. لایه داخلی متراکم‌تر و لایه بیرونی زبر و شکننده است. برای بررسی خواص مکانیکی پوشش، از آزمون میکروسختی ویکرز با بار $0.05\ \text{N}$ استفاده شد؛ به طوری که این مقدار برای نمونه بدون پوشش $430\ \text{HV}$ و برای پوشش اکسیدی $1050\ \text{HV}$ گزارش شد. بنابراین فرایند PEO به طور قابل ملاحظه‌ای سختی سطح آلیاژ را افزایش می‌دهد. برای آزمون سایش از روش pin-on-disc با بار $2\ \text{N}$ استفاده شد. ضریب اصطکاک برای نمونه بدون

پوشش مقدار ۰/۵۴ و برای پوشش‌های اکسیدی مقدار ۱ گزارش شد. هم‌چنین، وزن از دست رفته پوشش‌های اکسیدی در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش، بسیار کم گزارش شد. بدین ترتیب، ویژگی تریبولوژیکی پوشش‌های به‌دست آمده از روش PEO نسبت به زیرلایه بهبود پیدا نمود. از طرفی، حضور نشاسته در الکترولیت، باعث تشکیل لایه ضخیم و ژل مانند در اطراف بخار آند شده و منجر به پایداری لایه گاز پلاسما می‌گردد. بنابراین در اطراف آند، پلاسمایی پایدار و یکنواخت تشکیل می‌شود [14].



شکل ۲-۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه دارای پوشش [14].

روسو و همکاران در سال ۲۰۱۲ در پژوهشی برای دستیابی به خواص سطحی مناسب از روش پلاسما اسپری برای ایجاد لایه ترکیبی زیست‌فعال TiN و هیدروکسی آپاتیت استفاده نمودند. برای این منظور، ترکیب پودری تیتانیوم خالص تجاری و هیدروکسی آپاتیت به‌عنوان مواد رسوب انتخاب شدند. دو ترکیب مختلف شامل نوع ۱ (۹۰wt %Ti + ۱۰ wt% HA) و نوع ۲ (۷۵wt% Ti + ۲۵wt% HA) به‌وسیله روش پلاسما اسپری روی زیرلایه آلیاژ تیتانیوم رسوب داده شدند. از گاز نیتروژن به‌عنوان گاز پلاسما استفاده گردید. به‌دلیل دمای بالای فرایند، واکنش‌های شیمیایی بین مذاب تیتانیوم، اکسیژن و

نیترژن اتفاق می‌افتد. با بررسی آنالیز XRD برای نمونه نوع ۱، نشان می‌دهد که این پوشش به‌طور عمده از نیتريد تیتانیوم و اکسید تیتانیوم به‌همراه هیدروکسی آپاتیت تجزیه شده، تشکیل می‌شود. با افزایش درصد هیدروکسی آپاتیت در مخلوط (نوع ۲)، تجزیه این ماده کاهش پیدا می‌کند. تصاویر به‌دست آمده از آنالیز SEM پوشش، یک لایه کاملاً یک‌دست عاری از هرگونه عیب شامل ترک و لایه لایه شدن را نشان داد. مقدار ضخامت لایه رسوب داده شده در این پژوهش بین ۷۵ تا ۹۰ μm به‌دست آمد. مقدار زیری سطح به‌دست آمده در این پژوهش با فاصله اسپری کردن پلازما رابطه عکس داشت، به‌طوری که با افزایش فاصله اسپری کردن، زبری سطح کاهش یافت [15].

هانگ فام و همکاران در سال ۲۰۱۲ در پژوهشی به بررسی تأثیر پوشش TiN بر روی خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری زیرلایه CO-Cr پرداختند. لایه TiN به‌وسیله روش اسپاترینگ مگنترون DC و با استفاده از تارگت تیتانیوم با اعمال بایاس منفی، روی سطح CO-Cr رسوب داده شد. از گازهای نیترژن و آرگون با نسبت ۱:۱ در این روش استفاده شد. به‌منظور دستیابی به چسبندگی بیشتر پوشش با زیرلایه، یک لایه نازک تیتانیوم (۱۵۰ nm) بین زیرلایه و پوشش TiN در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۴۰۰ و مدت زمان ۱۵ دقیقه رسوب داده شد. نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD، لایه TiN با درصد کریستالی بالا روی زیرلایه را بدون هرگونه عملیات حرارتی نشان می‌دهد. علاوه بر این، لایه TiN دارای جهت‌گیری ترجیحی صفحه (۱۱۱) بوده، که در تمام پوشش‌های رسوب‌داده شده توسط این روش محتمل است. برای بررسی میکروساختار این لایه از آنالیز SEM استفاده شد. نتایج نشان داد که پوشش TiN دارای ساختار نسبتاً ستونی و فشرده با ضخامت $1/7 \mu\text{m}$ است. هم‌چنین سطح پوشش، نسبتاً صاف و بدون حفره و ترک قابل توجه گزارش شد. برای بررسی زبری سطح نمونه‌ها، از میکروسکوپ AFM استفاده شد. زبری سطح برای زیرلایه مقدار $1/6 \text{ nm}$ و برای نمونه‌های دارای پوشش مقدار $4/7 \text{ nm}$ گزارش شد. انتظار می‌رود که افزایش در زبری سطح، به بهبود زیست‌سازگاری CO-Cr کمک کند. برای بررسی استحکام بین پوشش و زیرلایه، از آزمون خراش استفاده شد. بار

بحرانی شکست، ۲۵ N به دست آمد. تصاویر ریزساختار خراش در بار بحرانی، سطحی عاری از ترک را نشان داد. سختی پوشش TiN، ۳۹/۹ GPa اندازه گیری شد، که در مقایسه با سختی زیرلایه، ۹ برابر شده بود. برای بررسی ویژگی زیست‌سازگاری پوشش TiN رسوب داده شده روی زیرلایه CO-Cr از آزمون سلولی *in vitro* استفاده شد. این پوشش، به طور قابل توجهی باعث افزایش چسبندگی و تکثیر سلول اندوتلیال^۱ شد. نرخ تکثیر این سلول روی پوشش TiN در ۵ روز، ۱/۳ برابر نرخ تکثیر سلول‌ها نسبت به نمونه بدون پوشش گزارش شد [16].

جوکیم و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی مورفولوژی سطح نانولوله‌های آلیاژ Ti-25Ta-xZr با پوشش سطحی TiN که توسط روش فرکانس رادیویی (RF اسپاترینگ) لایه نشانی شده بود، پرداختند. این آلیاژ اصلاح سطحی شده به عنوان ایمپلنت دندان‌ی مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور ابتدا آلیاژ Ti-25Ta-(0-15%)Zr در یک کوره خلأ در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۱۲ ساعت همگن شد. تشکیل یک ساختار نانولوله‌ای بر روی این آلیاژ توسط آندایزینگ در دمای اتاق و الکترولیت 1M H₃PO₄ که شامل ۰/۸ wt % NaF بود، به دست آمد. سپس یک لایه پوشش TiN بر روی زیرلایه به کمک روش اسپاترینگ مگنترون RF اعمال گردید. نتایج تصاویر حاصل از آنالیز SEM نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Zr، اندازه دانه افزایش یافته، درحالی که مقدار مارتنزیت کاهش پیدا می‌کند. از Zr به عنوان تثبیت کننده فاز بتا (bcc) یاد شد. مشخص گردید که ریزساختار Ti-25Ta-xZr به شدت به مقادیر Zr وابسته است. هم‌چنین افزودن Zr باعث تغییر در دمای استحاله جابه‌جایی مارتنزیت می‌شود. طبق تصاویر آنالیز FESEM، با افزایش Zr قطر نانولوله‌های کوچک افزایش یافته، درحالی که قطر نانولوله‌های بزرگ کاهش می‌یابد. آلیاژ Ti-25Ta-15Zr الگوی توزیع منظم‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها داشت. با افزایش درصد Zr الگوی منظم چندین نانولوله کوچک در اطراف نانولوله‌های بزرگ به چشم می‌خورد. از طرفی تشکیل لایه‌های Ta₂O₅ و ZrO₂ بر روی سطح آلیاژ تأثیر عمده‌ای بر

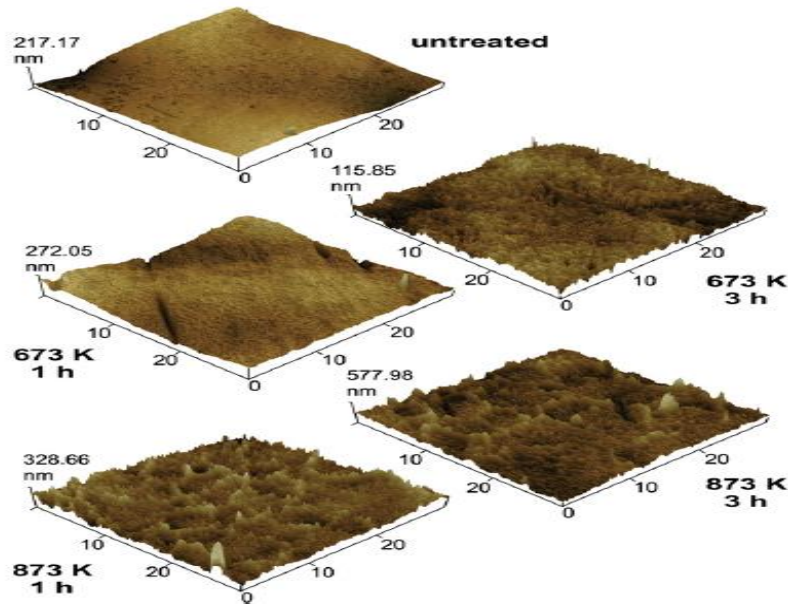
^۱ Endothelial

شکل‌گیری نانولوله‌ها دارد. با افزایش Zr طول نانولوله‌ها نیز افزایش می‌یابد. که این پدیده به فرایند تعادلی انحلال شیمیایی در حین آندایزینگ مربوط می‌شود. در بیشترین مقدار Zr، سطح نانولوله به‌طور کامل با TiN پوشش داده می‌شود. همان‌طور که مقدار Zr افزایش می‌یابد؛ میانگین ضخامت لایه TiO_2 نیز افزایش پیدا می‌کند [17].

دسوزا و همکاران در سال ۲۰۱۳ خواص ساختاری و مکانیکی پوشش‌های رسوب داده شده توسط روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی را جهت کاربرد به‌عنوان ایمپلنت‌های استخوانی بررسی کردند. برای این منظور، نمونه‌های تیتانیوم خالص تجاری grade 2 در دماهای پایین ۶۷۳K و ۸۷۵K و نسبت گاز 60%N₂/40%H₂ تحت فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی DC قرار گرفته، سپس برای تولید پوشش تیتانیوم زیست‌فعال^۱ فرایند اکسیداسیون آندی روی آن‌ها اعمال گردید. تغییرات ساختاری توسط آنالیز GIXRD با زاویه ثابت ۱° تا ۵° و در بازه ۲۰° تا ۶۰° مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی سطح توسط آنالیز SEM و زبری سطح نیز توسط میکروسکوپ AFM بررسی شد. با توجه به بررسی نمودارهای GIXRD در دمای ۸۷۵ K، حضور فازهای سطحی $\epsilon-Ti_2N$ و $\delta-TiN$ و نیتروژن محلول در جامد شناسایی شد، به‌طوری‌که در دمای ۶۷۳K تنها TiN و رسوب نیتروژن در عمق کم مشاهده شد. سهم نسبی فاز $\delta-TiN$ در دیاگرام GIXRD با افزایش زمان و دما، افزایش پیدا کرده که این امر مربوط به تبدیل کریستال‌های Ti_2N به TiN است. زوایای ۳۸° و ۳۹/۶° به‌عنوان پیک $\alpha-Ti$ شناسایی شده که توسط محلول جامد نیتروژن به زاویه پراش کوچک‌تر تبدیل می‌شود. تفاوت در شدت پیک $\alpha-Ti$ در تمام نمونه‌ها، می‌تواند به جهت‌گیری ترجیحی در میکروساختار بالک نسبت داده شود. آنالیز مورفولوژی سطح توسط میکروسکوپ AFM به‌طور مستقیم به پارامترهای نیتريداسیون یعنی دما و زمان بستگی داشت، به‌طوری‌که فاصله بین پایین‌ترین تا بالاترین نقطه برای دمای ۶۷۳K، ۱۱۵ nm و برای دمای ۸۷۵K، ۵۸۰ nm گزارش شد. شکل ۲-۷ تأثیر دما و زمان فرایند پوشش‌دهی را روی زبری

^۱ Bioactive

سطح نشان می‌دهد. ویژگی‌های مکانیکی پوشش توسط نانوفرورونده با گستره بار اعمالی ۲-۳۰۰ mN و در ۸ سیکل بررسی شد. پارامترهای زمان و دما روی سختی و مدول الاستیک نیز تأثیر گذاشت. به طوری که بیشترین تغییر در دمای ۸۷۵K در نزدیکی سطح با سختی (۵-۱۵GPa) و مدول یانگ (۱۷۰-۲۰۰ GPa) در رابطه با تیتانیوم گزارش شد. مشاهده شد که در دمای ۶۷۳K مدول الاستیک و سختی تغییر چندانی نمی‌کند، در حالی که در دمای ۸۷۵K سختی نزدیک به سطح ۳ برابر و مدول الاستیک ۳۹٪ بیشتر از نمونه در دمای ۸۷۵K بود. در نتیجه ضخامت لایه اصلاح شده با افزایش دما، افزایش یافت. از طرفی رسوب نیتريد و TiN در دمای ۸۷۵K بر روی مدول الاستیک تأثیر قابل ملاحظه‌ای می‌گذارد. آزمون خراش با بار اعمالی ۴۰۰mN برای تمام نمونه‌ها اعمال شد. بیشترین عمق خراش برای نمونه در دمای ۶۷۳K (۲-۳ μm) به دست آمد. بازیابی نمونه‌ها با افزایش دمای نمونه‌ها، کاهش می‌یابد. چنین تأثیری می‌تواند به وجود لایه‌های سخت‌تر در روی زیرلایه نرم تیتانیوم علاوه بر سختی بیشتر نسبت داده شود. برای بررسی لایه بیواکتیو ایجاد شده توسط اکسیداسیون آندی از آنالیزهای بالا استفاده شد. در تمام لایه‌های آندی کلسیم و فسفر شناسایی شده و آنالیز GIXRD حضور TiO_2 (رتایل و آناتاز) را بر روی سطح تأیید کرد. هم‌چنین مشخص گردید که لایه آندی تیتانیوم دارای ویژگی‌های مطلوب به‌عنوان پوشش‌های بیواکتیو بوده، به طوری که تردی و شکنندگی تحت بار نرمال را کاهش می‌دهد [18].

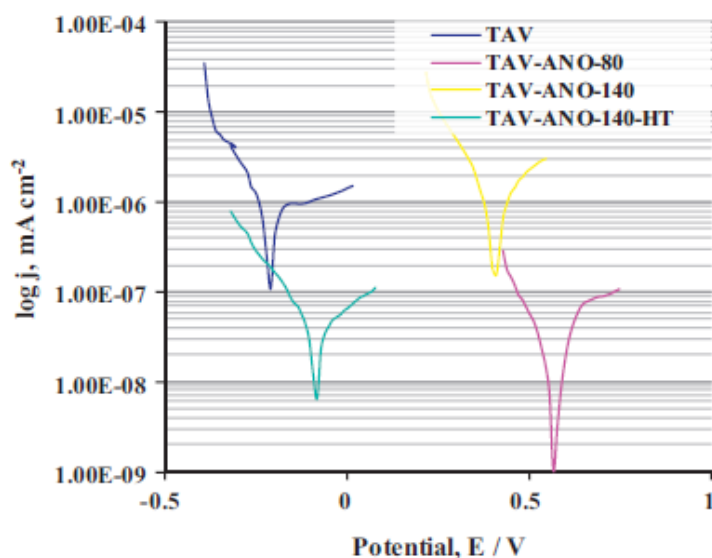


شکل ۲-۷- تأثیر دما و زمان فرایند پوشش‌دهی روی زبری سطح [18].

حسینی و همکاران در سال ۲۰۱۳ در پژوهشی به بررسی تأثیر پارامترهای دما و زمان نیتروژن‌دهی پلاسمایی بر روی ساختار و خواص تریبولوژیکی آلیاژ Ti-6Al-4V پرداختند. فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دماهای انتخابی $700-750-800-850^{\circ}\text{C}$ و زمان‌های ۱۰h-۵-۲ و نسبت گازهای $\text{N}_2/\text{H}_2 = 4$ انجام شد. برای بررسی ساختارهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها از آنالیزهای SEM، AFM و XRD استفاده شد. سه ساختار متمایز شامل لایه ترکیبی متشکل از $\delta\text{-TiN}$ و $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ ، ناحیه غنی از آلومینیوم و منطقه نفوذی α شامل محلول جامد نیتروژن در تیتانیوم بر روی سطح آلیاژ Ti-6Al-4V شناسایی شد. این میکروساختار باعث بهبود سختی سطح آلیاژ گردید. با توجه به بررسی نتایج حاصل از آزمون میکروسختی و یکرز، مشخص شد که مقدار سختی به تدریج از سطح به سمت زیرلایه کاهش پیدا می‌کند. محققان در این پژوهش دریافتند که فرایند نیتروژن‌دهی باعث بهبود مقاومت به ساییش و سختی آلیاژ Ti-6Al-4V شده، از طرفی موجب افزایش زبری و ضریب اصطکاک نیز می‌شود. در شرایط دمایی پایین 700°C و مدت زمان ۲ ساعت فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی، ویژگی‌های سطحی آلیاژ تیتانیوم بهبود یافت. در دمای بالا 850°C و زمان طولانی ۱۰

ساعت، ضخامت لایه ترکیبی، عمق منطقه نفوذی، سختی و زبری سطح و همچنین مقاومت به سایش افزایش یافت. به طور کلی، فرایند نیتروژن دهی پلاسمایی در دمای 800°C و مدت زمان ۲ ساعت بهترین عملکرد را در بهبود خواص تریبولوژیکی آلیاژ Ti-6Al-4V از خود نشان داد [19].

کیازدیکالا و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی لایه زیست فعال آلیاژ Ti-6Al-4V پرداختند. برای افزایش زیست سازگاری و مقاومت به خوردگی این آلیاژ، از فرایند اکسیداسیون آندی به عنوان روشی برای اصلاح سطح استفاده نمودند. این فرایند در ولتاژ ۸۰ و 140V و در محلولی شامل ترکیب فسفر و کلسیم انجام شد. علاوه بر آن، نمونه‌ها به صورت حرارتی اصلاح گردیدند. فرایند اکسیداسیون آندی در مدت زمان ۵ دقیقه و در دمای 25°C انجام گردید. با بررسی نتایج به دست آمده مشخص گردید که در حین فرایند PEO، تحت جرقه‌های تخلیه در ولتاژ 140V ، به طور هم‌زمان ترکیب یون‌های کلسیم و فسفر در لایه اکسیدی سطحی تشکیل می‌شود. این لایه ضخیم، متخلخل و آمورف است. در حالی که، پس از عملیات حرارتی فاز کریستالی در لایه سطحی مشاهده نشد. از طرفی پس از قلیایی کردن نمونه‌های اکسید شده در 140V ، یک لایه تیتان ژل مانند مشاهده شد. برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه‌ها از محلول رینگر استفاده شد. مشخص گردید که این روش باعث بهبود در مقاومت به خوردگی آلیاژ می‌گردد. همچنین بیشترین مقاومت به خوردگی در اکسیداسیون آندی در 80V به دست آمد. دلیل این امر، تشکیل لایه فشرده و نازک اکسیدی روی سطح آلیاژ بیان شد. شکل ۸-۲ منحنی پلاریزاسیون برای نمونه آلیاژ Ti-6Al-4V را نشان می‌دهد. تحقیقات بیولوژیکی از لایه‌های به دست آمده در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) صورت پذیرفت. در محلول SBF، رشد کریستال‌های هیدروکسی آپاتیت تنها در نمونه‌های آندایز شده در 140V به چشم خورد. از طرفی، آزمون‌های بیولوژیکی در محلول SBF پس از فرایند آندایزینگ و سپس قلیایی کردن آن، نشان داد که آلیاژ Ti-6Al-4V دارای ویژگی‌های مشابه استخوان است و این فرایند باعث بهبود زیست سازگاری آلیاژ مذکور می‌شود [20].



شکل ۸-۲- منحنی پلاریزاسیون برای نمونه آلیاژ Ti-6Al-4V [20].

سابرامانیان و همکاران در سال ۲۰۱۳ در پژوهشی به ارزیابی پوشش دولایه TiN/TiOxNy ایجاد شده به روش اسپاترینگ پلاسما پرتو یونی^۱ بر روی فولاد زنگ‌نزن به‌عنوان ایمپلنت‌های زیستی پرداختند. لایه‌های اسپاتر شده بر روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن 316L با جریان قوس ۲/۵ A و ولتاژ ۷ V برای مدت زمان ۱۲۰ دقیقه لایه‌ای با ضخامت ۱/۶ μm ایجاد نمودند. نتایج حاصل از آنالیز XPS بر روی سطح پوشش‌ها، پیک‌های Ti2p، N1s و O1s را که با انرژی‌های پیوستگی مرتبط هستند، نشان داد. آنالیزهای XRD و TEM وجود فاز ترکیبی اکسی‌نیتريد با TiO₂ و TiN برای پوشش دولایه TiN/TiOxNy تشخیص داد. همچنین با بررسی مقطع عرضی نمونه‌ها، ساختار ستونی پوشش‌ها مشخص گردید. سختی بالای ۲۹ GPa برای پوشش دولایه در مقایسه با سایر نمونه‌ها مشاهده شد. برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در محلول SBF استفاده شد. نتایج این آزمون نشان داد که پوشش‌های دولایه ایجاد شده در این پژوهش در

^۱ Plasma ion sputtering

مقایسه با پوشش تک‌لایه و نمونه‌های بدون پوشش، مقاومت به خوردگی مناسب‌تری از خود نشان می‌دهد. آزمایش چسبندگی پلاکت در سطح پوشش دولایه TiN/TiO_xNy تعداد بسیار کمتر پلاکت‌های چسبنده و پایدار را در مقایسه با سطح زیرلایه و تک لایه نشان داد [21].

دنگ و همکاران در سال ۲۰۱۳ در پژوهشی به بررسی رفتار اکسیدی و تریبولوژیکی پوشش Si دوپ شده در TiN پرداختند. پوشش TiN بر روی زیرلایه (WC-TiC-Co) با استفاده از روش قوس یونی مغناطیسی^۱ رسوب داده شد. یون‌های Si داخل نمونه‌ها با دوز متفاوت 1×10^{17} ions/cm² و 5×10^{16} در ۴۰ kV دوپ شدند. پس از اکسیداسیون نمونه‌ها در دماهای متفاوت در بازه دمایی ۵۰۰ تا ۷۰۰ K، تغییرات در میکروساختار، ترکیبات فازی، سختی و مورفولوژی سطح پوشش TiN به کمک روش‌های آنالیز XRD، SEM و میکروسختی تعیین گردید. مشخص گردید که با افزایش دوز یون Si که خود باعث تشکیل فاز آمورف Si_3N_4 می‌گردد، مقاومت اکسیداسیون پوشش بهبود یافته، همچنین کاشت یون Si در پوشش TiN، منجر به پایداری فاز آناز TiO_2 می‌گردد. تشکیل فاز آمورف Si_3N_4 در اطراف کریستال‌های TiN، به دلیل تشکیل پیوند کووالانسی قوی با اتم‌های نیتروژن، مانع از نفوذ اکسید در پوشش می‌گردد. برای بررسی رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها، از آزمون ball-on-disc استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که ضریب اصطکاک پوشش TiN به‌طور قابل ملاحظه‌ای پس از کاشت یون Si، به دلیل تشکیل Si_3N_4 کاهش پیدا می‌کند، که می‌تواند به تولید لایه‌هایی شامل SiO_2 و $Si(OH)_2$ در طول آزمایش سایش و در محیطی با رطوبت نسبی ۳۵٪ منجر شود. زمانی که یون Si درون پوشش دوپ می‌شود، مقاومت به سایش در دوز 5×10^{16} بهبود می‌یابد. از طرفی با افزایش دوز Si رفتار سایشی به دلیل تضعیف ویژگی‌های مکانیکی و همچنین نرم شدن سطح، کاهش پیدا می‌کند [22].

داس و همکاران در سال ۲۰۱۳ در پژوهشی به بررسی رفتار تریبولوژیکی و میکروساختار پوشش‌های کامپوزیت Ti-6Al-4V تقویت شده با TiB-TiN بر روی زیرلایه تیتانیوم خالص با استفاده

^۱ Magnetic Filter Arc Plating (MFAP)

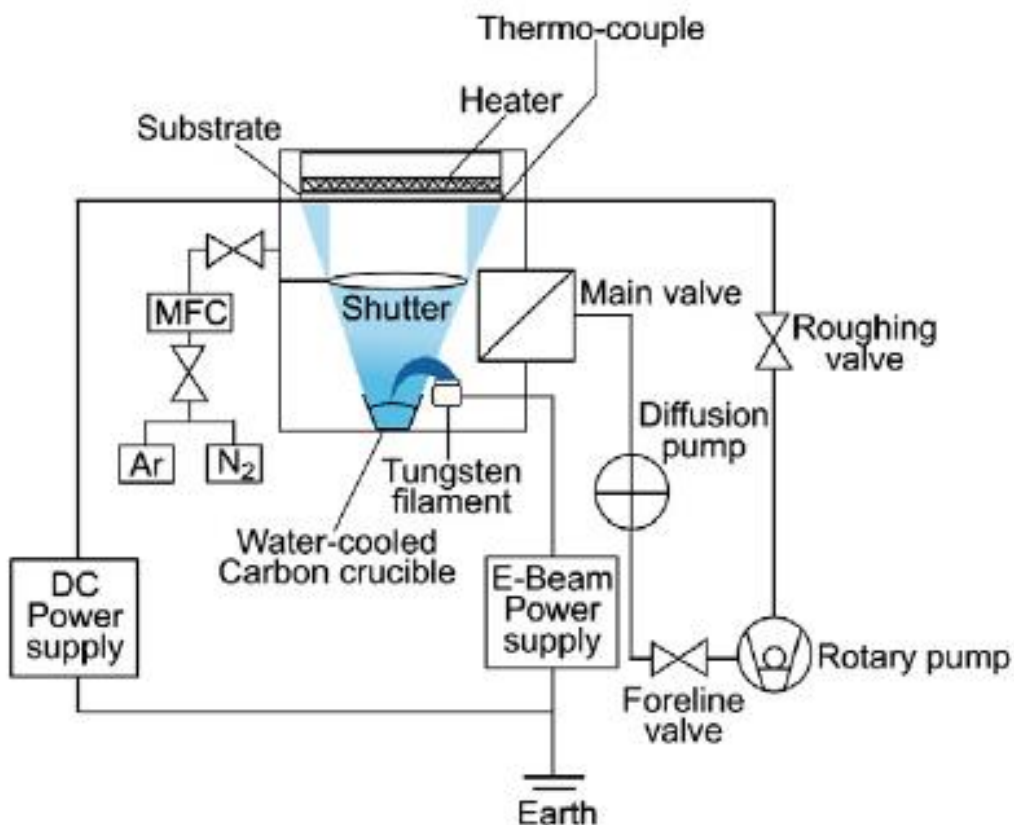
از تکنیک لیزر (LENS)^۱ پرداختند. برای تقویت پوشش TiB-TiN تفجوشی شده، از ترکیب پودر آلیاژ Ti-6Al-4V به همراه ۵ و ۱۵ wt% پودر BN استفاده شد. تأثیر توان لیزر، سرعت اسکن و غلظت BN روی ریزساختار، خواص مکانیکی و تریبولوژیکی پوشش‌ها نشان داده شد. آنالیز میکروساختاری برای پوشش‌های تولید شده توسط این روش نشان می‌دهد که افزایش دما موجب تعامل لیزر با آلیاژ Ti-6Al-4V و BN شده که منجر به تشکیل فازهای TiN و TiB می‌گردد. با توجه به بررسی نتایج حاصل از آزمون نانوفروروندگی، مشخص گردید که با افزایش غلظت BN از ۵ به ۱۵ wt %، مدول یانگ پوشش‌های کامپوزیتی نیز از ۱۷۰ GPa به ۲۰۴ GPa افزایش می‌یابد. به همین ترتیب، میانگین سختی سطح پوشش نیز با افزایش غلظت BN، افزایش یافت. برای بررسی ویژگی‌های تریبولوژیکی نمونه‌ها، از آزمون ball-on-disc در محلول SBF استفاده شد. نتایج آزمون، افزایش قابل توجه مقاومت به سایش پوشش‌های کامپوزیتی را با افزایش غلظت BN نشان می‌دهد. تحت شرایط آزمون یکنواخت با ۱۵ wt% BN، پوشش‌های کامپوزیتی TiB-TiN دارای نرخ سایش کمتری نسبت به آلیاژ CoCrMo بودند. آزمون‌های زیست‌سازگاری و بررسی جریان سیتومتری نشان دادند که این پوشش‌های کامپوزیتی غیر سمی بوده و دارای تداخلات مشابه با مواد سلولی و هم‌چنین، زیست‌سازگاری با زیرلایه تیتانیومی می‌باشند [23].

یانگ-هون و همکاران در سال ۲۰۱۴ تأثیر پوشش TiN و WC را بر روی خواص خستگی ایمپلنت‌های دندانی بررسی کردند. در این پژوهش برای اعمال پوشش TiN از روش EB-PVD^۲ استفاده شد. شکل ۲-۹ تصویر شماتیک دیگرام‌های روش EB-PVD را نشان می‌دهد. ضخامت هر دو پوشش ایجاد شده بر روی پیچ $1/3 \mu\text{m}$ گزارش شد. بررسی ریزساختار و آنالیز عنصری نمونه بدون پوشش وجود آلیاژ Ti-6Al-4V را تأیید نمود و برای نمونه با پوشش TiN، عناصر تیتانیوم و نیتروژن شناسایی شدند. از طرفی حضور عناصر وانادیوم و آلومینیوم تأیید نشد. پیچ‌های بدون پوشش حاوی

^۱ Laser Engineered Net Shaping

^۲ Electron beam

خراش‌های ناشی از فرایند مکانیکی بودند، درحالی‌که در روی سطح نمونه‌های دارای پوشش TiN، نشانه‌های بسیار اندکی از خراش سطحی ناشی از خمش دیده شد. زبری سطح توسط فرایندهای پوشش‌دهی در این پژوهش کاهش یافته و سطح نمونه دارای پوشش تقریباً صاف گزارش شد. ویژگی خستگی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه بار سیکلی سینوسی بین ۴۲-۴۵۰N و طبق استاندارد ISO ۱۴۸۰۱ بررسی شد. میانگین عمر خستگی در بار ۴۲۰N برای نمونه بدون پوشش $۵/۸ \times ۱۰^۵$ سیکل، برای نمونه با پوشش TiN $۸/۲ \times ۱۰^۵$ سیکل و برای نمونه با پوشش WC $۱۰^۶$ سیکل گزارش شد [24].



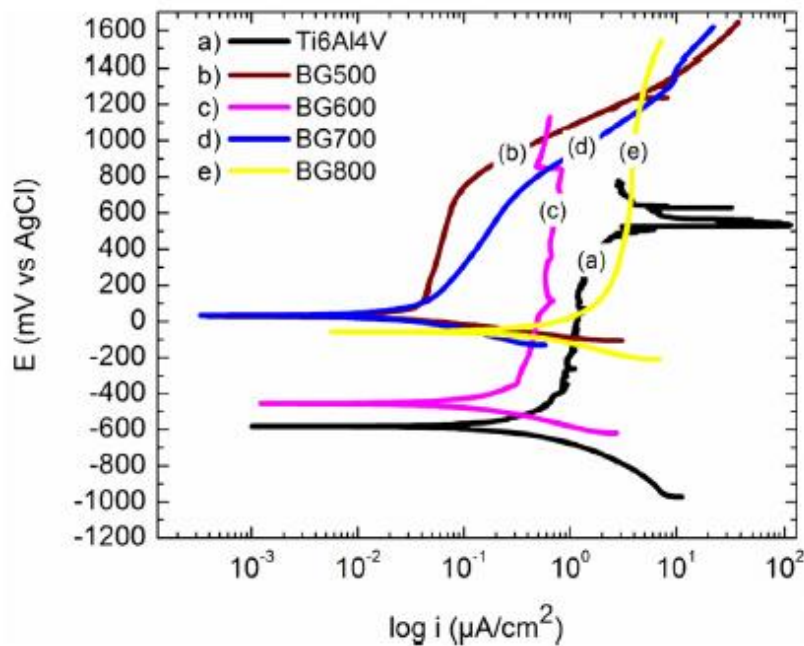
شکل ۲-۹- تصویر شماتیک دیگرام‌های روش EB-PVD [24].

بلکین و همکاران در سال ۲۰۱۵ به بررسی رسوب آلیاژهای تیتانیوم به کمک روش پلاسما الکترولیت آندی با اکسیژن و نیتروژن پرداختند. در این پژوهش از تیتانیوم خالص تجاری به عنوان زیرلایه استفاده شد. نمونه‌های تیتانیومی از دمای کنترل شده 600°C تا دمای 1050°C و ولتاژ ۱۲۰-۲۶۰V و در مدت زمان ۱۰ دقیقه حرارت دیده و از محلول آبی آمونیوم کلراید ($5\% \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) به عنوان الکترولیت استفاده شد. برای بررسی ترکیب فازها و عناصر موجود در لایه اصلاح شده از آنالیز XRD و SEM استفاده شد. این تصاویر تشکیل لایه‌های اکسید نواری را در سطح تأیید کردند. هم‌چنین در دمای بالا و زمان‌های اولیه، هم‌زمان با تشکیل لایه اکسیدی وزن نمونه نیز افزایش یافت و در دماهای پایین و زمان‌های بالاتر، از آن جایی که انحلال آندی نسبت به اکسیداسیون افزایش می‌یابد؛ وزن نمونه کاهش پیدا می‌کند. برای تعیین سختی نمونه از بار اعمالی 50 g استفاده شد. بیشترین ضخامت لایه نیتریدی ایجاد شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه و دمای 850°C ، $95\ \mu\text{m}$ گزارش شد. بیشترین میکروسختی لایه سطحی 220 HV به دست آمد. زبری سطح در مدت زمان ۵ دقیقه و دمای 800°C به مقدار قابل توجهی از مقدار $1/67$ به $0/082\ \mu\text{m}$ کاهش پیدا کرد. ضخامت لایه نفوذی با افزایش دما، افزایش و با رشد لایه اکسیدی کاهش می‌یابد. برای بررسی خواص سایشی نمونه‌ها، از آزمون pin on disc در بار اعمالی 207 N استفاده شد. ضریب اصطکاک با افزایش دما از $0/7$ به $0/15$ کاهش پیدا کرد. هم‌چنین این پژوهش نشان داد که فرایند پلاسما الکترولیت آندی باعث افزایش مقاومت به سایش می‌گردد. آزمون خوردگی نمونه‌ها در محلول رینگر و با استفاده از روش پتانسیواستات/گالوانواستات انجام شد. مشخص شد که نیتريداسیون آندی تیتانیوم تجاری منجر به کاهش نرخ خوردگی در محلول رینگر می‌شود. از طرفی افزایش دمای خوردگی باعث افزایش سرعت خوردگی گردید. نرخ خوردگی نمونه‌های با پوشش نیتریدی $0/0098\text{ mm/year}$ و برای نمونه‌های بدون پوشش $0/1380\text{ mm/year}$ گزارش شد [25].

ماچادو لوپز و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی به بررسی ساختار و رفتار الکتروشیمیایی

بیوگلاس 45S5 پوشش داده شده توسط روش رسوبدهی الکتروفوریتیک کاتدی (CEDP)^۱ بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V برای کاربردهای دندانی پرداختند. عملیات پوششدهی مذکور در ۴ دمای متفاوت: ۵۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ °C و در مدت زمان ۲ ساعت انجام پذیرفت. بررسی ریزساختار نشان‌دهنده توزیع همگن پوشش نانوساختار و نازک بیوگلاس 45S5 بر روی سطح زیرلایه Ti-6Al-4V است. همچنین، مشخص شد که پوشش‌های نانوگلاس 45S5 از ذرات نانومتری تشکیل شده و دارای نقص ساختاری که معمولاً در پوشش‌های ضخیم مشاهده می‌شود، نمی‌باشند. ضخامت پوشش بیوگلاس توسط روش یاد شده بر روی زیرلایه ۶/۴ μm اندازه‌گیری شد. نانوساختار و ترکیب فاز پوشش‌ها، تابعی از دما بیان شد؛ به طوری که در دمای پایین، ساختار آمورف و در دمای بالا ساختار به صورت جزئی کریستالی مشاهده شد. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به وسیله پلاریزاسیون تافل در محلول هانک و در دمای ۳۷ °C اندازه‌گیری شد (شکل ۲-۱۰). طبق داده‌های به دست آمده از پلاریزاسیون تافل، یک افزایش مقاومت به خوردگی در پوشش بیوگلاس 45S5 در دمای ۷۰۰ °C مشاهده شد. به طوری که در این دما یک کاهش ناگهانی در جریان خوردگی مشاهده شد (۰/۰۰۶۷). همچنین پوشش ایجاد شده در این دما دارای کمترین مقدار یون آزاد شده از سطح است. به طور کلی، پوشش‌های بیوگلاس 45S5 نسبت به زیرلایه بدون پوشش در محلول هانک، رفتار خوردگی مناسب‌تری از خود نشان دادند [26].

^۱ Cathodic colloidal electrophoretic deposition process



شکل ۲-۱۰- منحنی تافل نمونه‌های غوطه‌ور در محلول هانک و در دمای ۳۷ °C [26].

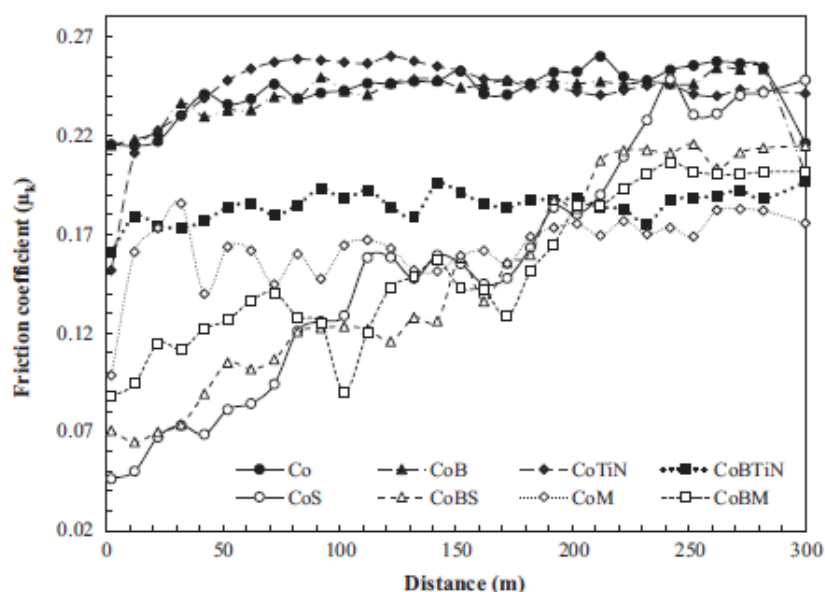
فرخزاده و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی به بررسی رفتار خستگی آلیاژ Ti-6Al-4V پوشش داده شده به روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای ۶۰۰ °C پرداختند. به منظور مطالعه ویژگی‌های خستگی پوشش‌ها، آزمون خمش چرخشی انجام شد، منحنی‌های S-N رسم گردید و نتایج حاصل با مقادیر به دست آمده از نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای بالا (۹۰۰ °C) مقایسه شد. حد سختی و پایداری آلیاژ تیتانیوم نیتريد شده در دمای ۶۰۰ °C، ۵۵۰ MPa مشخص گردید، به طوری که این مقدار از حد تحمل سختی نمونه‌های نیتريد شده در دمای بالاتر از ۷۵۰ °C بیشتر بود. در مقابل، نیتروژن‌دهی پلاسمای در دمای ۹۰۰ °C منجر به کاهش عمر خستگی، کاهش ۱۳٪ مقاومت کششی و همچنین کاهش ۷۸٪ انعطاف‌پذیری نمونه‌ها در مقایسه با نیتروژن‌دهی پلاسمایی در دمای ۶۰۰ °C گردید. تضعیف خواص مکانیکی نمونه‌ها پس از نیتريداسیون در دمای بالا، به تشکیل لایه ترکیبی ضخیم (۶ μm) بر روی سطح نسبت داده شد. میکروساختار ایجاد شده در دمای ۶۰۰ °C شامل یک لایه ترکیبی نازک

($2 < \mu\text{m}$) و منطقه نفوذی نیتروژن ($45 \mu\text{m}$) بوده، در حالی که میکروساختار بالک ماده تنها با ۴۰٪ رشد دانه همراه بود. میکرومکانیسم‌های شکست خستگی توسط آنالیز SEM بررسی گردید. مشخص شد که شکست ناشی از خستگی در نمونه‌های نیتريد شده از سطح در ناحیه‌ای با سیکل پایین (سیکل 10^5 $N <$) شروع شده، سپس به کمک ناحیه انعطاف‌پذیر پخش شده و در نهایت دچار شکست می‌گردد. در سیکل‌های بالا هیچ‌گونه شکستی مشاهده نشد، و نمونه‌های نیتريد شده بارگذاری چرخه‌ای را تحمل نموده تا زمانی که آزمایش در سیکل 10^5 متوقف شد. مورفولوژی نازک لایه ترکیبی در این پژوهش، باعث کنترل ترک زودرس در سطح گردید. علاوه بر این، ناحیه نفوذی نیتروژن با پیوند فصل مشترک قوی، احتمال شروع خستگی در لایه‌های زیرین را کاهش داد [27].

گوان و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی به بررسی میکروساختار و ویژگی پوشش‌های کبالت رسوب داده شده توسط روش پلاسما الکترولیت کاتدی پرداختند. از فولاد زنگ نزن ۳۰۴ به عنوان کاتد استفاده شد. به منظور لایه‌نشانی پوشش، از ولتاژ 500V در مدت زمان ۳ دقیقه و الکترولیت پلی تترافلوئورواتیلن استفاده گردید. پوشش کبالت لایه نشانی شده توسط این روش، مسطح و متراکم بود. سرعت رسوب‌گذاری در این روش نسبت به روش‌های معمول بسیار بیشتر است. نتایج آنالیز EDS، نشان داد که پوشش تنها از کبالت و بدون عناصر دیگر تشکیل شده است. آنالیز XRD نشان داد که پوشش کبالت خالص دارای ساختار مکعبی fcc بوده، که نسبت به پوشش‌های شیمیایی متفاوت عمل می‌کند. تصاویر TEM ساختار نانوکریستالی پوشش با اندازه دانه ۴۰-۵۰ nm را مشخص نمود. برای بررسی میکروسختی، از آمون ویکرز در بار اعمالی ۵۰ g استفاده شد. سختی به دست آمده برای پوشش ایجاد شده مقدار بالای 700HV گزارش شد. هم‌چنین، چسبندگی بین سطح پوشش و زیرلایه مقدار $10.8/9\text{ N}$ گزارش شد. ضریب اصطکاک و وزن از دست رفته برای نمونه‌های دارای پوشش طبق نتایج حاصل از آزمون ball-on-disc بسیار کمتر از نمونه‌های بدون پوشش بود، که این نتایج نشان‌دهنده مقاومت به سایش عالی پوشش‌های مذکور است. با استفاده از دمای بالای پلاسما،

رسوبات روی سطح ذوب شده، نواقص ساختاری افزایش یافته و اندازه دانه و ویژگی‌های مکانیکی بهبود می‌یابد. این امر نشان می‌دهد که پلاسما الکترولیت کاتدی یک روش مؤثر برای تهیه پوشش‌های کبالت با کیفیت بالا است [28].

کانتو و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی به بررسی رفتار تریبولوژیکی پوشش دولایه TiN/CrN بر روی آلیاژ Co-Cr به منظور کاربرد در ایمپلنت‌ها پرداختند. برای ایجاد پوشش دولایه TiN/CrN، لایه‌های TiN و CrN به طور متناوب توسط روش اسپاترینگ مگنترون رسوب داده شدند. در این روش از دو نوع زیرلایه (۱) Co-Cr (ASTM F75) و (۲) آلیاژ Co-Cr-1%wtB استفاده شد. زیرلایه اصلاح شده با بور به طور قابل ملاحظه‌ای با رسوب در فضای بین دندریتی باعث تغییر در میکروساختار شده و مقاومت چسبندگی پوشش و زیرلایه را بهبود می‌بخشد. همچنین، این رسوبات منجر به افزایش شبکه بین دندریتی شده و موجب کاهش اندازه دانه و افزایش سختی از ۳۰ به ۴۹ HRC می‌شود. سختی نمونه‌های دولایه TiN/CrN بیشتر از سختی نمونه‌های تک‌لایه گزارش شد. برای بررسی رفتار تریبولوژیکی پوشش‌ها، از آزمون ball-on-disc در محلول رینگرز استفاده شد. پایداری ضریب اصطکاک به مقاومت چسبندگی پوشش بستگی داشته، به طوری که با تغییر در محتوای بور، مقدار آن نیز تغییر می‌کند. مقدار ضریب اصطکاک برای پوشش دولایه از ۰/۰۵ تا ۰/۱ تغییر کرد. کمترین مقدار ضریب اصطکاک برای این پوشش‌ها بیان شد (شکل ۲-۱۱) [29].



شکل ۲-۱۱- مقایسه ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش داده شده [29].

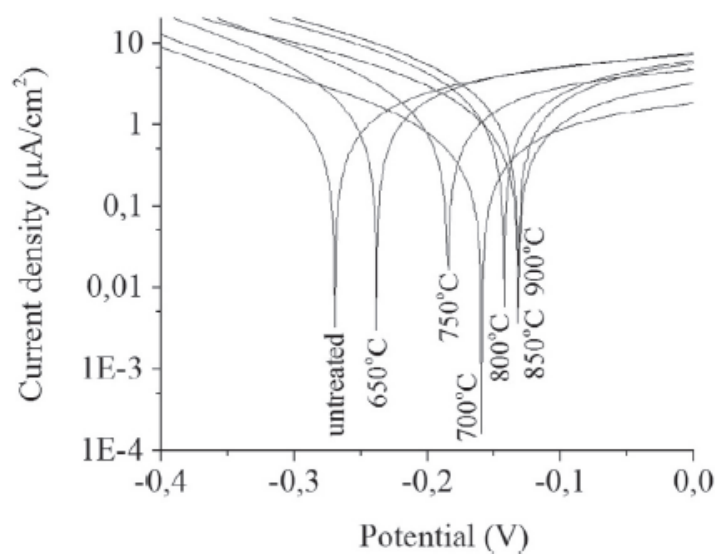
زینگلی شی و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی به بررسی عملیات هیدروترمال برای پوشش TiN به‌عنوان ایمپلنت دندانی مقاوم در برابر سایش و پاسخ فیبروبلاست آن پرداختند. در این پژوهش، پوشش نیتريد تیتانیوم توسط گاز نیتروژن بر روی سطح زیرلایه تیتانیوم خالص قرار گرفت. سپس برای بهبود زیست‌سازگاری بافت نرم، از عملیات هیدروترمال بر روی پوشش TiN در محلول CaCl_2 استفاده شد. تأثیر دمای عملیات هیدروترمال بر ویژگی‌های سطحی پوشش مورد بررسی قرار گرفت و زیست‌سازگاری آن در آزمایشگاه با استفاده از سلول فیبروبلاست NIH3T3 مورد آزمایش قرار گرفت. دمای 120°C ، به‌عنوان دمای بحرانی در عملیات هیدروترمال تعیین گردید. دمای زیر 120°C ، کلسیم را در سطح با TiN ترکیب کرده، سطح پوشش را به‌صورت جزئی اکسید می‌کند و باعث بهبود در رطوبت‌پذیری سطح می‌گردد، در حالی که سختی و مورفولوژی سطح بدون تغییر باقی می‌ماند. چسبندگی و تکثیر سلول فیبروبلاست بهبود یافت و هم‌چنین تکثیر سلولی در نمونه‌های دارای عملیات هیدروترمال شده نسبت به سایر نمونه‌ها، افزایش یافت [30].

کاسمانو و همکاران در سال ۲۰۱۶ میلادی مطالعات خود را بر روی خواص خوردگی و تریبولوژیکی آلیاژ تیتانیوم (VT22) پس از فرایند رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی آندی انجام دادند. در این پژوهش از محلول آبی آمونیا شامل 5 wt% NH₃ و 10 wt% NH₄Cl به‌عنوان الکترولیت استفاده شد. نمونه‌ها برای این منظور در مدت زمان ۵ دقیقه و در محدوده دمایی ۶۵۰ °C تا ۹۰۰ °C و تحت ولتاژ DC، ۱۴۰V تا ۲۲۵ V، پوشش داده شدند. با توجه با مشاهدات حاصل از آزمون XRD و SEM، نیتريداسیون آلیاژ تیتانیوم آلفا و بتا موجب تشکیل لایه سطحی غنی از اکسید تیتانیوم (رتایل)^۱ و نیتروژن محلول در جامد گردید. حجم اکسید تیتانیوم با افزایش دمای فرایند PEN^۲، به‌میزان قابل توجهی افزایش یافت. بررسی ریزساختار سطح مقطع پوشش نشان داد که، سطح از سه لایه زیر تشکیل می‌گردد: ۱- لایه اکسیدی که شامل اکسید تیتانیوم (رتایل) است، ۲- لایه اکسید-نیتريدی و ۳- ساختار اولیه. لایه اکسیدی روی سطح در دمای ۹۰۰-۸۵۰ °C شناسایی شد. هم‌چنین با افزایش دما، اندازه دانه زیرلایه اکسید-نیتريدی کاهش می‌یابد. آزمون میکروسختی لایه سطحی پس از PEN در بار ۵۰g اندازه‌گیری شد. مشخص گردید که در دمای ۸۰۰ °C مقدار میکروسختی به HV ۵۲۰ می‌رسد؛ به‌طوری که با افزایش دما این مقدار کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر تشکیل فاز نرم آلفا- تیتانیوم بیان شد. هم‌چنین نویسندگان بیان کردند که زبری سطح در تمامی دماهای نیتريداسیون کاهش پیدا می‌کند، به‌گونه‌ای که کمترین میزان آن در دمای ۸۰۰ °C که مربوط به انحلال آندی تیتانیوم است، گزارش گردید. اندازه‌گیری آزمون الکتروشیمیایی به‌وسیله محلول رینگر در دمای محیط انجام شد. نتایج نشان داد که لایه اکسیدی روی مقاومت به خوردگی تأثیر گذاشته است (شکل ۲-۱۲). کمترین میزان دانسیته جریان خوردگی پس از PEN در دمای ۷۰۰ °C اتفاق می‌افتد، زیرلایه اکسید-نیتريدی با بیشترین ریزدانه تشکیل می‌شود. اگرچه، هیچ نظم مشخصی بین چگالی جریان خوردگی و دما مشاهده نشد؛ با وجود این، مقاومت به خوردگی نمونه‌های نیتريدی از

^۱ Rutile

^۲ Plasma electrolytic nitriding

نمونه معمولی کمتر گزارش شد. همچنین نتایج آزمون سایش نشان داد که ضریب اصطکاک نمونه‌های نیتريدی در تمامی دماهای PEN صرف نظر از شرایط آزمون، کاهش می‌یابد. بیشترین کاهش در سرعت سایش پس از PEN در بالاترین دما اتفاق می‌افتد. بنابراین، مقاومت سایشی به‌وسیله لایه اکسید خارجی و زیرلایه نیتريدی افزایش پیدا می‌کند [31].



شکل ۲-۱۲- مقایسه منحنی پلاریزاسیون نمونه‌های پوشش‌داده شده [31].

سویی و همکاران در سال ۲۰۱۶ در پژوهشی برای بهبود مقاومت به سایش آلیاژ تیتانیوم (Ti-6Al-4V) از پوشش نانو ساختار TiN به روش اسپاترینگ مگنترون DC با نیتروژن کنترل شده استفاده نمودند. برای این منظور از تارگت تیتانیوم به‌عنوان هدف، مخلوط گازی شامل آرگون و نیتروژن و فشار کاری Pa ۰/۳۸ استفاده شد. ساختار فازی پوشش تک لایه و چندلایه توسط آنالیز XRD بررسی گردید. پوشش تک لایه دارای ساختار کریستالی ستونی گزارش شد. اندازه و کسر حجمی پوشش نانو TiN با افزایش تدریجی نرخ جریان گاز نیتروژن و زمان رسوب‌دهی افزایش پیدا کرد. فاز نرم داخلی

Ti₄N_{3-x} در لایه داخلی پوشش و فاز TiN در لایه بالایی مشاهده شد، به طوری که این مسئله از تغییرات شدید ساختار بلوری و خواص مکانیکی پوشش جلوگیری نمود. برای اندازه‌گیری مدول الاستیک و سختی از دستگاه نانوفرورونده با ماکزیمم بار اعمالی ۸ mN استفاده شد. مدول یانگ و سختی برای پوشش تک لایه به ترتیب ۲۸۳ و ۱۰/۲ GPa و برای پوشش چندلایه ۲۸۱ و ۲۰/۸ GPa به دست آمد. افزایش سختی و مدول الاستیک در روش یاد شده، به دلیل وجود فاز نرم Ti₄N_{3-x} در کنار فاز سخت TiN که به آزاد شدن تنش در نوک ترک ایجاد شده از طریق تغییر شکل پلاستیک کمک می‌کند، حاصل گردید. زبری سطح پوشش توسط میکروسکوپ AFM اندازه‌گیری شد. پوشش تک لایه دارای زبری سطح ۱۳۰ nm و برای پوشش چندلایه ۶۲ nm گزارش شد. برای بررسی خواص سایشی نمونه‌ها از آزمون ball-on-disc در محلول هانک و بار نرمال ۱۰ N استفاده شد. برای پوشش چند لایه، ضریب اصطکاک ۰/۲۱ و نرخ سایش $6/2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ به دست آمد که این مقادیر کمتر از پوشش‌های تک لایه در محیط فیزولوژیکی بود. هم‌چنین استحکام چسبندگی این پوشش از پوشش تک لایه بهتر عمل کرد. با بررسی نتایج حاصل از آزمون‌های سمی بودن و زیست‌سازگاری پوشش مشخص شد که سازگاری بیولوژیکی پوشش چندلایه به همان خوبی پوشش تک لایه است. از طرفی این پوشش باعث افزایش تعداد فیبروبلاست‌های چسبنده 3T3-L1 می‌گردد [32].

ماتیکینا و همکاران در سال ۲۰۱۶ در پژوهشی به بررسی عملکرد پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه تیتانیوم خالص تجاری و آلیاژ Ti-6Al-4V به روش PEO از لحاظ خوردگی در شرایط *in vitro* به منظور کاربرد آن در ایمپلنت‌های دندانی و ارتوپدی پرداختند. ضخامت‌های پوشش به دست آمده با استفاده از این روش، ۵ μm و ۱۰ μm بود. الکترولیت مورد استفاده برای فرایند PEO شامل عناصر کلسیم و فسفر بود. از آزمون میکروسختی ویکرز با بار اعمالی ۰/۰۲۵ kg در مدت زمان ۱۵ s برای اندازه‌گیری سختی پوشش استفاده شد. تنها سختی نمونه با ضخامت پوشش ۱۰ μm توانست توسط دستگاه اندازه‌گیری شود (۲۰۵ HV) که این مقدار بسیار کم است. استحکام چسبندگی برای تمام

نمونه‌ها تقریباً مقدار 404 MPa گزارش شد. با افزایش ضخامت لایه تشکیل شده به روش PEO روی زیرلایه Ti-6Al-4V تا $10 \mu\text{m}$ ، میزان تخلخل نیز افزایش یافت. برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، نمونه‌ها در مدت زمان کوتاه یک هفته و زمان طولانی هشت هفته مورد آزمایش قرار گرفتند. از محلول SBF و همچنین بزاق دهان در دمای 37°C به‌عنوان محیط خورنده استفاده شد. از آزمون الکتروشیمیایی AC و DC به‌عنوان آزمون خوردگی پوشش استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی پوشش PEO روی زیرلایه تیتانیوم، در هر دو بزاق طبیعی و مصنوعی بسیار مشابه هم عمل کرد. در هر دو شرایط زمانی در SBF، یون‌های فلزی Ti^{4+} ، Al^{3+} و V^{5+} از پوشش PEO روی تیتانیوم خالص در محلول SBF آزاد شد. از طرفی پوشش PEO روی آلیاژ Ti-6Al-4V مانع از تجزیه و آزادسازی تیتانیوم در مقایسه با نمونه بدون پوشش در هر دو شرایط زمانی شد، اما آزادسازی یون‌های Al و V نسبت به نمونه بدون پوشش بیشتر بود، که این امر ناشی از وجود این یون‌ها در پوشش است. تیتانیوم خالص تجاری به‌طور قابل توجهی پایداری بیشتری نسبت به انتشار یون Ti^{4+} در SBF در مقایسه با آلیاژ Ti-6Al-4V با پوشش PEO از خود نشان داد [33].

وانگ و همکاران در سال ۲۰۱۷ در پژوهشی به بررسی رفتار خوردگی، ضد میکروبی و سمی بودن پوشش $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ به‌همراه Zn دوپ شده روی زیرلایه Ti-6Al-4V به‌عنوان ایمپلنت پرداختند. برای تشکیل پوشش روی زیرلایه از روش ترکیبی اسپاترینگ مگنترون و میکرو قوس اکسیدی^۱ استفاده شد. برای روش اسپاترینگ مگنترون از جریان DC و گاز آرگون و تارگت Zr در ولتاژ بایاس V ۱۰۰- برای مدت زمان ۱ ساعت استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد که پوشش $\text{Zn-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ متخلخل بوده و ضخامت آن $13 \mu\text{m}$ است. فازهای اصلی در پوشش اکسیدی شامل ZrO_2 تتراگونال، ZrO_2 مکعبی و رتایل TiO_2 است. نتایج آنالیز XPS نشان می‌دهد که Zn به‌صورت ZnO در پوشش وجود دارد. برای بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، از آزمون الکتروشیمیایی در دمای اتاق و

^۱ Micro-arc oxidation (MAO)

محلول SBF استفاده شد. جریان خوردگی برای نمونه بدون پوشش مقدار $1/464 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ و برای نمونه دارای پوشش مقدار $5/668 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ گزارش شد. این امر نشان می‌دهد که فرایندهای پوشش‌دهی در این پژوهش به‌طور قابل ملاحظه‌ای مقاومت به خوردگی زیرلایه را افزایش می‌دهند. برای بررسی سیتوسازگاری پوشش، از آزمون MTT استفاده شد. تشکیل لایه زیست‌سازگار Zn- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ بر روی سطح زیرلایه Ti-6Al-4V و مقاومت به خوردگی بالای آن، می‌تواند یک فصل مشترک نسبتاً پایدار و بیولوژیکی را برای چسبندگی و رشد سلول‌ها فراهم کرده؛ به‌طوری‌که منجر به بهبود سیتوسازگاری پوشش شود. علاوه بر این، پوشش‌های Zn- $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ متخلخل ویژگی ضد باکتریایی مطلوبی در برابر S.aureus^۱ از خود نشان دادند [34].

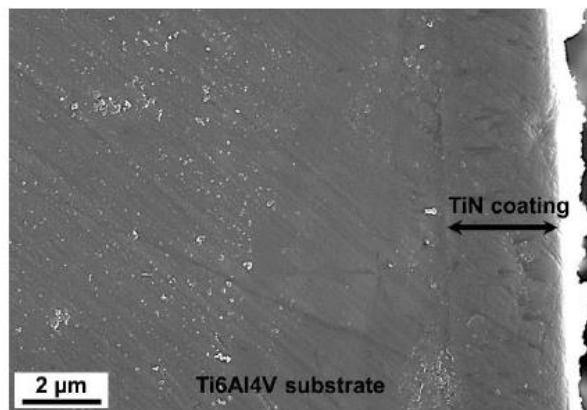
داتا و همکاران در سال ۲۰۱۸ میلادی در پژوهشی برای بهبود عملکرد آلیاژ Ti-6Al-4V به‌عنوان ایمپلنت، از پوشش TiN رسوب داده شده به‌وسیله قوس کاتدی استفاده نمودند. در این پژوهش به بررسی خواص مکانیکی، خوردگی، تریبولوژیکی و بایولوژیکی پرداخته شد. ضخامت و ریزساختار مقطع عرضی پوشش‌ها، توسط آنالیز FESEM مشخص شد (شکل ۲-۱۳). میانگین ضخامت پوشش $3 \mu\text{m}$ تعیین گردید. هم‌چنین تصاویر نشان داد که چسبندگی خوبی بین پوشش و زیرلایه ایجاد شده و پوشش به‌طور یکنواخت روی سطح اعمال گردیده است. نتایج حاصل از تجزیه تحلیل آنالیز EDS نشان دهنده تشابه بسیار نزدیک این پوشش‌ها با غلظت استوکیومتری TiN بود؛ در نتیجه از لحاظ شیمیایی پایدار است. آزمون نانوفروروندگی بر روی زیرلایه و پوشش تحت بار 10 mN انجام شد. مقدار میانگین نانوسختی به‌دست آمده از منحنی‌های نیرو - جابجایی روی پوشش، $33/4 \text{ GPa}$ گزارش شد، که این مقدار ۷ برابر زیرلایه بود. از طرفی، عمق نفوذ نیز کمتر از 10% ضخامت پوشش اعلام گردید. با توجه به نمودار نیرو - جابجایی پوشش‌ها، مشخص شد که عدم تحمل فشار مربوط به بی‌ثباتی پلاستیکی پوشش‌ها است. برای بررسی مقاومت به سایش نمونه‌ها، از آزمون Pin

^۱ Staphylococcus aureus

on disc در محلول نمک متعادل هانک (HBSS) به همراه (CS) Calf serum در دمای $37 \pm 1^\circ \text{C}$ استفاده شد. در شرایط آزمایشگاهی نرخ سایش پوشش‌ها ۴ برابر کمتر از زیرلایه تیتانیومی گزارش شد. مقاومت به سایش آلیاژ Ti-6Al-4V با پوشش TiN، علی‌رغم فشار بالا، ناشی از سختی و ترشوندگی این پوشش‌ها است. اعتقاد بر این است که ذرات ماکرو و میکرو تولید شده در حین فرایند قوس کاتدی، مسئول آسیب‌های موضعی می‌باشند. این نواقص تحت فشارهای بالا، با حذف پوشش باعث ایجاد ترک و بازیابی الاستیکی پوشش‌های سخت و نرم روی زیرلایه می‌شوند. در این پژوهش برای مطالعه بر روی رفتار خوردگی نمونه‌ها، از سیستم پتانسیواستات / گالوانواستات در محلول $\text{CS} \pm 10\% \text{HBSS}$ استفاده شد. طبق داده‌های به‌دست آمده، پتانسیل مدار باز^۱ با زمان غوطه‌وری و افزودن CS افزایش یافت. در طول مدت زمان ۳۰ دقیقه، OCP پوشش از 0.167V تا 0.37V افزایش پیدا نمود. افزایش OCP پوشش TiN به‌عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری، مربوط به تشکیل لایه فعال^۲ بر روی سطح غوطه‌ور در محلول HBSS است. هم‌چنین، داده‌های به‌دست آمده از روش تافل، نشان دهنده E_{corr} نسبتاً بالا برای پوشش TiN نسبت به زیرلایه و آغاز خوردگی با تأخیر است. برای بررسی سمی بودن نمونه‌ها از آزمون MTT و برای تعیین مورفولوژی سلول روی سطوح مختلف، از آنالیز SEM استفاده شد. نتایج آزمون‌های کشت سلولی، افزایش ۱۷٪ تا ۷۸٪ در میزان زنده بودن سلول‌ها روی پوشش TiN را نشان داد. سلول فیروبللاست پس از ۵ روز کشت روی سطح پوشش به‌صورت یک لایه در تمام سطح پیدا شد. تعداد سلول‌ها روی زیرلایه نسبت به سطح پوشش کمتر گزارش شد. در نتیجه، پوشش‌ها غیر سمی و برای چسبندگی سلولی بسیار مناسب گزارش شد [4].

^۱ Open Circuit Potential (OCP)

^۲ passive



شکل ۲-۱۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه پوشش داده شده [4].

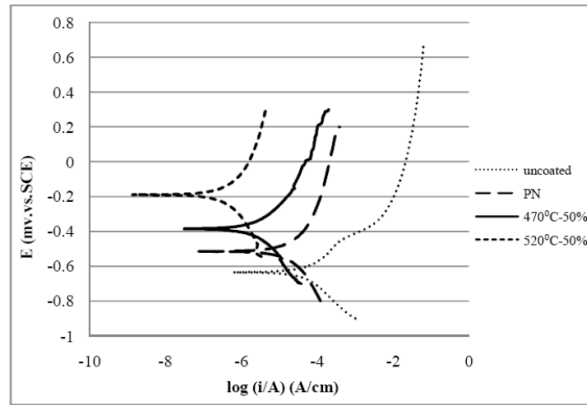
سامانتا و همکاران در سال ۲۰۱۸ در پژوهشی به بررسی رفتار تریبولوژیکی نیتروژن دهی پلاسمایی بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V پرداختند. در این پژوهش برای سهولت در مقایسه، نمونه‌های آلیاژ Ti-6Al-4V نیتروژن دهی پلاسمایی شده به طور اختصار TAPN و نمونه بدون پوشش TA نام گذاری شد. برای تهیه نمونه‌های طلایی رنگ TAPN، از دمای 800°C به مدت ۶ ساعت در یک مخلوطی از $4\text{N}_2/1\text{H}_2$ با فشار 100 Pa استفاده شد. الگوهای آنالیزهای XRD و FESEM، وجود فازهای سخت TiN و Ti_2N و فاز Ti- α را برای نمونه‌های TAPN تأیید نمودند. نتایج به دست آمده از آنالیز EDS برای نمونه TAPN حدود $16\mu\text{m}$ از لایه آلیاژ فلزی نیتروژن دهی را تأیید نمود. در آزمون نانوفروروندگی، نانوسختی (H) و مدول یانگ (E) توسط روش pharr and oliver اندازه گیری شد. بر اساس نمودارهای بار (p) بر حسب عمق (h) و تصاویر به دست آمده از آنالیز FESEM برای بار 700 mN برای هر دو نمونه، نشان داده شد که نمونه‌های TAPN دارای عمق نفوذ کوچکتر و سختی بالاتری نسبت به نمونه‌های TA می‌باشند. در این تحقیق بیان شد که نمونه‌های TA در هنگام آزمون دچار تغییر شکل پلاستیک و نمونه‌های TAPN به دلیل حضور فازهای سخت TiN و Ti_2N دچار تغییر شکل الاستیک می‌شوند. بیشترین عمق نفوذ در حدود $1/55\mu\text{m}$ که 10% کوچکتر از ضخامت لایه نفوذی بود، گزارش شد. در تصاویر FESEM نیز مشخص گردید که اندازه حفره در لایه نفوذی بسیار کوچکتر از زیرلایه

است. برای بررسی خواص سایشی نمونه‌ها از روش پین روی دیسک در شرایطی مشابه محیط بدن که شامل مایع بدن شبیه سازی شده (SBF) است، استفاده شد. سرعت سایش در نمونه TAPN، $6/2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ گزارش شد. با توجه به بررسی نمونه‌ها، میانگین مساحت مقطع عرضی قطعه‌های سایشی در نمونه TAPN ۹۹٪ کمتر از نمونه TA بود. که به دلیل کمتر بودن عرض ترک سایشی در این نمونه مطرح شد. مسیر سایشی نمونه TAPN، تغییر شکل پلاستیک بزرگی را نشان نمی‌دهد. که علت آن بالا بودن نانوسختی سطح نمونه مطرح گردید. برای بررسی سمی بودن نمونه‌ها در محیط بدن از روش آزمون MTT استفاده شد. پایداری سلولی پس از ۵ روز با روش تراکم نوری اندازه‌گیری شد. پایداری سلولی بیشتر نمونه‌های TAPN نسبت به نمونه‌های TA (حدود ۱۱٪) نشان می‌دهد که این نمونه‌ها به اندازه کافی زیست‌سازگار و محیطی چسبنده برای سلول می‌باشند [35].

بهشتی و همکاران در سال ۱۳۹۶ شمسی در پژوهشی به بررسی ریزساختار و خواص سایشی پوشش نانوساختار TiN بر زیرلایه تیتانیومی پرداختند. برای تحقق این امر، پوشش نانوساختار نیتريد تیتانیوم از طریق رسوب شیمیایی از فاز بخار (PACVD) بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V ایجاد گردید. پوشش ایجاد شده به کمک پلاسما و توسط گازهای هیدروژن و نیتروژن و بدون استفاده از گازهای آرگون و تتراکلرید تیتانیوم حاصل گردید. مطالعات XRD نشان‌دهنده تشکیل فاز TiN بر سطح Ti-6Al-4V بود. در طی آنالیز FESEM اندازه دانه‌های نیتريد تیتانیوم در حدود ۱۴ nm حاصل شدند. تصویر از سطح مقطع پوشش نشان‌دهنده این است که پوشش به دست آمده در حدود ۴ μm ضخامت دارد. سختی پوشش نیتريد تیتانیوم در حدود ۶۸۰ ویکرز، تقریباً نصف زیرلایه به دست آمد. آزمون سایش از طریق پین روی دیسک در دمای محیط و رطوبت نسبی ۳۵٪ انجام شد و مشخص گردید که در طی آزمون سایش، نرخ سایش و ضریب اصطکاک به ترتیب در نمونه پوشش نانوساختار TiN نسبت به آلیاژ زیرلایه، ۱۲ و ۱۴ درصدی کاهش داشته است. به نظر می‌رسد که پوشش

نانوساختار TiN به عنوان یک لایه محافظ بر روی سطح زیرلایه عمل کرده و مانع از جداشدن سطح آلیاژ تیتانیوم در حین سایش می گردد. مکانیزم سایش بررسی شده از طریق آنالیز SEM نشان دهنده این است که در طی آزمون سایش، در نمونه Ti6Al4V، مکانیزم سایش از خراشان و کمی لهیدگی به مکانیزم سایش خراشان و مقداری چسبان به دلیل حضور فاز سخت TiN، در پوشش نانوساختار TiN تغییر یافت [36].

علم خواه و همکاران در سال ۱۳۸۸ شمسی در پژوهشی به بررسی رفتار خوردگی پوشش های نانوساختار نیتريد تیتانیوم اعمال شده به روش PACVD با اعمال جریان پالسی بر فولاد (H11) نیتروژن دهی پلاسمایی شده پرداختند. قبل از ایجاد لایه نازک نیتريد تیتانیوم، اعمال فرایند نیتروژن دهی پلاسمایی با ترکیب ۲۵ درصد نیتروژن و ۷۵ درصد هیدروژن و به مدت زمان ۴ ساعت بر روی نمونه ها، انجام شد. در این پژوهش، تأثیر پارامترهای دمای رسوب گذاری (در دماهای 470°C و 520°C) و زمان چرخه کار (۵۰٪)، کیفیت پوشش ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که پوشش اعمال شده بر روی سطح نمونه ساختار بسیار یکنواخت و منظمی به خود گرفته، همچنین عوامل ظاهری مانند ترک های مویی و مرزدانه نیز کاهش یافته است. برای آزمون های خوردگی از روش پتانسیودینامیک واقع در محلول نمک کلورسدیم ۳/۵ درصد استفاده شد. کاهش قدر مطلق میزان پتانسیل خوردگی در آزمون فوق، حاکی از بهبود رفتار خوردگی نمونه ها بود (شکل ۲-۱۴). این بهبود به دلیل یکنواختی پوشش ایجاد شده است. مشخص گردید که نمونه های دارای پوشش های نانوساختار نسبت به نمونه های خام و نمونه های پیش عملیات PN (نیتروژن دهی پلاسمایی) شده رفتار خوردگی بهتری از خود نشان می دهند. همچنین در نمونه با دمای لایه نشانی 520°C نسبت به دمای لایه نشانی 470°C ، رفتار خوردگی مطلوب تری مشاهده شد. از طرفی بهبود رفتار خوردگی نمونه نسبت به نمونه خام ممکن است به دلیل تشکیل فازهای ϵ و γ' با ساختار Fe_{16}N_2 و Fe_4N باشد [37].



شکل ۲-۱۴- مقایسه رفتار خوردگی تحت شرایط مختلف آزمایش با روش پتانسیودینامیک [37].

فصل سوم: مواد و روش تحقیق

۳-۱- مواد و روش تحقیق

در این فصل تجهیزات به کار رفته در این تحقیق، روش انجام آزمایش‌ها، پارامترهای پوشش‌دهی، آنالیز و بررسی خواص خوردگی و تریبولوژیکی و همچنین خواص بایولوژیکی پوشش‌ها ارائه شده است.

۳-۲- مواد اولیه و آماده‌سازی نمونه

در این تحقیق از آلیاژ Ti-6Al-4V طبق استاندارد ASTM F136، به‌عنوان زیرلایه برای عملیات پوشش‌دهی استفاده شد. به‌منظور جلوگیری از عدم یکنواختی در ابعاد نمونه‌ها، برای برش از دستگاه وایرکات^۱ استفاده شد. نمونه‌های دیسکی شکل Ti-6Al-4V با قطر ۱۳mm و ضخامت ۲mm پس از برش تحت عملیات آماده‌سازی به‌وسیله سنباده‌های ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ قرار گرفته و در نهایت توسط ذرات آلومینا با اندازه $0.3 \mu\text{m}$ پولیش شدند.

قبل از فرایند پوشش‌دهی عملیات تمیزکاری سطحی نمونه‌ها توسط استون، اتانول و آلتراسونیک صورت گرفت و چربی‌های سطحی و مواد باقی‌مانده به‌صورت کامل از بین رفتند.

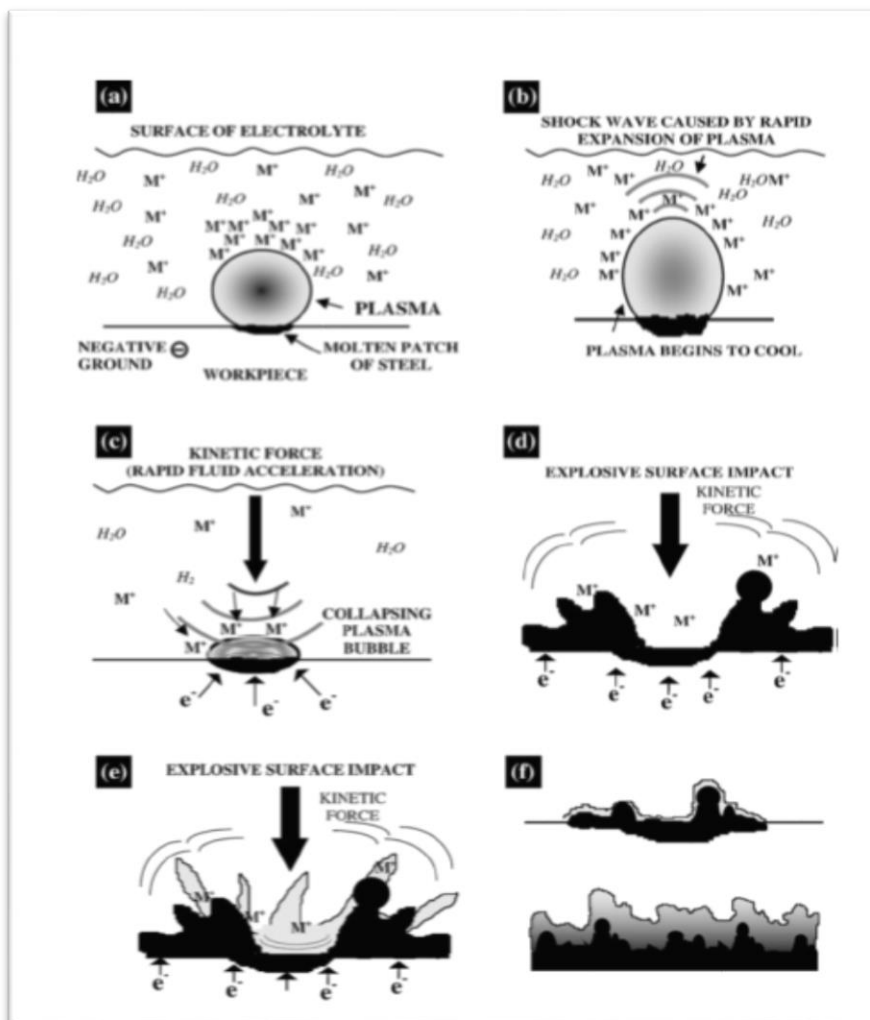
۳-۳- پوشش‌دهی نمونه‌ها

۳-۳-۱- پوشش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از روش پلاسما الکترولیتی

پس از آماده‌سازی سطح نمونه‌ها توسط سمباده و پولیش، نمونه‌ها جهت فرایند پوشش‌دهی آماده شدند. این پوشش‌دهی در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گرفت. شماتیک فرایندهای الکترودی در الکترولیز محلول آبی و مکانیسم‌های تولیدی در فرایند CPED در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. نمونه به قطب منفی منبع تغذیه DC و قطب دیگر آن به یک ورق فولادی زنگ‌نزن با ابعاد بزرگ‌تر از

^۱ Wire Cut

نمونه، به‌عنوان آند متصل شد. کل فرایند رسوب‌دهی پلاسمای الکترولیتی کاتدی در محفظه‌ای از الکترولیت شامل $10\% \text{NH}_4\text{CL}-5\% \text{NH}_3$ به همراه 100 mL آب مقطر انجام شد. دمای اولیه الکترولیت $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ اندازه‌گیری شد. از یک همزن مغناطیسی برای همگن کردن الکترولیت استفاده شد. ولتاژ اولیه 18 V و جریان ورودی 10 A انتخاب شد، سپس ولتاژ تا ایجاد قوس و نزدیک به عدد 134 V افزایش یافت به‌طوری که در سطح نمونه قوس به‌وضوح دیده شد. با ایجاد پلاسمای پایدار، عملیات اصلاح سطح با ولتاژ اعمالی 134 V و جریان 13 A در مدت زمان 10 دقیقه انجام شد.



شکل ۳-۱- تصویر شماتیک از مکانیسم‌های تولیدی در فرایند PED [9].

۳-۳-۲- پوشش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی

سیستم لایه‌نشانی نیتروژن‌دهی پلاسمایی با جریان DC پالسی در مرکز صنعتی‌سازی نانوفناوری کاربردی (ICAN) تهران برای پوشش‌دهی نمونه‌ها انتخاب گردید. از ولتاژ بین ۴۵۰ تا ۴۸۰V استفاده شد. فرایند پوشش‌دهی در مدت زمان ۱۰ ساعت، در دمای 490°C و در فشار کاری ۵۰۰ Pa صورت پذیرفت. در طول فرایند پوشش‌دهی گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت ۴ به ۱ روی نمونه‌ها جریان یافتند.

۳-۳-۳- پوشش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از روش تبخیر قوس کاتدی

در این مرحله فرایند آماده‌سازی روی نمونه‌های نیتروژن‌دهی شده در دو فرایند PE و PN انجام شده است. پس از آماده‌سازی سطح نمونه‌ها توسط سنباده و پولیش، به‌منظور صاف نمودن سطح در اثر برش با وایرکات، نمونه‌ها سند بلاست شدند. پس از آن نمونه‌ها به‌مدت ۱۵ دقیقه در محلول استون باقی مانده و در نهایت نمونه‌ها جهت فرایند پوشش‌دهی آماده شدند. پوشش طلایی رنگ TiN منطبق با پارامترهای مؤثر در فرایند قوس کاتدی که شامل پارامترهای بهینه شده از جمله (جریان، ولتاژ تارگت، زمان رسوب‌گذاری، فرکانس، ولتاژ قوس، نسبت گاز آرگون به نیتروژن) است، در شرکت ساخت‌آرا توسط دستگاه پوشش‌دهی CA601 Arc Cathode Deposition ساخت شرکت یار نیکان بر روی نمونه‌های آلیاژ Ti6Al4V اعمال گردید. برای این منظور، نمونه‌ها پس از نصب در دستگاه، تحت خلاء 2×10^{-3} torr قرار گرفتند. ترکیب شیمیایی تارگت‌های مورد استفاده به‌همراه پارامترهای فرایند پوشش‌دهی در جدول ۳-۱ ارائه شده است.

جدول ۳-۱- پارامترهای فرایند پوشش‌دهی TiN با استفاده از تکنیک تبخیر قوس کاتدی.

پارامتر	مقدار
جریان تارگت	۱۲۰ A
ولتاژ تارگت	۱۰۰ V
زمان رسوب‌گذاری	۹۰ Min
دمای رسوب‌گذاری	۲۵۰ °C
فرکانس	۱۰ kHz
Ar/N ₂	۱ : ۴
فشار کاری	۲×۱۰ ^{-۳} torr
ولتاژ قوس	۸۰ V
نوع تارگت	Ti

۳-۴- کدگذاری نمونه‌ها

در این تحقیق برای سهولت در مقایسه نمونه‌ها، نمونه‌های آلیاژ Ti-6Al-4V با پوشش دولایه نیتروژن‌دهی پلاسما و نیتريد تیتانیوم (PN-TiN)، نمونه‌های نیتروژن‌دهی پلاسما شده (PN) و نمونه‌های با پوشش دولایه نیتروژن‌دهی پلاسما الکترولیتی و نیتريد تیتانیوم (PE-TiN) نام‌گذاری شدند.

۳-۵- ارزیابی خواص پوشش‌ها

۳-۵-۱- متالوگرافی نمونه‌ها

پس از پوشش‌دهی به‌منظور بررسی سطح مقطع، نمونه‌ها با استفاده از وایرکات برش داده شدند تا کمترین آسیب به پوشش‌ها وارد شود. برای بررسی آنالیز FESEM، نمونه‌ها باید دارای سطحی صاف بوده و به‌صورت ثابت در زیر میکروسکوپ قرار بگیرند. بنابراین نمونه‌های برش داده شده، مانع

سرد شدند. در ادامه نمونه‌ها با کاغذ سنباده با مش‌های ۲۴۰ تا ۲۵۰۰ پرداخت شدند و در نهایت به‌منظور از بین بردن خراش‌های ناشی از سنباده‌زنی، توسط نمدپولیش و خمیر الماس پولیش شدند.

۳-۵-۲- آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

برای شناسایی فازهای تشکیل‌شده در پوشش‌ها از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده گردید. آزمون XRD توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل (EXPLORER GNR) واقع در دانشگاه فردوسی مشهد انجام شد. در این آزمون از پرتو تکفام $\text{CuK}\alpha$ ($40 \text{ kV} - 30 \text{ mA}$) با طول موج 1.54 \AA استفاده شد. اندازه گام $0/01^\circ$ و محدوده مورد بررسی در زوایای بین 20° تا 80° ارزیابی شد. جهت تشخیص فازهای تشکیل شده از نرم‌افزار X-pert Highscore استفاده شد.

۳-۵-۳- آزمون پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD)

با توجه به کم بودن ضخامت پوشش‌ها تغییرات فازی ایجاد شده توسط تکنیک پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD) نیز مورد بررسی قرار گرفت. این آنالیز توسط دستگاه GIXRD با مدل ASEWARE AW-XDM300 واقع در دانشگاه صنعتی اصفهان انجام گردید. زاویه ثابت 1° ، محدوده $20-80^\circ$ با تابش اشعه $\text{Cu-K}\alpha$ ($40 \text{ kV} - 30 \text{ mA}$) برای آنالیز انتخاب گردید.

۳-۵-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

مورفولوژی و ریزساختار سطح و مقطع عرضی پوشش‌ها بعد از آماده‌سازی، به‌کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) واقع در مؤسسه متالورژی رازی و دانشگاه صنعتی شریف مدل MIRA3TESCAN-XMU و سامانه آنالیز شیمیایی طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) متصل به آن مشخصه‌یابی شد.

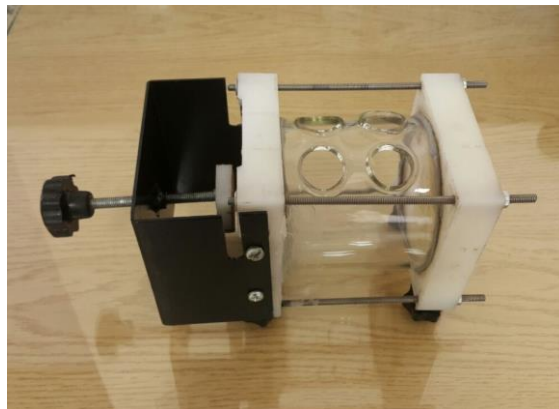
۳-۵-۵- آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

به‌منظور ارزیابی زبری سطح پوشش‌های ایجاد شده، از میکروسکوپ نیروی اتمی ساخت شرکت

آرا پژوهش واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. مساحت مورد بررسی در این آزمون μm^2 20×20 انتخاب گردید.

۳-۵-۶- آزمون پلاریزاسیون و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

برای بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، از آزمون پلاریزاسیون و طیف‌سنج امپدانس الکتروشیمیایی به کمک دستگاه potansiostat/Galvanostat VERTEX-ONE و نرم افزار شرکت Ivium واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده شد. برای انجام آزمون خوردگی، یک مربع با سطح مقطع 0.2 cm^2 از سطح نمونه‌ها انتخاب شد. برای شبیه‌سازی با محیط بدن از محلول رینگر استفاده شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها به مدت ۳ ساعت به صورت مجزا درون محلول قرار گرفته تا پتانسیل آن‌ها به ثبات برسد. در این آزمون، نمونه به‌عنوان الکتروود کاری، الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و از الکتروود مرجع کالومل جهت اندازه‌گیری پتانسیل استفاده شد. آزمون EIS با اعمال ولتاژ 10 mV و در محدوده فرکانسی 100 kHz تا 10 MHz روی نمونه‌ها انجام گرفت. آزمون پلاریزاسیون با سرعت اسکن 1 mV/s و در محدوده $\pm 1/5 \text{ V}$ اطراف عدد OCP انجام گرفت. تصویر سل مورد استفاده در این آزمون در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. در نهایت تغییرات ولتاژ بر حسب جریان برای نمونه‌ها اندازه‌گیری و با رسم لگاریتم جریان بر حسب ولتاژ و به‌دست آوردن شیب شاخه کاتدی و آندی جریان خوردگی محاسبه گردید.



شکل ۲-۳- سل خوردگی مورد استفاده جهت آزمون خوردگی.

۳-۵-۷- آزمون سایش

برای بررسی رفتار سایشی پوشش‌ها، از آزمون پین روی دیسک مطابق با استاندارد ASTM G99 استفاده گردید. آزمون سایش توسط دستگاه پین روی دیسک واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود صورت پذیرفت. آزمون سایش در دمای محیط با سرعت 0.1 m/s ، طی مسافت 300 m و با بار اعمالی 15 N انجام شد. ضریب اصطکاک و ضخامت کاهش یافته حین آزمون با توجه به نتایج به دست آمده محاسبه گردید. نتایج به صورت نمودار کاهش ضخامت بر حسب مسافت و مقادیر میانگین ضریب اصطکاک برای سطوح مختلف رسم شد. در شکل ۳-۳ تصویر دستگاه سایش مورد استفاده در این تحقیق نشان داده شده است.



شکل ۳-۳- دستگاه سایش پین روی دیسک.

۳-۵-۸ - آزمون خون سازگاری

خون سازگاری داربست‌های^۱ تهیه شده با استفاده از آزمون همولیز بر اساس استاندارد ISO 10993-4 در دانشکده پزشکی شاهرود مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ۲ ml خون جمع‌آوری شده از داوطلب سالم به همراه ۲/۵ ml نرمال سالین^۲ رقیق شد. نمونه‌های پوشش داده شده در داخل چاهک‌های پلیت کشت قرار گرفته سپس ۰/۲ ml خون رقیق شده روی سطح آن‌ها تزریق شد. داربست‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در دمای °C ۳۷ داخل انکوباتور^۳ قرار گرفته، سپس کل خون وارد شده بر روی اسکفولد برداشته و با سرعت ۱۵۰۰ rpm به مدت زمان ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ^۴ شدند. در نهایت سوپرناتانت^۵ به صفحه ۹۶ خانه‌ای منتقل شد (شکل ۳-۴)، به طوری که مقدار جذب نور OD در طول موج ۵۴۵ nm توسط BioTek Synergy2 Multi-Mode Microplate Reader اندازه‌گیری شد. مقدار میانگین از ۳ داده به دست آمده محاسبه گردید. کنترل مثبت^۶ شامل ۰/۲ ml خون رقیق شده در ۱۰ ml آب معدنی، و کنترل منفی^۷ شامل ۰/۲ ml خون رقیق شده در ۱۰ ml نرمال سالین بود. مقدار خون سازگاری با توجه به فرمول (۳-۱) به دست آمد :

$$\text{Hemolysis assay (\%)} = \frac{D_t - D_{nc}}{D_{pc} - D_{nc}} \times 100 \quad (1-3)$$

OD : D_t نمونه‌ها

OD : D_{nc} کنترل منفی

OD : D_{pc} کنترل مثبت

^۱ Scaffolds

^۲ Normal saline

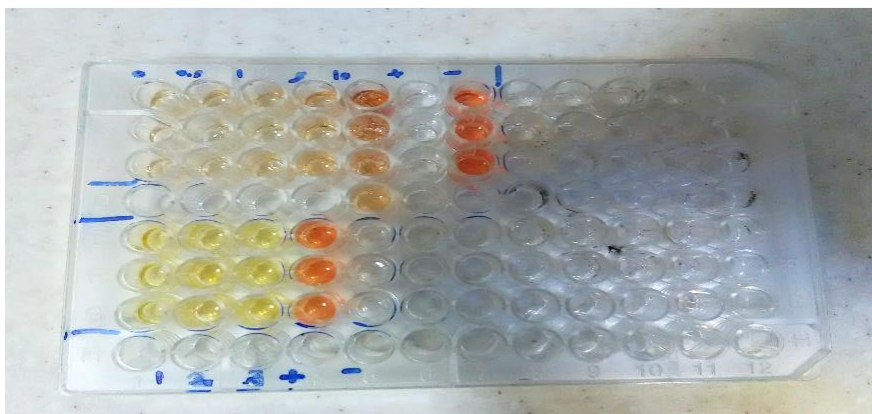
^۳ Incubator

^۴ Centrifuge

^۵ Supernatant

^۶ Positive control

^۷ Negative control



شکل ۳-۴- سوپرناتانت جمع آوری شده.

۳-۵-۹- آزمون MTT

قبل از انجام آزمون فوق، سلول‌های بنیادی مغز استخوان استخراج و کشت داده شده در فلاسک، پاساژ شدند. برای پاساژ دادن سلول‌ها، با کمک آنزیم تریپسین (۰/۲۵ درصد) سلول‌ها از کف فلاسک جدا شدند. برای این کار پس از تخلیه فلاسک از محیط کشت، سلول‌ها با PBS^۱ شسته شدند تا بدون تداخل اثر محیط کشت، سلول‌ها در انکوباتور 37°C و $5\% \text{CO}_2$ با تریپسین مجاور شوند (وجود FBS محیط کشت باعث غیر فعال شدن تریپسین می‌شود). پس از زمان کوتاهی (حدود ۱ دقیقه)، سلول‌ها جدا شدند. سپس تریپسین با کمک سانتریفیوژ خارج و برای این که مجاورت طولانی‌تر سلول‌ها با تریپسین باعث آسیب آن‌ها نشود، قبل از سانتریفیوژ به اندازه‌ی حجمی که تریپسین داخل فلاسک موجود بود، محیط کشت به محلول سانتریفیوژ شده اضافه شد. قدم بعدی انتقال سوسپانسیون سلولی به فالكون ۱۵ میلی لیتری و سانتریفیوژ کردن با دور ۱۴۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه بود. در این مرحله سلول‌ها در انتهای لوله رسوب کردند. با تخلیه مایع رویی، این سلول‌ها با محیط کشت مخلوط و با کمک پیپت پاستور پیپتاژ شدند تا سوسپانسیون هموزنی به دست آید. با انتقال سوسپانسیون حاوی یک میلیون سلول به فلاسک جدید و اضافه کردن محیط کشت به

^۱ Phosphate Buffered Saline

آن، عمل پاساژ دادن سلول‌ها پایان یافت. تا اینجا کلیه مراحل در زیر هود و در شرایط کاملاً استریل انجام شدند.

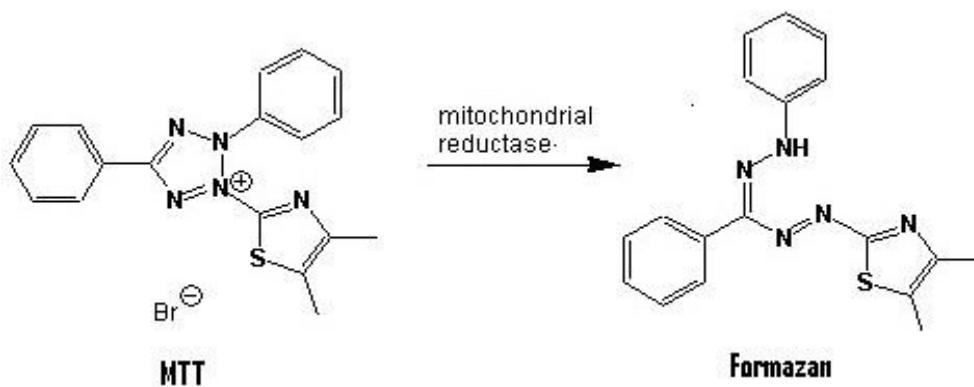
اساس MTT احیاء و شکسته شدن کریستال‌های زرد رنگ تترازولیوم به وسیله آنزیم سوکسینات دهیدروژناز و تشکیل کریستال‌های آبی رنگ و نامحلول فورمازان است (شکل ۳-۵). تصویر تبدیل شدن MTT به فورمازان را نشان می‌دهد. سوکسینات دهیدروژناز از آنزیم‌های میتوکندریایی بوده، بنابراین رنگ تولید شده معرف میزان فعالیت این آنزیم است که به نوبه خود نشان‌دهنده زنده بودن سلول به دلیل دارا بودن میتوکندری فعال است. محلول با غلظت ۰/۵ mg/ml در PBS تهیه شد. برای جلوگیری از آلودگی محلول، محلول مورد نظر تا زمان استفاده در دمای ۲۰-۸°C نگهداری می‌شود. در این مرحله، محلول مورد نظر رنگ زرد روشن دارد.

روش کار: ابتدا داربست‌های ساخته شده به مدت یک ساعت (هر طرف داربست نیم ساعت) در زیر هود قرار داده شد تا تحت تأثیر UV استریل گردند. سپس آزمون MTT طبق پروتکل ISO 10993 برای تمام نمونه‌ها انجام شد. سلول‌های در پاساژ سوم جهت آزمون MTT مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی اثر زیست‌سازگاری و عدم سمیت داربست‌های متخلخل از آزمون اشاره شده در بالا استفاده شد. سلول‌ها در پاساژ سوم در پلیت‌های ۹۶ خانه که حاوی داربست بود کشت داده شدند و سپس به منظور انجام آزمون MTT به مدت ۲۴ ساعت در محیط DMEM/F12 در انکوباتور قرار داده شدند. پس از مدت ذکر شده پلیت‌ها از انکوباتور خارج و در زیر هود، محیط رویی داربست برداشته و در ول‌های جدایی ریخته و روی داربست محلول MTT اضافه شد. برای این آزمون محلول MTT را روی داربست اضافه کرده و سپس به مدت ۳ الی ۴ ساعت پلیت حاوی داربست در انکوباتور گذاشته شد. سپس DMSO را به محیط حاوی داربست اضافه و به مدت ۱۰ دقیقه تکان داده تا کریستال‌های آبی رنگ تولید شده حل شوند. پس از آن تمام داربست‌ها از داخل چاهک‌های پلیت خارج و میانگین جذب با استفاده از الایزای ریدر در طول موج ۵۷۰nm به دست آورده شد. پلیت فاقد

داریست به‌عنوان گروه کنترل مثبت در نظر گرفته شد. در انتها، میزان زنده ماندن سلول‌ها با فرمول

(۲-۳) محاسبه گردید:

(۲-۳) میانگین درصد زنده ماندن سلول‌ها = (جذب نوری نمونه مورد نظر / جذب نوری کنترل مثبت) × ۱۰۰



شکل ۳-۵- تصویر تبدیل شدن MTT به فورمازان.

فصل چہارم: بحث و نتیجہ

۴-۱- نتایج و بحث

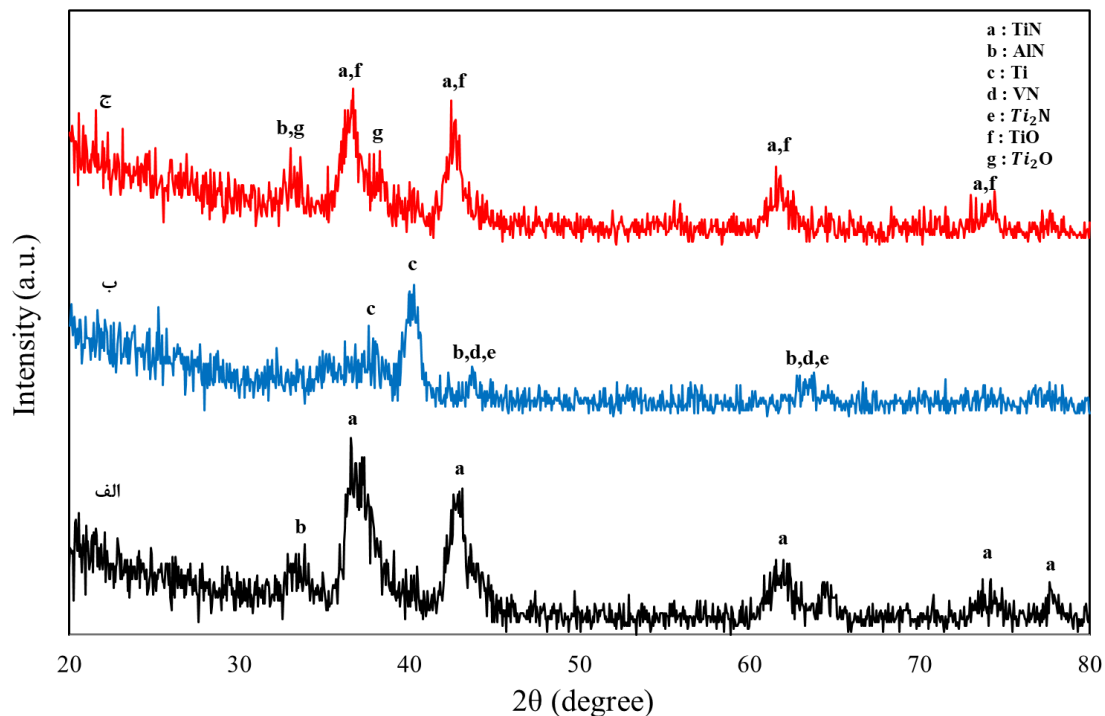
در این فصل نتایج به دست آمده از بررسی‌های صورت گرفته روی پوشش‌های ایجاد شده توسط روش‌های پلاسمایی و قوس کاتدی بر زیرلایه آلیاژ $Ti6Al4V$ ، ارائه شده است. در ابتدا تحولات ریزساختاری و به دنبال آن نتایج حاصل از آزمون‌های خوردگی و سایش مورد بررسی قرار گرفته است. در نهایت خواص بیولوژیکی پوشش‌ها توسط آزمون MTT و خون‌سازگاری مورد تحلیل واقع گردید. نتایج به دست آمده همراه با بحث و تحلیل آن‌ها ارائه می‌شود.

۴-۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان (GIXRD)

نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان از سطح پوشش‌های اعمالی بر روی آلیاژ $Ti6Al4V$ در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود برای نمونه PN-TiN (شکل ۴-۱-الف) پیک‌های شناسایی شده، حضور فاز تیتانیوم نیتريد را نشان می‌دهد، به طوری که این فاز مربوط به لایه پوشش داده شده است. واکنش گاز نیتروژن با اتم‌های تیتانیوم در حین فرایند تبخیر منجر به شکل‌گیری نیتريد تیتانیوم با استوکیومتری‌های نزدیک به فاز TiN می‌گردد. پیک‌های شاخص ترکیب پوشش تیتانیوم نیتريد، در زوایای 2θ برابر با $36/64^\circ$ و $42/57^\circ$ درجه می‌باشند، که در تمامی این زوایا پراش اتفاق افتاده است. پیک اصلی GIXRD در صفحه (۱۱۱) با پیک TiN در استاندارد (JCPDS card: 03-065-5759) مطابقت دارد. پیک‌های پراش صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) مطابق با فاز TiN شناسایی شدند. الگوهای GIXRD نمونه PN در شکل ۴-۱-ب) نشان دهنده فاز هگزاگونال فشرده Ti به عنوان فاز اصلی و فازهای مکعبی سرامیکی و سخت VN، Ti_2N و AlN است. با توجه به کم بودن ضخامت پوشش قسمتی از پیک تیتانیوم مربوط به زیرلایه است و فرایند نیتريداسیون پلازما منجر به شکل‌گیری لایه‌ای متشکل از فازهای VN، AlN و Ti_2N به عنوان پوشش می‌گردد. تفاوت در شدت پیک Ti می‌تواند به جهت‌گیری ترجیحی در میکروساختار بالک ماده نسبت داده شود. زوایای $38/42^\circ$ و $40/17^\circ$ را می‌توان به عنوان پیک تیتانیوم

شناسایی نمود که با توجه به شکل‌گیری محلول جامد این پیک‌ها در زوایای پراش کوچک‌تر نمایان شده‌اند. از طرفی شدت سایر پیک‌ها نسبتاً پایین است. پیک‌های پراش صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) مطابق با فاز تیتانیوم شناسایی گردید. زوایای $43/69$ و $63/52$ را می‌توان به‌عنوان پیک فازهای VN، Ti_2N و AlN شناسایی نمود که در حین فرایند نفوذی نیتروژن‌دهی پلاسمایی و در اثر نفوذ نیتروژن به زیرلایه آلیاژ تیتانیومی و تشکیل فازهایی شامل عناصر زیرلایه تشکیل شده‌اند. به‌دلیل انتشار سطحی و کم عمق GIXRD، تنش‌های باقی‌مانده سطحی در طول پولیش و حضور جهت‌گیری دانه‌های زیری پیک تیتانیوم برای سطح گسترده است. نکته مهم دیگر عدم حضور اکسید تیتانیوم و هیدرید آن روی نمونه‌های تحت عملیات سطحی نیتروژن‌دهی پلاسمایی بود، که این امر تأییدی برای تأثیر حضور هیدروژن در اتمسفر نیتروژن‌دهی برای حذف برخی آلاینده‌های اکسیژن در حین فرایند تخلیه است. دسوزا و همکاران نیز پس از بررسی ریزساختار و تغییرات ساختاری پوشش‌های رسوب داده شده توسط روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی به نتایج مشابهی دست یافتند؛ بدین ترتیب که پیک پراش صفحه (۰۰۲) در زاویه $38/4$ برای فاز تیتانیوم شناسایی شد. در این تحقیق فاز Ti_2N نیز تشکیل گردید. سهم نسبی فاز TiN با افزایش دما و زمان به‌دلیل تبدیل کریستال‌های Ti_2N به TiN افزایش یافت [18]. در شکل ۴-۱-ج و نمونه PE- TiN الگوهای پراش شامل فاز TiN و تیتانیوم اکسید به‌صورت رتایل و فاز AlN است. نیتريداسیون پلاسمای الکترولیتی در محلول آبی، موجب اکسیداسیون سطح نمونه و تشکیل لایه اکسیدی می‌گردد. بررسی نتایج برای فازهای تشکیل‌شده در سطح، ساختارهای کریستالی مکعبی و هگزاگونال را نشان می‌دهند. پیک‌های پراش صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) مطابق با فازهای TiO و TiN شناسایی گردید. شدت پیک‌های TiO و TiN نسبت به سایر پیک‌ها بیشتر است. زوایای $36/70$ ، $42/63$ ، $61/87$ و $74/14$ را می‌توان به‌عنوان پیک فازهای TiN و TiO شناسایی نمود. کاهش شدت پیک TiN در این زوایا نسبت به شدت آن در نمونه PN- TiN نشان‌دهنده تشکیل فاز TiO در اثر نیتريداسیون پلاسمای الکترولیتی است. در نهایت بررسی پیک‌های مشاهده شده می‌تواند وجود تیتانیوم نیتريد را در پوشش تأیید کند. کاسمانو و همکاران پس از بررسی

ریزساختار لایه رسوب داده شده روی آلیاژ تیتانیوم (VT22) پس از فرایند رسوبدهی پلاسما الکترولیتی آندی به نتایج متفاوتی دست یافتند؛ بدین صورت که فاز تیتانیوم نیتريد به خوبی شناسایی نشد، که این امر احتمالاً مربوط به افزایش دمای موضعی سطح نمونه‌ها است. در این پوشش‌ها نیتروژن به صورت محلول در لایه اکسیدی مشاهده گردید [31]. در این تحقیق علاوه بر شکل‌گیری فاز TiN در حین فرایندهای PE و PN، اعمال پوشش TiN به روش قوس کاتدی نیز منجر به تشدید این پیک شده است. با توجه به الگوهای به دست آمده در شکل ۴-۱ برای نمونه‌های مختلف و مقایسه آن‌ها با یکدیگر، می‌توان به این نتیجه رسید که با افزایش ضخامت لایه، شدت پیک‌های مربوط به TiN نیز افزایش می‌یابد.

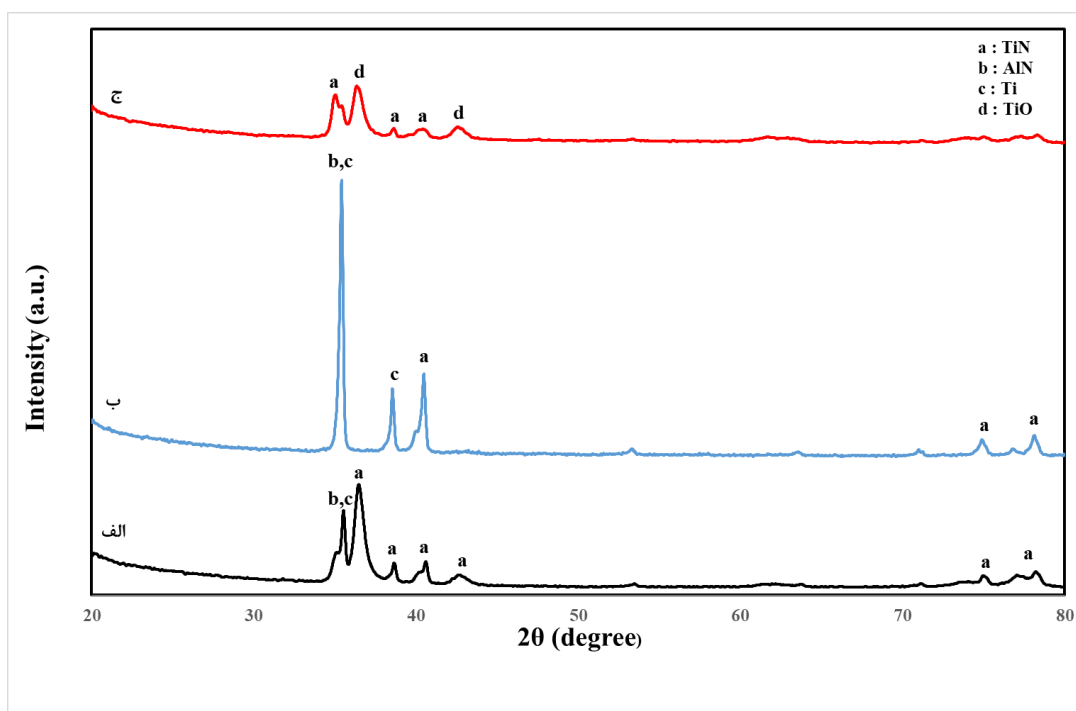


شکل ۴-۱- نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس خراشان برای نمونه‌های الف) PN-TiN، ب) PN، و ج) PE-TiN.

۴-۳- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس از سطح پوشش‌های اعمال شده روی زیرلایه آلیاژ Ti6Al4V در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود برای نمونه PN-TiN پیک‌های شناسایی شده، تیتانیوم با ساختار هگزاگونال فشرده و فاز کریستالی مکعبی AlN با زاویه $35/09$ را به‌عنوان فاز اصلی از زیرلایه نشان می‌دهد. فاز TiN در حین اصلاح سطح توسط فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی در زوایای $37/32$ ، $38/60$ ، $40/64$ ، $42/64$ ، $75/68$ و $77/02$ شکل گرفته است و از طرفی فرایند تبخیر قوس کاتدی منجر به شکل‌گیری فاز سرامیکی و سخت TiN به‌عنوان پوشش می‌گردد. عدم وجود نواقص بین‌فازی در پوشش‌های قوس کاتدی می‌تواند موجب تشکیل پیوندی قوی بین پوشش و زیرلایه گردد. انرژی جنبشی بالای نمونه‌های رسوب داده شده در حین فرایند قوس کاتدی منجر به بهبود ویژگی‌های بین‌فازی پوشش - زیرلایه می‌گردد. در این تحقیق فاز TiN با استوکیومتری‌های متفاوتی روی سطح زیرلایه تشکیل شده است. پیک پراش صفحه (۱۰۰) مطابق با فاز تیتانیوم شناسایی گردید. داتا و همکاران نیز در پژوهشی پس از بررسی ریزساختار و ترکیبات پوشش TiN که به‌روش قوس کاتدی رسوب داده شده بود به نتایج مشابهی دست یافتند؛ بدین ترتیب که پیک‌های فاز TiN در زوایای مشابه این تحقیق مشاهده شدند. همچنین پیک Ti و TiN در بعضی زوایا با یکدیگر هم‌پوشانی داشتند [4]. الگوهای XRD در نمونه PN نشان‌دهنده فاز هگزاگونال فشرده تیتانیوم، فاز مکعبی و سرامیکی TiN و AlN است. زاویه $35/308$ و $38/43$ به‌عنوان پیک تیتانیوم و زوایای $40/91$ و $74/66$ را می‌توان به‌عنوان پیک TiN نسبت داد. سامانتا و همکاران نیز به بررسی رفتار تریبولوژیکی نیتروژن‌دهی پلاسمایی بر روی آلیاژ Ti-6Al-4V پرداختند. الگوهای آنالیزهای XRD، وجود فازهای سخت TiN و Ti_2N و فاز $Ti-\alpha$ را برای نمونه‌های نیتريد شده تأیید نمودند. در این تحقیق پیک تیتانیوم در زاویه 2θ برابر با 35 درجه نمایان گردید [35]. الگوهای پراش برای نمونه PE-TiN شامل فاز TiN و فاز TiO است. بررسی نتایج برای فازهای تشکیل‌شده در سطح، ساختار کریستالی مکعبی را نشان می‌دهند. پیک‌های شاخص ترکیب پوشش تیتانیوم نیتريد، در زوایای 2θ

برابر با ۳۵/۸۳، ۳۸/۶۹ و ۴۰/۷۴ درجه می‌باشند، که در تمامی این زوایا پراش اتفاق افتاده است. پیک‌های پراش صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴) و (۰۱۵) مطابق با TiN است. فاز اکسیدی تیتانیوم در صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰) دچار پراش شده است.



شکل ۴-۲- نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های الف) PN-TiN، ب) PN و ج) PE-TiN.

اندازه تقریبی دانه نمونه‌های پوشش داده شده با استفاده از رابطه شرر محاسبه و تخمین زده شد. تغییرات اندازه دانه برای نمونه‌های PN-TiN، PN و PE-TiN در جدول ۴-۱ نشان داده شده است. با توجه به رابطه شرر می‌توان دریافت که هرچه اندازه ذرات ماده کوچک‌تر باشد، یعنی پیک پهن‌تر و شدت آن کم‌تر است. در نتیجه پیک نانوذرات در مقایسه با مواد معمولی شدت کم‌تر و پهنای بیشتری دارند. اندازه دانه فاز TiN برای نمونه PN-TiN مقدار ۲۳/۳۸ nm، برای نمونه PN مقدار

۳۸۳/۳۳ nm و برای نمونه PE-TiN مقدار ۲۶/۵۳ nm گزارش شد. افزایش اندازه دانه فاز TiN نمونه PN نسبت به نمونه‌های دولایه به احتمال زیاد مربوط به آنیل شدن نمونه‌های PN در مدت زمان ۱۰ ساعت در حین فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی است. بدیهی است نقص‌های بیشتر در پوشش ایجاد شده طی فرایند تبخیر قوس کاتدی، تعداد مکان‌های هسته‌گذاری بیشتری را ایجاد خواهد نمود و از مهاجرت مرزخانه‌ها جلوگیری کرده و در نتیجه کاهش اندازه دانه اتفاق خواهد افتاد. در پژوهشی سابرامانیان و همکاران پس از ارزیابی پوشش دولایه TiN/TiOxNy ایجاد شده به روش اسپاترینگ پلاسمای مقدار میانگین اندازه دانه را در حدود ۴۰-۵۰ nm به دست آوردند [21].

جدول ۱-۴ تغییرات اندازه دانه برای نمونه‌های PN-TiN، PN و PE-TiN.

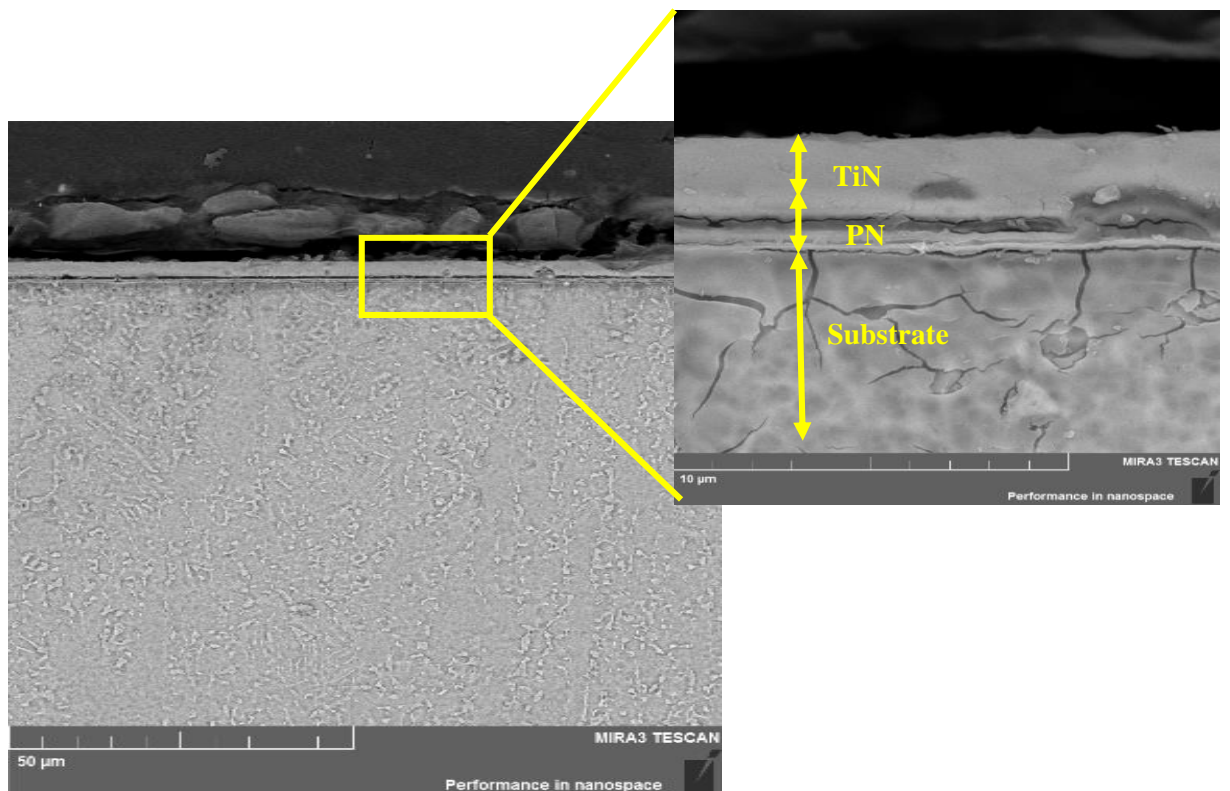
PE-TiN	PN	PN-TiN	نمونه
۲۶/۵۳	۳۸۳/۳۳	۲۳/۳۸	اندازه دانه (nm)

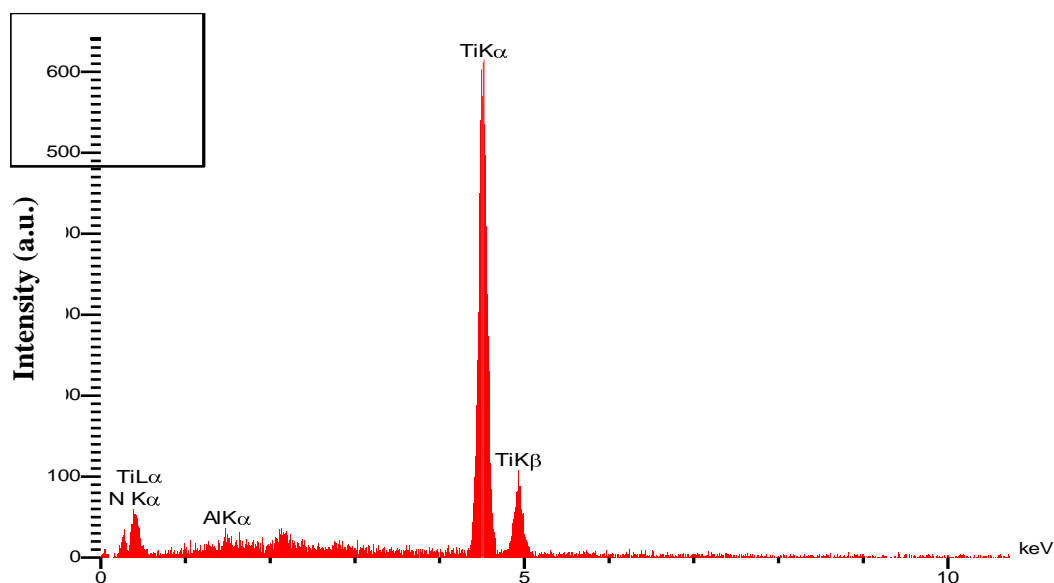
۴-۴- بررسی ریزساختار سطح مقطع و نتایج حاصل از آزمون EDS

۴-۴-۱- نمونه PN-TiN

شکل ۳-۴ ریزساختار سطح مقطع پوشش PN-TiN ایجاد شده بر روی زیرلایه آلیاژ Ti6Al4V را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۳-۴ مشاهده می‌شود، در نمونه‌های PN-TiN پوشش دولایه روی سطح زیر لایه شکل گرفته است، دو لایه مجزا به صورت فشرده و با تخلخل کم روی زیرلایه تشکیل شده‌اند و عیوب قابل توجهی چون حفره، ترک و تخلخل در پوشش‌ها وجود ندارد. ضخامت لایه اصلاح شده توسط فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی $1/5 \mu\text{m}$ و ضخامت لایه TiN

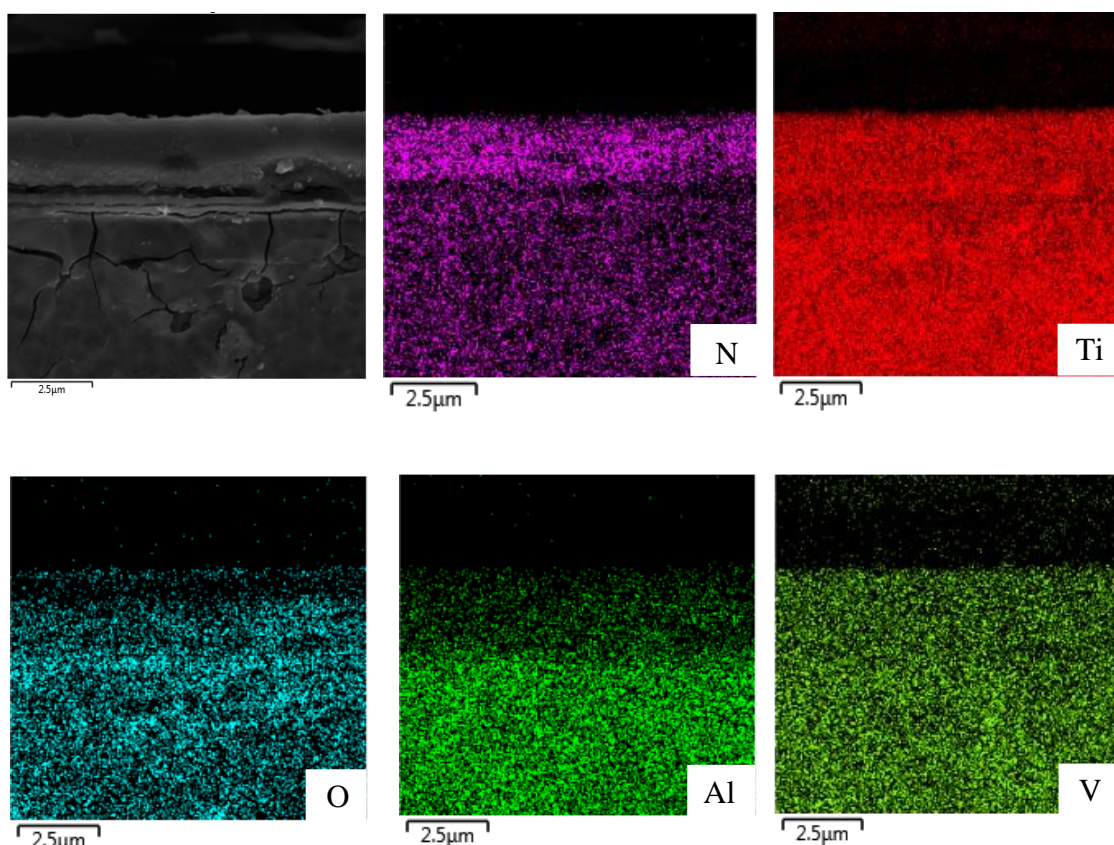
نیز $1/81 \mu\text{m}$ است. به نظر می‌رسد ضخامت یکنواختی از پوشش دولایه روی نمونه شکل گرفته است. ضخامت پوشش دولایه ایجاد شده در حدود $3/31 \mu\text{m}$ برآورد شد. نفوذ نیتروژن به درون زیرلایه و تشکیل لایه‌ی یکنواخت نیتریدی در حین فرایند نیتروژن‌دهی منجر به بهبود چسبندگی پوشش می‌گردد. فضای خالی مشاهده شده در فاصله بین دولایه پوشش می‌تواند ناشی از خورده شدن پوشش نیتریدی توسط محلول اچ ایجاد شده باشد که در شکل ۳-۴ با رنگ تیره مشخص شده است. داتا و همکاران نیز در مورد پوشش تک لایه TiN رسوب داده شده توسط فرایند تبخیر قوس کاتدی به نتایج مشابهی دست یافتند؛ در این تحقیق پوششی یکنواخت در طول نمونه و بدون هیچ‌گونه نقصی در سطح مقطع مشاهده شد [4]. آنالیز شیمیایی EDS تهیه شده از سطح لایه PN-TiN در شکل ۳-۴ بیانگر تشکیل لایه TiN در سطح بوده که تقریباً با درصد استوکیومتری برابری می‌کند، به‌طوری که نشان‌دهنده پایداری در پتانسیل شیمیایی آن است. عناصر تیتانیوم و نیتروژن در نتایج حاصل از آنالیز EDS از سطح پوشش نمونه PN-TiN مشاهده گردید.





شکل ۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه به همراه نتایج EDS برای پوشش PN-TiN

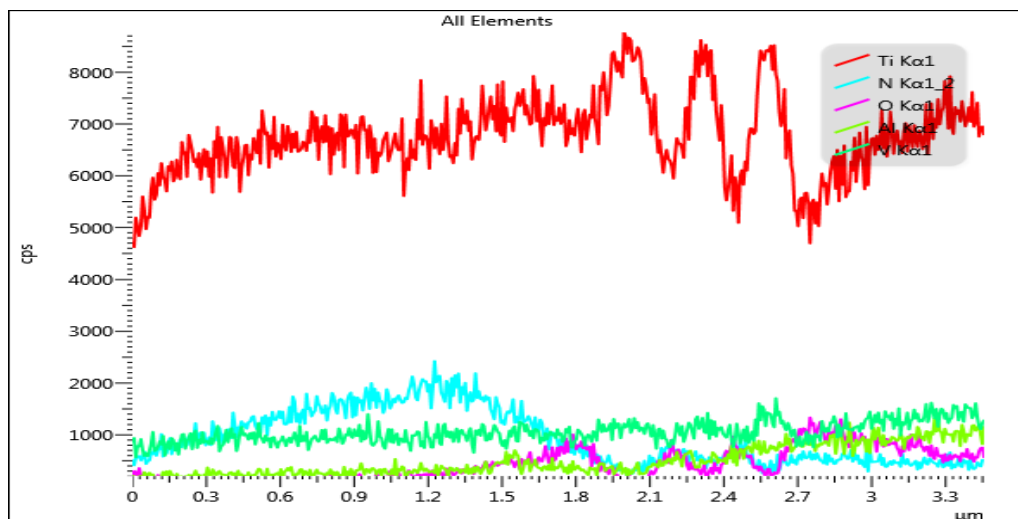
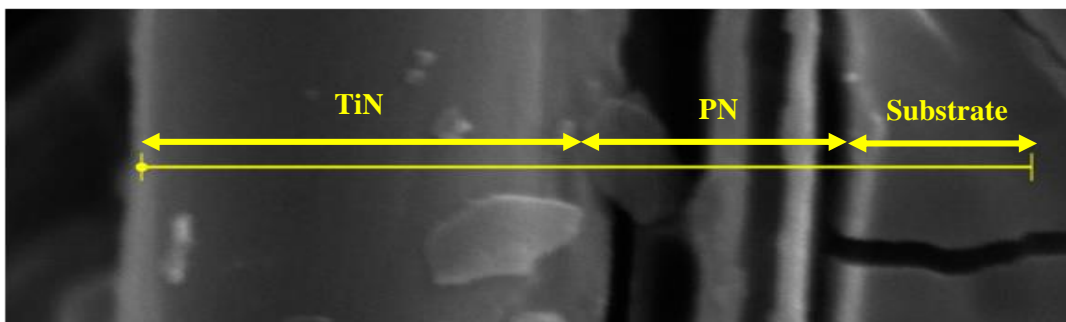
شکل ۴-۴ نتایج مربوط به توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش را نشان می‌دهد. بررسی تصاویر به دست آمده از آنالیز EDS تشکیل پوشش دولایه نیتریدی را تأیید می‌نماید و مشاهده می‌شود غلظت نیتروژن موجود در لایه TiN رسوب داده شده توسط روش تبخیر قوس کاتدی نسبت به پوشش نیتریدی ایجاد شده به روش PN بیشتر است. از طرفی مقدار تیتانیوم در تمام قسمت‌های نمونه به صورت تقریباً یکنواخت پراکنده شده است. مقدار عناصر اکسیژن، وانادیوم و آلومینیوم نیز طبق انتظار در پوشش‌های دولایه کمتر از زیرلایه مشاهده شدند. توزیع عناصر آلومینیوم و وانادیوم نشان‌دهنده فصل مشترک نفوذی است، به طوری که نیتروژن به سمت زیرلایه و عنصر آلومینیوم به سمت سطح نفوذ کرده و پوشش PN تشکیل می‌گردد.



شکل ۴-۴- نتایج مربوط به توزیع عناصر در پوشش‌های PN-TiN.

آنالیز خطی عنصری تهیه شده از مقطع عرضی نمونه PN-TiN در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۴-۵ غلظت عنصر تیتانیوم از زیرلایه به سمت سطح به صورت نزولی کاهش یافته به گونه‌ای که بیشترین مقدار آن در پوشش اولیه نیتریدی مشاهده می‌شود. همچنین مقدار نیتروژن در فصل مشترک دو پوشش بیشتر از سایر قسمت‌ها دیده شد. علت این امر نوع فرایند پوشش‌دهی است. در فرایند تبخیر قوس کاتدی، پوشش به صورت لایه لایه روی سطح اعمال شده در نتیجه غلظت نیتروژن در لایه‌های اولیه بیشتر خواهد بود. از آنجایی که زمان فرایند طولانی بوده، هرچه به سمت سطح نمونه پیش می‌رویم استوکیومتری‌هایی با غلظت کمتری از نیتروژن حاصل می‌گردد. در فرایند نفوذی نیتروژن دهی پلاسمایی، غلظت نیتروژن موجود در لایه‌های اولیه به دلیل نفوذ این عنصر به سمت زیرلایه، کاهش یافته اما در لایه‌های بالایی به دلیل دما و سرعت بالای فرایند،

نیترژن فرصت نفوذ پیدا نکرده و غلظت آن بیشتر خواهد بود. مقدار نیترژن در زیرلایه به صورت قابل توجهی کاهش می یابد. طبق مشاهدات صورت گرفته می توان گفت که پوشش TiN روی سطح شکل گرفته است. غلظت وانادیوم و اکسیژن موجود در سطح پوشش ها تقریباً صفر بوده و در زیرلایه به مقدار به دست آمده از آنالیز استاندارد آلیاژ Ti6Al4V می رسد. همان طور که مشاهده می شود نمودار آلومینیوم به صورت خطی رسم شده است. از آن جایی که در فرایندهای اصلاح سطح برای این نمونه، تیتانیوم و نیترژن با عناصر موجود در زیرلایه وارد واکنش شده و امکان تشکیل فازهای جدید شامل آلومینیوم و وانادیوم که از عناصر موجود در زیرلایه می باشند وجود دارد. با تشکیل این فازها مقدار این عناصر ثابت خواهد ماند.

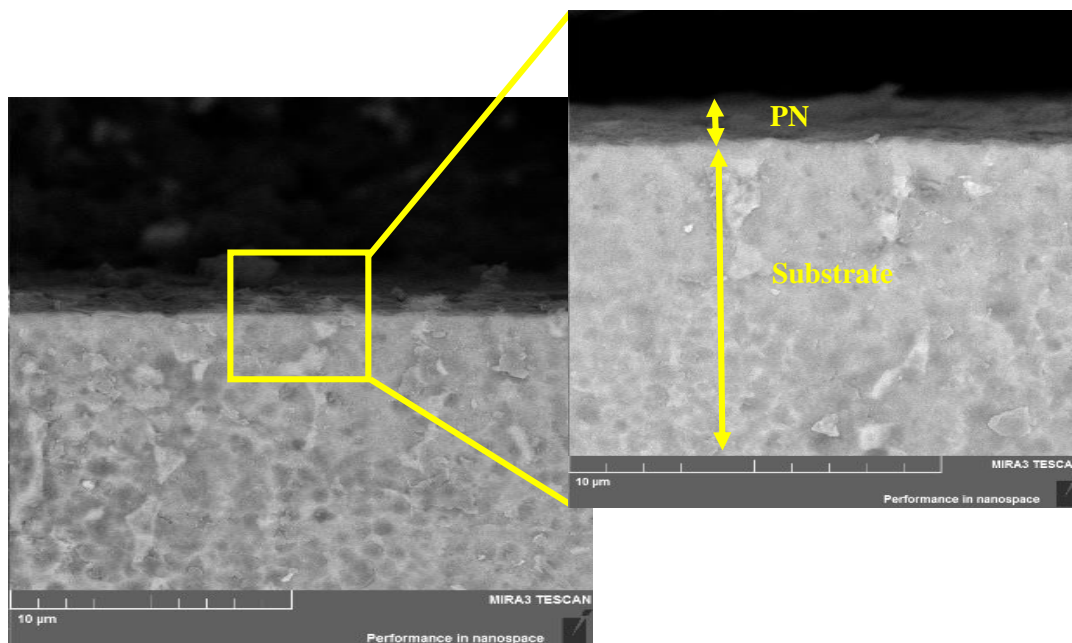


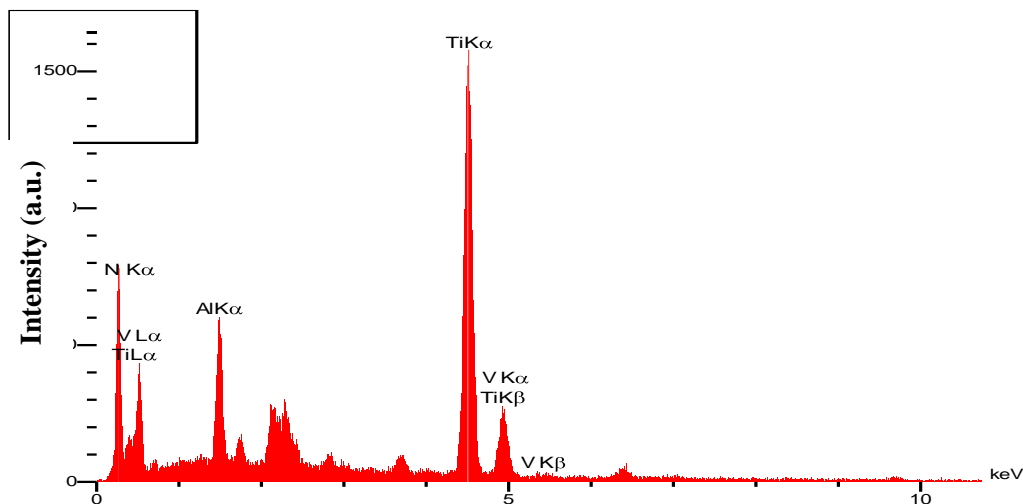
شکل ۴-۵- آنالیز خطی عنصری تهیه شده از سطح لایه PN-TiN.

۴-۴-۲- نمونه PN

بررسی ریز ساختار سطح مقطع پوشش PN در شکل ۴-۶ نشان می‌دهد با نفوذ نیتروژن در حین فرایند، لایه نیتریدی متشکل از نیتریدهای ترکیبی با ضخامت حدود $1/5 \mu\text{m}$ شکل گرفته است. در این حالت نیز پوششی یکنواخت و با میزان تخلخل نسبتاً کم روی زیرلایه شکل گرفته است که انتظار می‌رود با توجه به مکانیزم نفوذی شکل‌گیری این نوع پوشش‌ها، چسبندگی لایه اصلاح شده به زیرلایه مناسب باشد.

وجود نیتروژن و تیتانیوم در آنالیز EDS (شکل ۴-۶)، تشکیل لایه نیتریدی در سطح نمونه PN را تأیید می‌کند. در طول فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمایی، نیتروژن از سطح نمونه نفوذ کرده؛ در نتیجه غلظت نیتروژن در قسمت سطح نمونه بیشتر خواهد بود. در پوشش ایجاد شده بر روی سطح نمونه طبق انتظار مقدار نیتروژن و آلومینیوم نسبت به وانادیوم بیشتر بوده است.





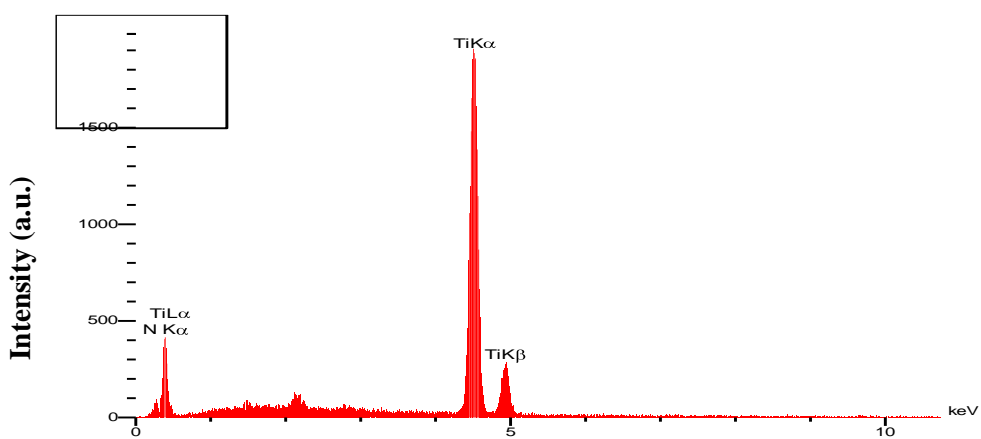
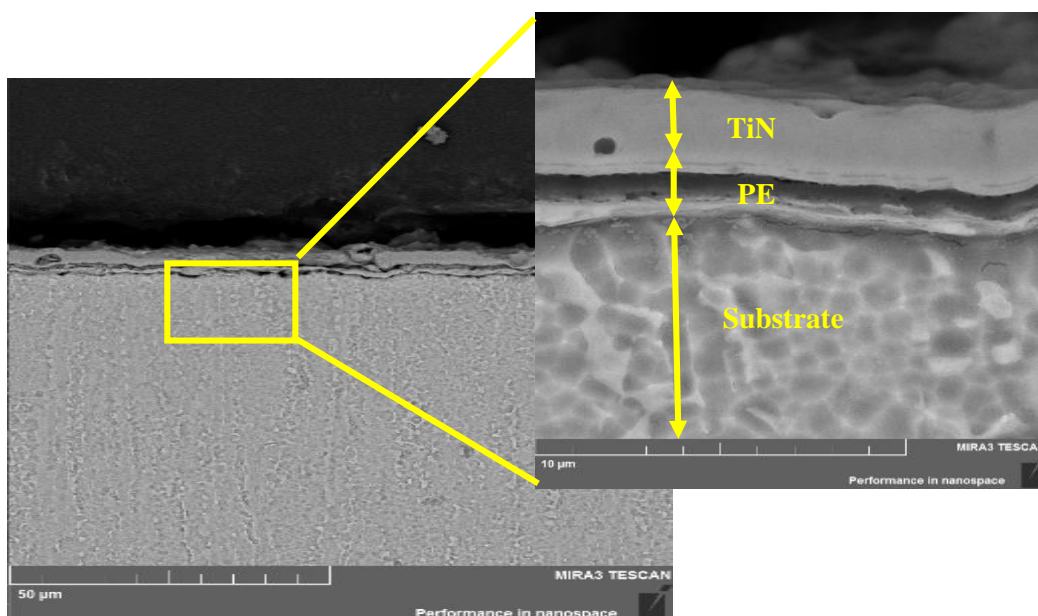
شکل ۴-۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه به همراه نتایج EDS برای پوشش PN.

۴-۳- نمونه PE-TiN

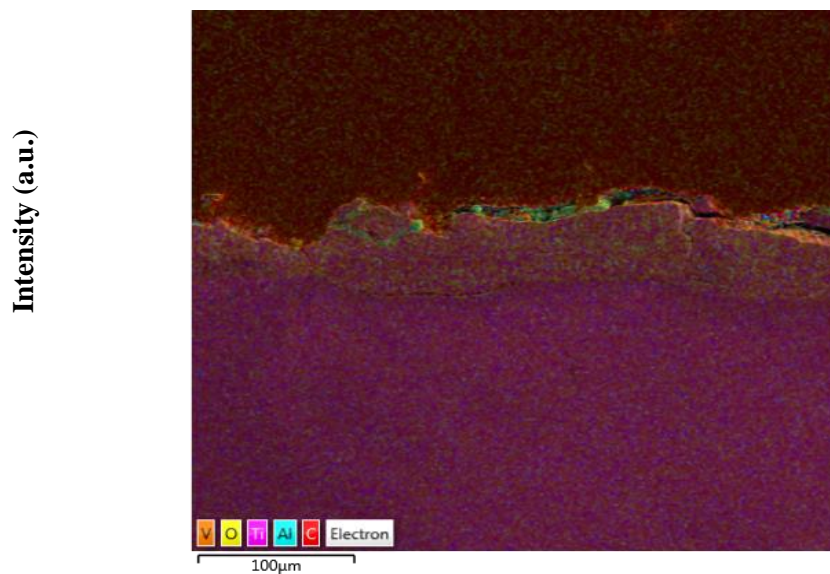
تصویر FESEM از ریزساختار سطح مقطع پوشش PE-TiN در شکل ۴-۷ ارائه شده است. ضخامت پوشش حدود $4 \mu\text{m}$ گزارش شد. نواقص ساختاری در سطح مقطع لایه PE به وضوح به چشم می خورد، که علت این امر احتمالاً تغییر در پارامترهای پوشش دهی از جمله تغییر غلظت الکترولیت و تغییرات دمایی است. از طرفی در فرایند پلاسما الکترولیت به دلیل ذوب شدن و رسوب دهی پی در پی امکان ایجاد پوششی کاملاً چگال وجود نداشته در نتیجه نواقصی از جمله تخلخل در این نوع پوشش مشاهده می گردد. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز EDS برای لایه ایجاد شده توسط روش PE (شکل ۴-۸) و بررسی نتایج GIXRD، می توان نتیجه گرفت که لایه تشکیل شده در مرحله PE دارای ترکیب دو فازی از نیتريد و اکسید است. در الکترولیز محلول های آبی، آزادسازی اکسیژن گازی و یا اکسایش فلز روی سطح آندی رخ می دهد. با توجه به فلز و بر اساس فعالیت شیمیایی الکترولیت می تواند منجر به انحلال سطح و یا تشکیل نوار اکسیدی گردد. چنین نتایجی توسط کاسمانو و همکاران نیز حاصل گردید. آنان مطالعات خود را بر روی خواص خوردگی و تریبولوژیکی آلیاژ تیتانیوم (VT22) پس از فرایند رسوب دهی پلاسمای الکترولیتی آندی انجام دادند. بر طبق آنالیز SEM، سطح

از سه لایه تشکیل می‌گردد: (۱) لایه اکسیدی (رتایل) (۲) لایه اکسید- نیتریدی و (۳) ساختار اولیه [31].
 لایه اکسیدی تشکیل شده در اثر این فرایند به صورت ناهمگن بر روی سطح رشد کرده در نتیجه
 موجب عدم یکنواختی سطح می‌گردد.

نتایج حاصل از EDS برای نمونه PE-TiN حضور فاز TiN را در پوشش تصدیق می‌کند.

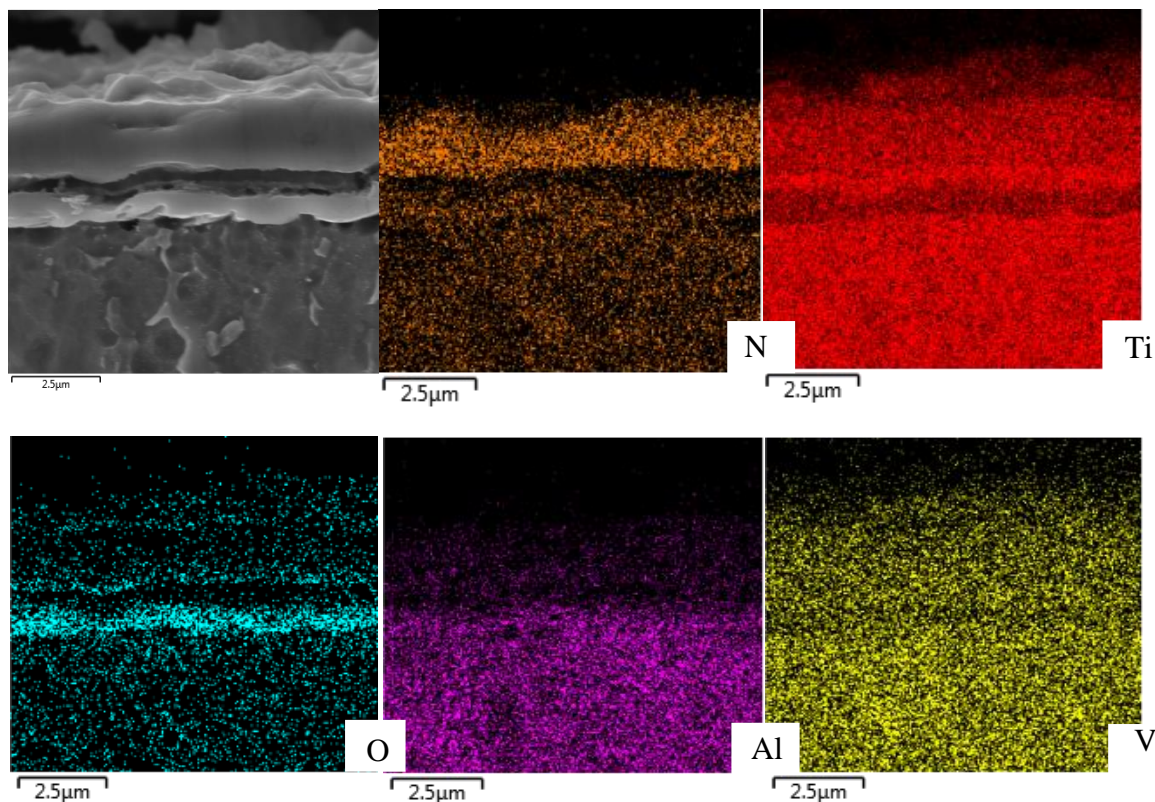


شکل ۴-۷- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع نمونه به همراه نتایج EDS برای پوشش PE-TiN.



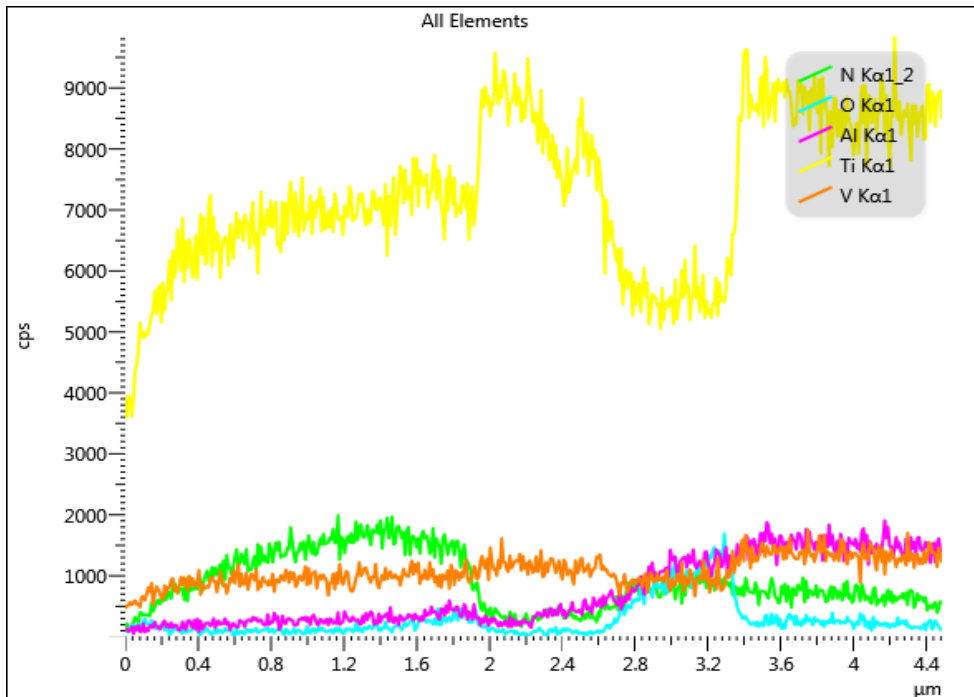
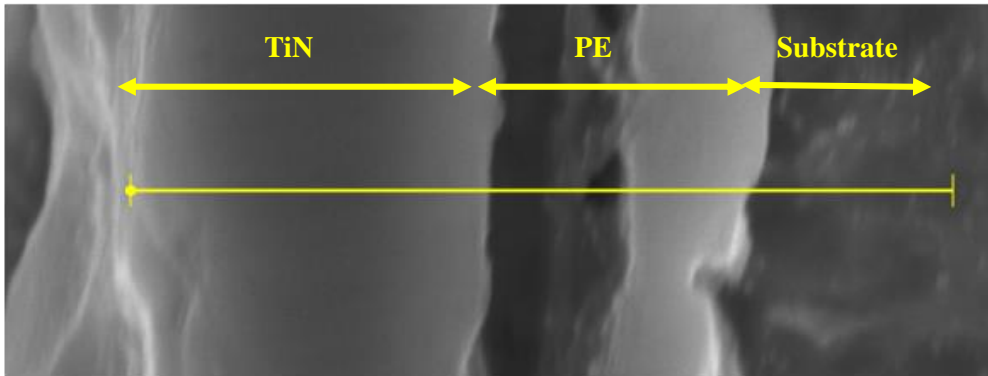
شکل ۴-۸- تصویر EDS برای مرحله PE در نمونه PE-TiN.

نتایج حاصل از توزیع عناصر موجود در پوشش های PE-TiN در شکل ۴-۹ ارائه شده است. همان گونه که در شکل ۴-۹ مشاهده می شود، غلظت نیتروژن موجود در پوشش ایجاد شده توسط فرایند تبخیر قوس کاتدی نسبت به پوشش لایه اول بیشتر است. از طرفی اکسیژن در پوشش ایجاد شده توسط فرایند پلاسمای الکترولیتی نسبت به سایر قسمت ها به مقدار بیشتری مشاهده شد، که این امر وجود لایه اکسیدی روی سطح این پوشش را توجیه می کند. به دلیل نوع فرایند اصلاح سطح در این نمونه وجود لایه اکسیدی دور از انتظار نیست. مقدار آلومینیوم و وانادیوم با حرکت از پوشش به سمت زیرلایه کاهش می یابد. با توجه به شکل ۴-۹ مقدار تیتانیوم موجود در نمونه PE-TiN در زیرلایه بیشتر از قسمت های سطحی به چشم می خورد.



شکل ۹-۴- نتایج مربوط به آنالیز عنصری برای پوشش‌های PE-TiN.

آنالیز خطی عنصری تهیه شده از سطح لایه PE-TiN در شکل ۴-۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که در نمودار مربوط به عنصر تیتانیوم و نیتروژن در شکل ۴-۱۰ مشاهده می‌شود، غلظت این عناصر در پوشش TiN نسبت به پوشش ایجاد شده توسط فرایند پلاسمای الکترولیتی بیشتر است، به‌طوری‌که این امر تشکیل پوشش سخت TiN را توجیه می‌کند. در نمودار مربوط به غلظت اکسیژن یک افزایش غلظت در پوشش ایجاد شده توسط فرایند پلاسمای الکترولیتی به چشم می‌خورد. افزایش غلظت اکسیژن در پوشش اولیه حضور لایه اکسیدی در این پوشش را تأیید می‌کند. نمودار سایر عناصر به صورت صعودی روند افزایشی از سطح به سمت زیرلایه را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۰ - نتایج مربوط به آنالیز عنصری خطی از سطح مقطع پوشش PN-TiN.

ضخامت پوشش‌های ایجاد شده بر روی زیرلایه آلیاژ Ti6Al4V در جدول ۴-۲ آورده شده است.

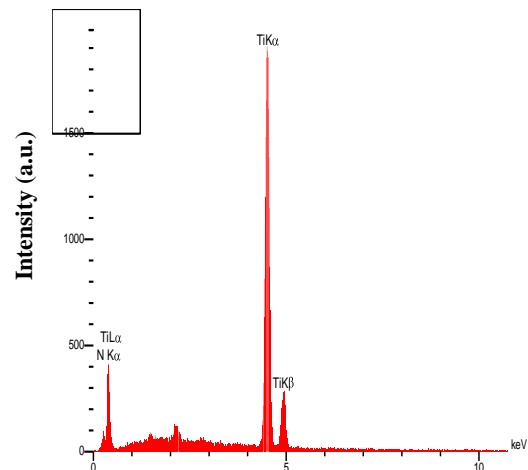
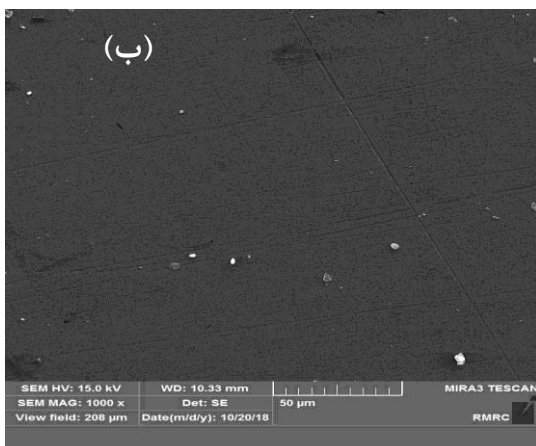
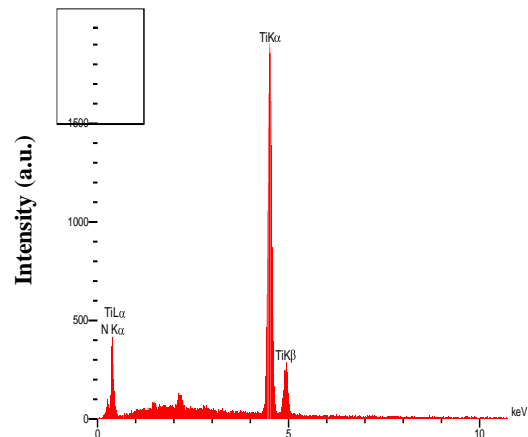
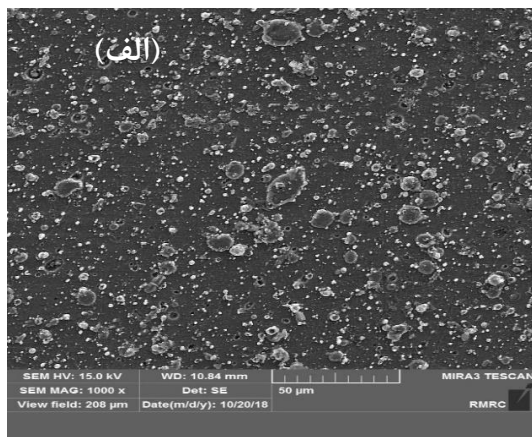
جدول ۴-۲ ضخامت نمونه‌های پوشش داده شده بر روی زیرلایه Ti6Al4V

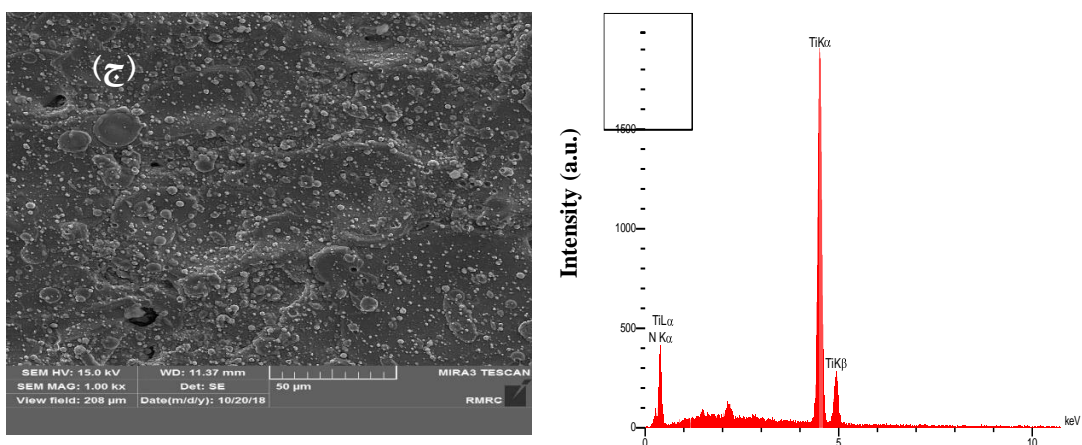
PE-TiN	PN	PN-TiN	نمونه
۴	۱/۵	۳/۳۱	ضخامت پوشش (μm)

۴-۵- بررسی مورفولوژی پوشش‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مورفولوژی سطح پوشش‌ها در شکل ۴-۱۱ ارائه شده است. بررسی شکل ۴-۱۱ الف و ج نشان می‌دهد که در سطح پوشش‌های PN-TiN و PE-TiN ذرات به صورت یکنواخت قرار گرفته‌اند. مشخصه غالب در این تصاویر، حضور ذرات چندوجهی و نسبتاً درشت است که در زیر کردن سطح نیز سهم دارند. این ذرات که از مشخصات پوشش‌های ایجاد شده در روش تبخیر قوس کاتدی می‌باشند، به علت شکل‌گیری قطرات مذاب در حین فرایند لایه‌نشانی ایجاد می‌گردند. زمانی که قوس شروع به برخورد به سطح کاتد می‌کند، نقاط کاتدی خیلی کوچکی به طور اتفاقی بر روی سطح ایجاد می‌شود. در هر مکانی که نقطه عبور می‌کند، فلز کاتد تبخیر می‌شود و ممکن است در مجاورت کاتد بخار جمع شود. اگر هیچ نیرو و اجباری برای پراکندگی بخار وجود نداشته باشد قطرات مایع شکل خواهند گرفت و همراه با جریان پلاسما به سمت زیرلایه برای شکل‌گیری درشت ذرات حرکت خواهند کرد. علاوه بر این تعداد زیادی از قطرات مایع، به دلیل بار حرارتی بالا، توسط ذوب موضعی کاتد تولید می‌شوند. قابل ذکر است که اعمال پوشش‌های دولایه روی نمونه، منجر به کاهش مسیرهای نفوذ الکترولیت (تخلخل‌ها و حفره‌ها) از سطح به فصل مشترک زیرلایه/پوشش شده که این موضوع تأثیر زیادی روی بهبود مقاومت به خوردگی ایفا می‌کند. شکل ۴-۱۱-ب مورفولوژی سطح پوشش PN روی زیرلایه آلایژ تیتانیومی را نشان می‌دهد. در مورد این پوشش، یک توزیع یکنواخت و کاملاً همگن مشاهده می‌شود و زبری سطح این نوع پوشش نسبت به پوشش‌های ایجاد شده به روش تبخیر قوس کاتدی کمتر است، همچنین نواقص سطحی به میزان

اندکی در این پوشش به چشم می خورد. آی هوا و همکاران نیز بر روی خواص سایشی پوشش های TiN ایجاد شده توسط فرایند تبخیر قوس کاتدی تحقیق کردند و به نتایج مشابهی در خصوص این پوشش ها دست یافتند. سطح پوشش TiN نسبتاً صاف و یکنواخت بود. از طرفی قطرات سفید رنگی به وفور روی سطح این پوشش مشاهده شد. تشکیل این قطرات عیب معمول روش تبخیر قوس کاتدی به شمار می رود. این قطرات سفید رنگ به دلیل تبخیر ماکرو ذرات فلزی که در حین فرایند رسوب گذاری نمی توانند با نیتروژن وارد واکنش شوند، تشکیل می گردد [38].





شکل ۴-۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های پوشش داده شده به همراه نتایج EDS برای نمونه الف) PN-TiN (ب) PN و ج) PE-TiN.

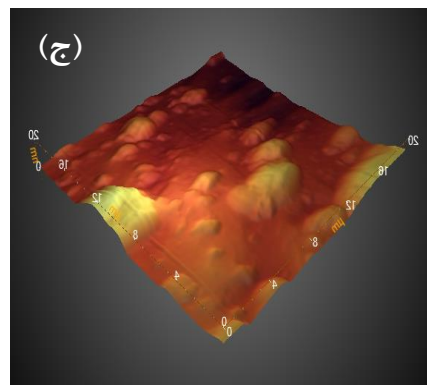
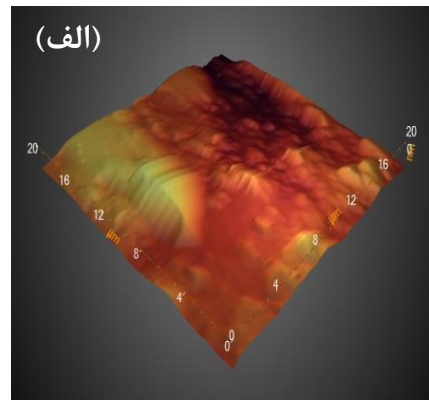
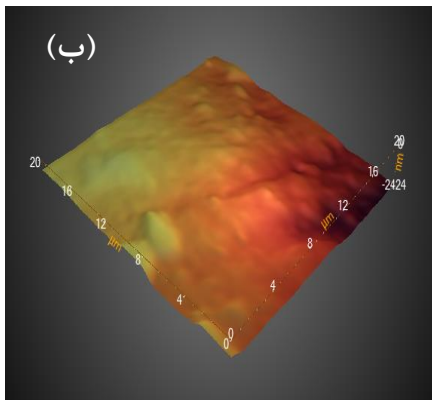
۴-۶- بررسی نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

جدول ۴-۳ تغییرات زبری سطح برای نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد. پارامتر R_q یا زبری سطح، که از آنالیز AFM به دست می‌آید می‌تواند برای شناخت یکنواختی سطح مفید واقع شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه PN کمترین زبری سطح ($0.31 \mu\text{m}$) و نمونه‌های PE-TiN و PN-TiN بیشترین زبری سطح ($0.66 \mu\text{m}$) را دارا می‌باشند. سطح نسبتاً مسطح نمونه PN، پراکندگی مناسب ذرات پوشش بر روی سطح را نشان می‌دهد. شکل ۴-۱۲ میکروگراف نمونه‌های پوشش داده شده حاصل از آنالیز AFM را نشان می‌دهد. در مساحت $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ ، فاصله بیشترین و کمترین ارتفاع برای نمونه PN-TiN مقدار $3/6 \mu\text{m}$ ، برای نمونه PN مقدار $1/5 \mu\text{m}$ و برای نمونه TiN-PE $4 \mu\text{m}$ گزارش شد. مقدار دامنه نوسانات زبری برای نمونه PN نسبتاً کم است. در دو نمونه دیگر نوسانات زبری به صورت قله‌های تقریباً گرد شناسایی شد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که در پوشش‌های TiN ایجاد شده به دلیل بمباران سطح توسط گازهای شتاب‌دار، زبری سطح بیشتری را انتظار خواهیم داشت. در روش قوس کاتدی، به دلیل حجم بالای توزیع درشت ذرات در سطح پوشش، زبری سطح به مقدار قابل

توجهی به تعداد و اندازه درشت ذرات بستگی دارد. زبری سطح روی ویژگی‌های مکانیکی تأثیر می‌گذارد. سویی و همکاران مقدار زبری سطح برای پوشش TiN رسوب داده شده توسط اسپاترینگ مگنترون را مقدار ۱۳۰ nm به دست آوردند [32].

جدول ۳-۴- تغییرات زبری سطح نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی.

	R_a (μm)	R_q (μm)
TiN-PN	۰/۵۰	۰/۶۵
PN	۰/۲۵	۰/۳۱
TiN-PE	۰/۵۰	۰/۶۶



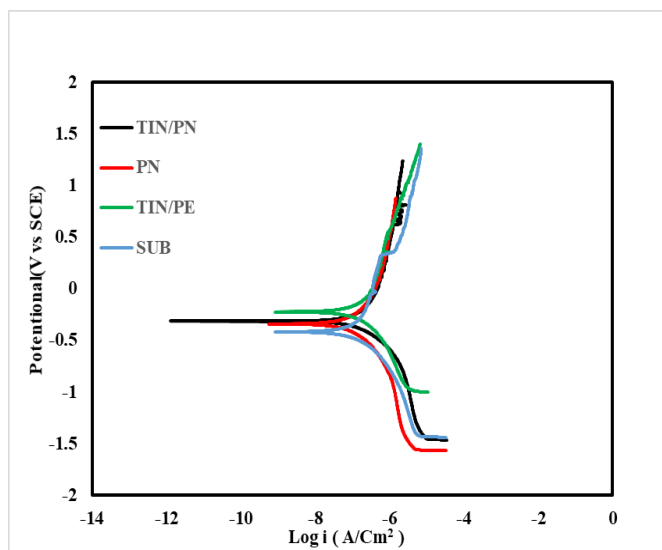
شکل ۴-۱۲- میکروگراف نمونه‌های پوشش داده شده حاصل از آنالیز AFM برای نمونه‌های

الف) PN-TiN (ب) PN و ج) PE-TiN.

۴-۷- بررسی نتایج حاصل از آزمون خوردگی

نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون نمونه های پوشش داده شده و زیرلایه در محلول رینگر در شکل ۴-۱۳ ارائه شده است. مقادیر شدت جریان خوردگی، پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون نمونه ها بر اساس روش برون یابی تافل مشخص گردید که نتایج آن در جدول ۴-۴ آورده شده است. در این پژوهش نمونه PN-TiN دارای دانسیته جریان خوردگی $7-10 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ و پتانسیل خوردگی $0/369 \text{ V}$ است، به طوری که نسبت به سایر نمونه های پوشش داده شده دارای جریان خوردگی کمتری است. همچنین مشاهده می شود که در آزمون خوردگی مقدار دانسیته جریان برای نمونه های PN, PE-TiN و زیرلایه به ترتیب $7-10 \times 10^{-7}$ ، $0/33 \times 10^{-6}$ و $1/328 \times 10^{-6}$ است. با توجه به کمتر بودن مقدار جریان خوردگی برای نمونه PN-TiN مشخص می شود که پوشش دولایه نیتریدی اعمال شده روی زیرلایه در این روش بهترین مقاومت به خوردگی را در بین سایر نمونه ها دارد. همان طور که مشاهده می شود نمونه های پوشش دار از نظر مقاومت به خوردگی نسبت به زیرلایه آلیاژ تیتانیومی بدون پوشش بهتر عمل می کنند. نرخ کم خوردگی پوشش PN-TiN ممکن است به دلیل تخلخل و تعداد ترک های سطحی کمتر باشد. با بررسی رفتار خوردگی پوشش ها، می دانیم که خوردگی به تعداد، اندازه و طول حفره و نواقص موجود در پوشش بستگی دارد. حفرات موجود در پوشش با انتقال الکترولیت از محیط به فصل مشترک پوشش/زیرلایه باعث شکل گیری میکروپیل های گالوانیک در این موقعیت شده که این موضوع منجر به افزایش سرعت واکنش خوردگی می گردد. به نظر می رسد که در پوشش های PN-TiN به دلیل کمتر بودن این حفرات تشکیل این میکروپیل ها به تأخیر افتاده؛ در نتیجه منجر به بهبود مقاومت به خوردگی می شود. در پوشش های TiN رسوب داده شده به روش قوس کاتدی به دلیل ایجاد ذرات ماکرو و میکرو حین فرایند پوشش دهی، ساختار همگن پوشش از بین رفته و نواقص کوچک داخلی موجب انتقال الکترولیت به زیرلایه می گردد که این موضوع منجر به افت مقاومت به خوردگی این پوشش ها می شود. در پوشش های نانو ساختار، خوردگی عمدتاً در مرزدهانه ها اتفاق می افتد و چون این نقاط از پراکندگی یکنواختی در سطح برخوردار هستند، آثاری از

خوردگی موضعی روی سطح پوشش‌ها مشاهده نگردید. مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌ها برای دو نمونه PE-TiN و PN-TiN نیز قابل تأمل است. در نمونه PE-TiN ، لایه اکسیدی ایجاد شده در مرحله PE نقش یک لایه پسیو را ایفا نموده و منجر به کاهش جزئی جریان خوردگی می‌شود، اما به دلیل غیریکنواخت بودن این پوشش و وجود تخلخل در آن، به طور کلی نمونه PE-TiN کمترین مقاومت به خوردگی را بین نمونه‌های پوشش‌دار از خود نشان داد. کاسمانو و همکاران نیز به این نتیجه رسیدند که در پوشش‌های ایجاد شده توسط فرایند رسوبدهی پلاسمای الکترولیتی آندی، لایه اکسیدی روی مقاومت به خوردگی تأثیر گذاشته و باعث بهبود آن می‌گردد. کمترین دانسیته جریان خوردگی ($0.78 \mu\text{A}/\text{m}^2$) پس از فرایند PEN در دمای 70.0°C حاصل گردید، جایی که زیرلایه نیتریدی-اکسیدی با بیشترین دانه‌های ریز شکل می‌گیرد [31]. ییلباس و همکاران نیز به نتایج مشابهی در خصوص پوشش تک لایه PN و TiN دست یافتند، بدین صورت که پوشش‌های TiN مقاومت به خوردگی را بهبود بخشید از طرفی فرایندهای نیتروژن‌دهی موجب افزایش جریان خوردگی شد [7].

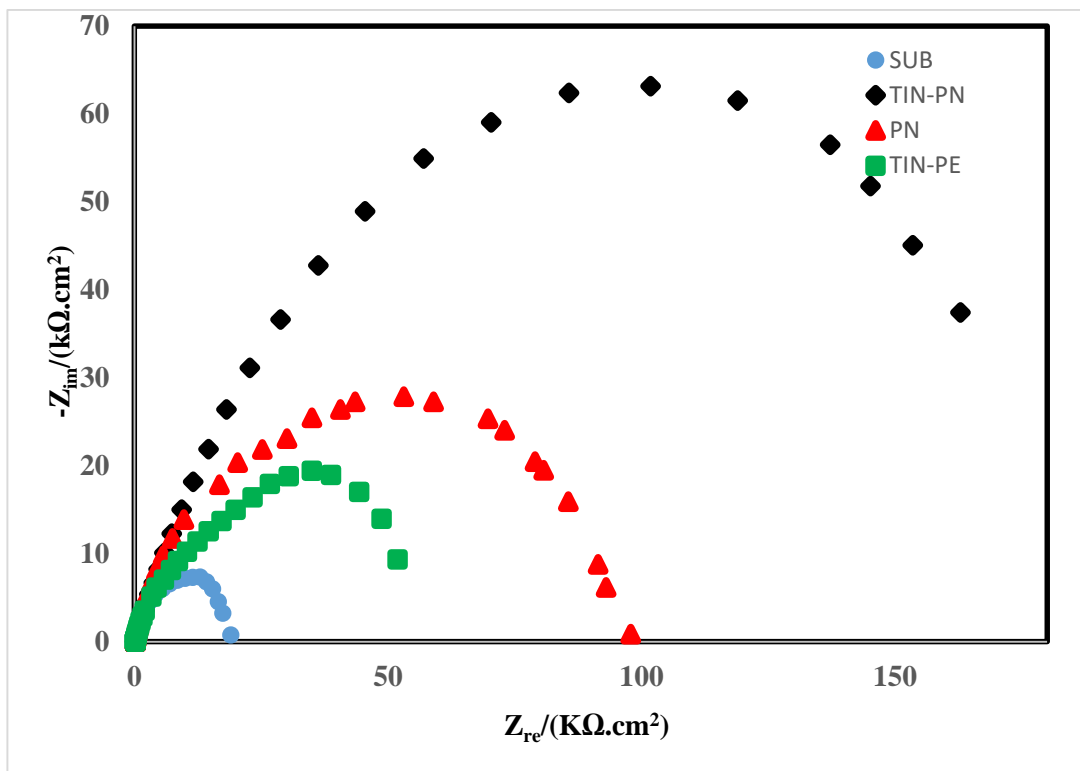


شکل ۴-۱۳- نمودار پلاریزاسیون برای زیرلایه آلیاژ تیتانیوم و پوشش‌های ایجاد شده بر روی آن.

جدول ۴-۴- پلاریزاسیون غلظتی برای نمونه‌های پوشش داده شده.

	I_{corr} (A/ Cm^2)	E_{corr} (V)	R_p (ohm)
PN-TiN	$6/857 \times 10^{-7}$	-0/369	$1/074 \times 10^5$
PN	$7/033 \times 10^{-7}$	-0/341	$8/705 \times 10^4$
PE-TiN	$1/328 \times 10^{-6}$	-0/301	$6/419 \times 10^4$
SUB	$1/428 \times 10^{-6}$	-0/224	$5/739 \times 10^4$

نمودار نایکوئیست مربوط به آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۴-۱۴ ارائه شده است. نمودارهای رسم شده امپدانس به صورت نیم‌دایره مشاهده می‌شوند. طبق مطالعات انجام شده، امپدانس الکتریکی در اندازه‌گیری‌های EIS به مقاومت الکتریکی و ضخامت پوشش‌ها و همچنین تخلخل‌های موجود در سطح پوشش بستگی دارد. همان‌طور که در شکل ۴-۱۴ مشاهده می‌شود، در نمونه PN-TiN این حلقه به دلیل کمتر بودن تخلخل‌های موجود در سطح، دارای قطر نسبتاً بزرگی است، در نتیجه این پوشش مقاومت به خوردگی بالایی را از خود به‌نمایش می‌گذارد. از نمودار رسم شده می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت الکتریکی نمونه PE-TiN نسبت به سایر پوشش‌ها کاهش یافته است. همچنین زیرلایه کمترین مقاومت به خوردگی را از خود به‌نمایش گذاشت. نتایج به‌دست آمده از این آزمون با نتایج آزمون پلاریزاسیون مطابقت داشتند.



شکل ۴-۱۴- نمودار نایکوئیست مربوط به آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای زیرلایه و نمونه‌های پوشش داده شده.

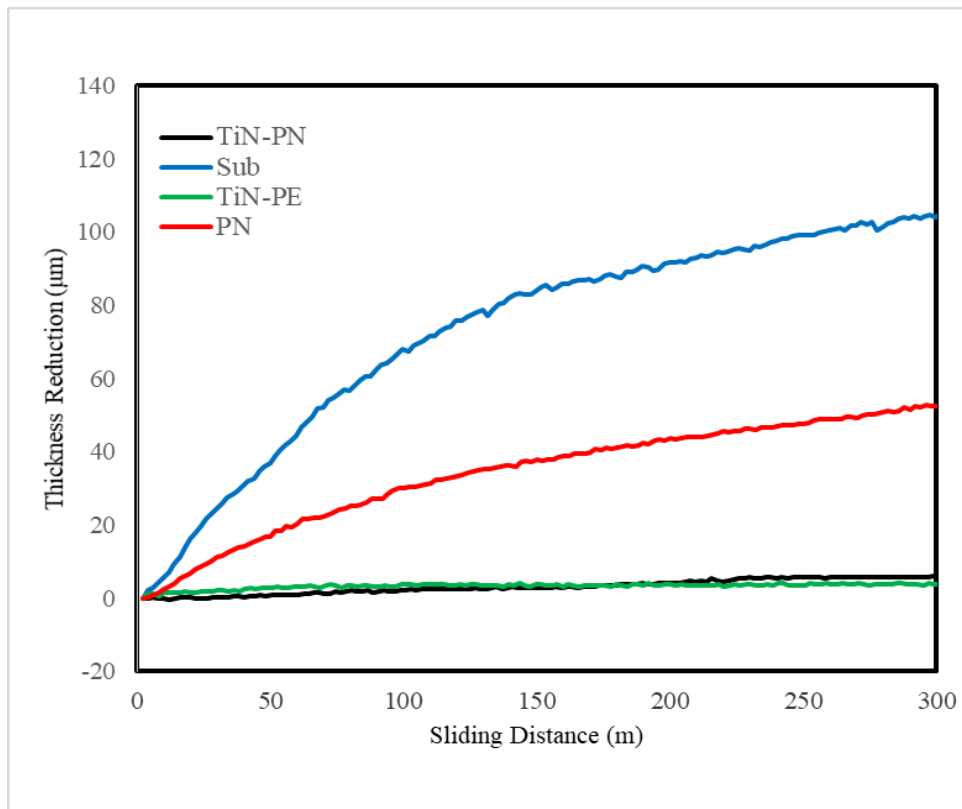
۴-۸- بررسی نتایج حاصل از آزمون سایش

مقاومت سایشی نمونه‌های دیسکی شکل پوشش داده شده به کمک روش پین روی دیسک با بار ثابت ۱۵ N به دست آمد. به منظور به حداقل رساندن خطای دستگاه، سطح نمونه‌ها عمود بر محور پین روی دستگاه قرار گرفتند. شکل ۴-۱۵ تغییرات کاهش ضخامت سطح پوشش داده شده را بر حسب مسافت لغزش در دمای ۱۸ °C نشان می‌دهد. با نگاه کلی به نمودارهای آزمون سایش مشاهده می‌شود که رفتار سایشی زیرلایه با اعمال پوشش‌های دولایه و تک لایه نیتریدی بهبود می‌یابد. نتایج آزمون سایش بیانگر این است که ضخامت کاهش یافته برای پوشش تک لایه نیتریدی نمونه PN نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر بوده و سیر صعودی را طی می‌کند. به طوری که پس از ۳۰۰ m سایش، پوشش PN به طور کامل تخریب شده و حدود ۵۰ μm کاهش ضخامت برای این نمونه اتفاق می‌افتد که

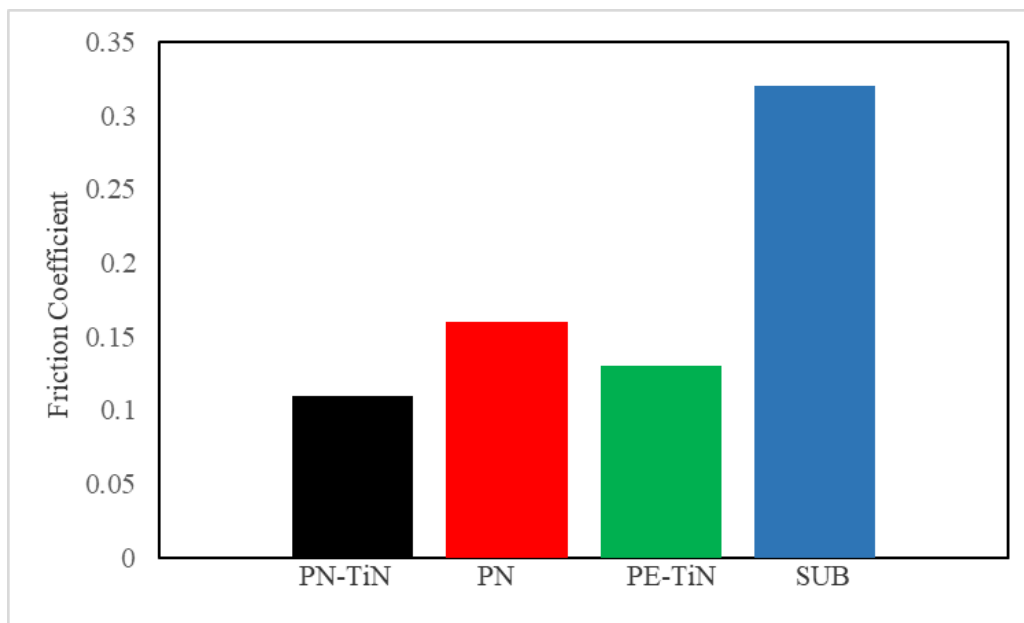
بیشترین کاهش مربوط به زیرلایه است. برای نمونه‌های PE-TiN و PN-TiN کاهش ضخامت در حدود $5 \mu\text{m}$ است. از مقایسه رفتار سایشی نمونه PE-TiN و PN-TiN می‌توان برداشت کرد که در این دو حالت، ضخامت کاهش یافته تقریباً مقدار ثابتی بوده و از لحاظ مقاومت به سایش تقریباً مشابه یکدیگر رفتار می‌کنند. به نظر می‌رسد پوشش TiN به‌عنوان یک لایه محافظ بر روی سطوح زیرین عمل کرده و مانع از جدا شدن سطح لایه زیرین و زیرلایه در حین سایش می‌گردد. از طرفی به نظر می‌رسد که به‌دلیل تشکیل لایه اکسید اولیه در فرایند PE و پوشش اولیه نیتریدی توسط فرایند PN نمونه‌های PE-TiN و PN-TiN، ضخامت با سرعت کمتری نسبت به نمونه PN کاهش پیدا می‌کند. در پوشش‌های TiN احتمالاً به‌دلیل حضور فاز سخت TiN بر روی سطح، سختی نیز افزایش یافته و رفتار سایشی بهتری نسبت به زیرلایه تیتانیومی از خود نشان می‌دهند. بهبود مقاومت به سایش آلیاژ Ti-6Al-4V با پوشش TiN، ناشی از سختی و چسبندگی بالای این پوشش‌ها است. نواقص موجود در پوشش TiN باعث ترک خوردگی سطح پوشش شده که این خود منجر به کنده شدن پوشش در لبه مسیر سایش به‌دلیل فشار تماسی بالا و بازیابی الاستیک متفاوت پوشش سخت و زیرلایه نرم Ti-6Al-4V می‌شود. با اعمال پوشش دولایه توسط روش نیتريداسیون پلاسمایی و پلاسمای الکترولیتی، این مشکل تا حدودی برطرف گردید. علت این امر این است که در نمونه PN-TiN پوشش نیتریدی اولیه چسبندگی زیرلایه به پوشش TiN را افزایش داده و چون PN فرایند نفوذی است، پوشش TiN روی لایه نیتریدی تشکیل شده در نتیجه منجر به ایجاد پیوند شیمیایی قوی می‌گردد. در نمونه PE-TiN نیز به‌دلیل ایجاد پیوند شیمیایی محکم بین دو پوشش TiN رسوب داده شده، مقاومت به سایش نسبت به نمونه تک لایه افزایش خواهد یافت.

در شکل ۴-۱۶ مقایسه ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش داده شده روی آلیاژ Ti-6Al-4V نشان داده شده است. پس از انجام آزمون سایش، ضریب اصطکاک برای نمونه PN-TiN، ۰/۱۱ و برای نمونه‌های PE-TiN، PN و زیرلایه به‌ترتیب مقادیر ۰/۱۳ و ۰/۱۶ و ۰/۳۲ حاصل شد. نتایج آزمون

سایش نشان می‌دهد که ضریب اصطکاک نمونه‌های دارای پوشش صرف نظر از شرایط آزمون نسبت به زیرلایه کاهش یافته است. کمترین ضریب اصطکاک برای نمونه‌های دولایه PN-TiN و PE-TiN با مقادیر نزدیک به یکدیگر به دست آمد. با این وجود، تفاوت جزئی ضریب اصطکاک دو نمونه را می‌توان به چسبندگی بهتر پوشش PN-TiN نسبت داد. کاکاس و همکاران در پژوهشی برای پوشش تک لایه TiN فاکتور ضریب اصطکاک را در محدوده ۰/۱۳ تا ۰/۲۴ به دست آوردند [39]. لذا ضریب اصطکاک به دست آمده در این تحقیق در محدوده مورد انتظار حاصل شد.



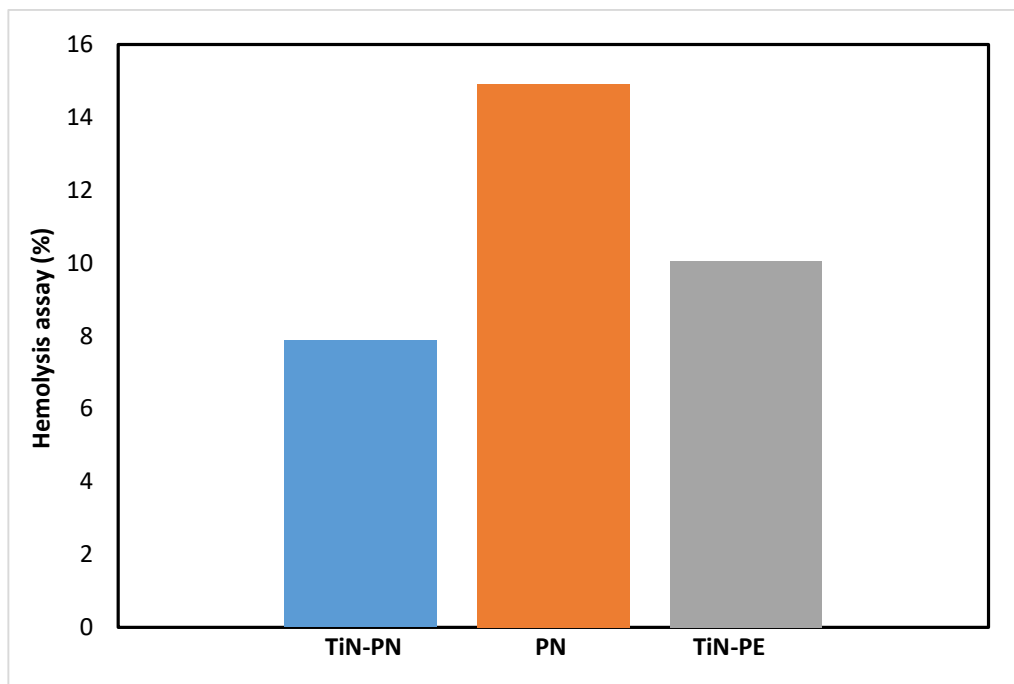
شکل ۴-۱۵- تغییرات کاهش ضخامت زیرلایه و پوشش‌ها را بر حسب مسافت لغزش در دمای ۱۸ °C.



شکل ۴-۱۶- مقایسه ضریب اصطکاک برای نمونه‌های پوشش داده شده.

۹-۴- بررسی نتایج حاصل از آزمون خون‌سازگاری

شکل ۴-۱۱۷ درصد خون‌سازگاری نمونه‌های پوشش داده شده به روش‌های مختلف را پس از محاسبه درصد همولیزیس با توجه به مقادیر OD به‌دست آمده از آزمون، نشان می‌دهد. طبق فرمول ۱-۳، اگر درصد خون‌سازگاری به‌دست آمده بیشتر از ۵٪ باشد، این ماده صلاحیت استفاده در بدن را نخواهد داشت و اگر این مقدار کمتر از ۲٪ حاصل گردد، نمونه از لحاظ خون‌سازگاری عملکرد فوق‌العاده‌ای خواهد داشت [40]. نمونه PN-TiN کمترین همولیز را داشته در نتیجه بهترین عملکرد را نسبت به سایر نمونه‌ها از نظر خون‌سازگاری دارد. با توجه به نتایج به‌دست آمده و مقالات مرتبط می‌توان گفت که تمامی پوشش‌ها از نظر خون‌سازگاری عملکرد مناسبی داشتند. شرایط پوشش‌دهی نمونه‌ها به‌طور مستقیم روی پاسخ سلولی تأثیر می‌گذارد. برای نمونه‌هایی که به‌طور مستقیم در تماس با خون قرار می‌گیرند، اگر درصد همولیز بیشتر از ۵٪ باشد برای اطمینان بیشتر باید بررسی‌های مربوطه انجام گردد؛ اما در این تحقیق با توجه به این که نمونه‌ها در معرض مستقیم با خون نبوده و در تماس با بافت هستند، اعداد به‌دست آمده قابل قبول خواهند بود.

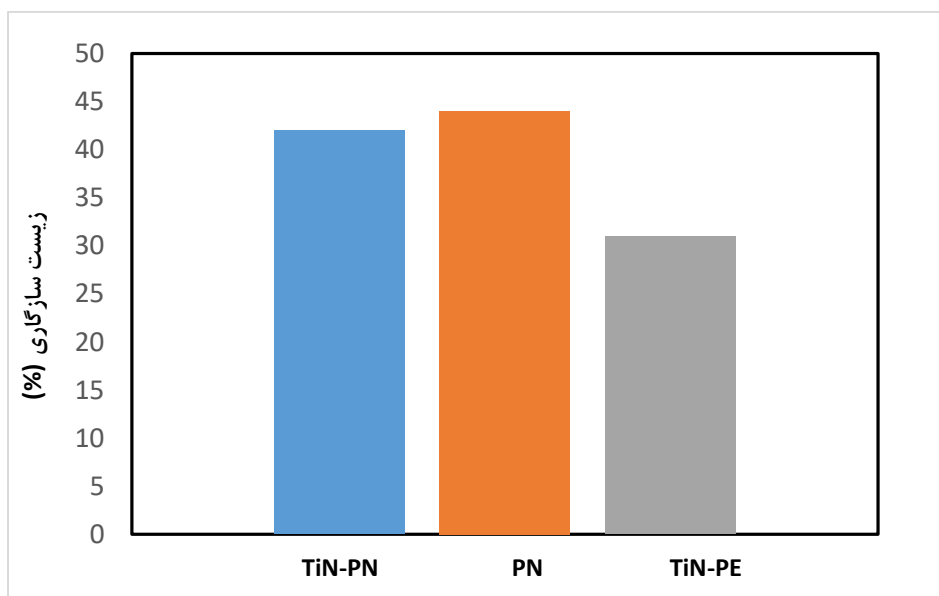


شکل ۴-۱۷- نتایج مربوط به آزمون خون‌سازگاری نمونه‌ها.

۴-۱۰- بررسی نتایج حاصل از آزمون MTT

درصد زنده‌ماندن سلول‌های بنیادی مغز استخوان برای پوشش‌های PN-TiN، PN و PE-TiN پس از ۱ روز کشت در شکل ۴-۱۸ ارائه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تکثیر سلول در هر سه نمونه به میزان قابل قبولی مشاهده شد. اگرچه پس از ۱ روز کشت، درصد تکثیر و زیست‌پذیری برای نمونه PN از دو نمونه دیگر بیشتر گزارش شد. نمونه PE-TiN از زیست‌پذیری کمتری نسبت به دو نمونه دیگر برخوردار بود (۳۱٪). نتایج آزمایش کشت سلولی نشان می‌دهد که این سطوح برای چسبندگی سلولی مناسب بوده، به طوری که با گذشت زمان رشد اتفاق افتاده و از لحاظ بیولوژیکی دارای تعاملات مناسبی با مواد سلولی می‌باشند. زنده ماندن سلول‌های بنیادی مغز استخوان روی نمونه‌ها نشان می‌دهد که تمامی پوشش‌ها غیر سمی می‌باشند. احتمالاً به دلیل ویژگی‌های مورفولوژی سطوح از قبیل تماس سلول به سلول، سلول‌ها پس از ۱ روز کشت چسبندگی مناسبی با پوشش

داشته و می‌توانند گسترش یابند. دلیل این امر می‌تواند شکل‌گیری فازهای سخت نیتریدی از جمله TiN در حین فرایندهای پوشش‌دهی بوده به طوری که در کاربردهای پزشکی مورد استفاده واقع می‌شوند. عملیات اصلاح سطح باعث بهبود پاسخ سلولی می‌گردد. فیبروبلاست‌ها بیشترین ارتباط بین زیرلایه با بافت همبند را داشته و چسبندگی اولیه آن‌ها روی زیرلایه برای زیست‌سازگاری شرط اصلی است [41]. لازم به ذکر است که چسبندگی سلولی تحت تأثیر عوامل زیادی از قبیل ترشوندگی سطح، بار و ترکیب شیمیایی و ... قرار می‌گیرد. ترشوندگی عامل مهمی برای چسبندگی سلولی است. مطالعات نشان می‌دهد که سطوح آب‌دوست باعث افزایش چسبندگی و تکثیر فیبروبلاست‌ها می‌شود [42]. در پژوهشی داتا و همکاران پس از بررسی مطالعات زیست‌سازگاری با استفاده از سلول‌های فیبروبلاست جنین در خصوص پوشش‌های TiN نشان دادند که سلول‌ها در مقایسه با زیرلایه به سرعت روی سطح پوشش پس از ۵ و ۷ روز کشت گسترش یافتند [4].



شکل ۴-۱۸- درصد زنده ماندن سلول‌ها برای نمونه‌های پوشش داده شده.

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری

۱) پوشش‌های دولایه نیتریدی با استفاده از روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی و قوس کاتدی روی آلیاژ Ti-6\%Al-4\%V اعمال گردید. اصلاح سطح توسط پلاسمای الکترولیتی روی نمونه‌ها در محفظه‌ای از الکترولیت شامل $10\%\text{NH}_4\text{Cl}-5\%\text{NH}_3$ انجام شد.

۲) فازهای نیتريد تیتانیوم توسط طیف سنج پراش پرتو ایکس خراشان تشخیص داده شدند. آنالیز FESEM از مورفولوژی سطح پوشش‌ها نشان‌دهنده پراکندگی یکنواخت ذرات در نمونه‌های PN و شکل‌گیری درشت‌ذرات در پوشش‌های PN-TiN و PE-TiN است. تصویر از سطح مقطع پوشش‌های نیتریدی ایجادشده نشان‌دهنده این است که فرایند نیتروژن‌دهی منجر به بهبود چسبندگی پوشش می‌گردد.

۳) تغییرات زبری سطح نمونه‌ها با استفاده از آنالیز AFM نشان داد که نمونه PN دارای کمترین زبری سطح ($0.31\ \mu\text{m}$) و نمونه‌های PN-TiN و PE-TiN بیشترین زبری ($0.66\ \mu\text{m}$) را به دلیل بمباران سطح توسط گازهای شتاب‌دار، دارا می‌باشند.

۴) در این پژوهش نمونه PN-TiN دارای دانسیته جریان خوردگی $10^{-7}\ \text{A/cm}^2$ و $6/857$ و پتانسیل خوردگی $0.369\ \text{V}$ است، به طوری که نسبت به سایر نمونه‌های پوشش‌داده شده دارای جریان خوردگی کمتری است. هم‌چنین مشاهده می‌شود که در آزمون خوردگی مقدار دانسیته جریان برای نمونه‌های PN، PE-TiN و زیرلایه به ترتیب $7/0.33 \times 10^{-7}$ ، $1/328 \times 10^{-6}$ و $1/428 \times 10^{-6}$ است. نمونه PE-TiN، به دلیل عدم یکنواختی و وجود تخلخل در لایه اکسیدی کمترین مقاومت به خوردگی را بین نمونه‌های پوشش‌دار از خود نشان داد.

۵) با انجام آزمون سایش، ضخامت کاهش یافته و ضریب اصطکاک بررسی شد. نتایج آزمون سایش نشان داد که ضریب اصطکاک متوسط برای نمونه PN-TiN، 0.11 و برای نمونه PN و PE-

TiN به ترتیب مقادیر ۰/۱۶ و ۰/۱۳ است. ضخامت کاهش یافته برای پوشش تک لایه نیتریدی نمونه PN نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر بوده و سیر صعودی را طی نمود. با اعمال پوشش دولایه توسط روش نیتریداسیون پلاسمایی و پلاسمای الکترولیتی و افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه مقاومت سایشی نمونه‌ها بهبود یافت.

۶) مطالعات زیست‌سازگاری با استفاده از سلول‌های بنیادی مغز استخوان نشان داد که پوشش‌های دولایه اعمال شده غیر سمی بوده و دارای تعاملات مناسبی با سلول‌ها می‌باشند. نمونه PN با توجه به کمتر بودن زبری و نواقص سطحی از نظر خواص بایولوژیکی نسبت به سایر نمونه‌ها عملکرد مناسب‌تری داشت.

۵-۲- پیشنهادات

- (۱) استفاده از لایه میانی به منظور بهبود چسبندگی لایه TiN
- (۲) تغییر پارامترهای فرایند PE به منظور بهبود زبری سطح، کنترل تخلخل پوشش و پایدار ماندن محیط پلاسما
- (۳) استفاده از تکنیک‌های پلاسما برای کنترل مورفولوژی و زبری سطح لایه فوقانی TiN
- (۴) استفاده از آزمون‌های بایولوژیکی در شرایط *in vivo* داخل بدن حیوان به منظور دستیابی به نتایج دقیق‌تر
- (۵) بررسی رفتار خوردگی، تریبولوژیکی و بایولوژیکی برای پوشش ایجاد شده توسط فرایند نیتروژن‌دهی پلاسمای الکترولیتی
- (۶) تکرار آزمون MTT پس از ۷۲ ساعت و ۱ هفته

مراجع

- [1] J.B. Park, J.D. Bronzino, <Biomaterials - Principles and Applications - J. Park, J. Bronzino (CRC, 2003).
- [2] Ramakrishna, Ramalingam, Kumar, O.soboyejo, Biomaterials A Nano Approach, 2010.
- [3] Z. S., Z. W., TiN coating of tool steels: a review, J. Mater. Process. Tech. 39 (1993) 165–177.
- [4] S. Datta, M. Das, V.K. Balla, S. Bodhak, V.K. Murugesan, Mechanical, wear, corrosion and biological properties of arc deposited titanium nitride coatings, Surf. Coatings Technol. 344 (2018) 214–222.
- [5] J.M.molarius, A.S.korhonen, E.harju, R.lappalainen, Comparison of Cutting Performance of Ion-Plated NbN, ZrN, TiN and(Ti, Al)N coating, Surf. Coatings Technol. 33 (1987) 117–132.
- [6] L. Swadźba, B. Formanek, H.M. Gabriel, P. Liberski, P. Podolski, Erosion- and corrosion-resistant coatings for aircraft compressor blades, Surf. Coatings Technol. 62 (1993) 486–492.
- [7] B.S. Yilbas, A.Z. Sahin, Z. Ahmad, B.J. Abdul Aleem, A study of the corrosion properties of TiN coated and nitrided Ti-6Al-4V, Corros. Sci. 37 (1995) 1627–1636.
- [8] D.G. Bhat Manager, ADVANCED SURFACE COATINGS A HANDBOOK OF SURFACE ENGINEERING edited by D.S. Rickerby and A. Matthews Blackie & Son Limited, Glasgow and London, England 368 pages, Price 75 U.K. pounds, hard cover, 1991., Mater. Manuf. Process. 8 (2007) 393–397.
- [9] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coatings Technol. 122 (1999) 73–93.

- [10] A. Wilson, A. Matthews, J. Housden, R. Turner, B. Garside, A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti-6Al-4V, *Surf. Coatings Technol.* 62 (1993) 600–607.
- [11] K. Bordji, J.Y. Jouzeau, D. Mainard, E. Payan, P. Netter, K.T. Rie, T. Stucky, M. Hage-Ali, Cytocompatibility of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts, *Biomaterials.* 17 (1996) 929–940.
- [12] B. Finet, G. Weber, R. Cloots, Titanium release from dental implants: An in vivo study on sheep, *Mater. Lett.* 43 (2000) 159–165.
- [13] A. Vadiraj, M. Kamaraj, Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 4538–4542.
- [14] M. Khorasanian, A. Dehghan, M.H. Shariat, M.E. Bahrololoom, S. Javadpour, Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 1495–1502.
- [15] R.A. Roşu, V.A. Şerban, A.I. Bucur, U. Dragoş, Deposition of titanium nitride and hydroxyapatite-based biocompatible composite by reactive plasma spraying, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3871–3876.
- [16] V.H. Pham, S.H. Jun, H.E. Kim, Y.H. Koh, Deposition of titanium nitride (TiN) on Co-Cr and their potential application as vascular stent, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2864–2868.
- [17] H.J. Kim, Y.H. Jeong, H.C. Choe, W.A. Brantley, Surface morphology of TiN-coated nanotubular Ti-25Ta-xZr alloys for dental implants prepared by RF sputtering, *Thin Solid Films.* 549 (2013) 131–134.
- [18] G.B. de Souza, B.A. da Silva, G. Steudel, S.H. Gonsalves, C.E. Foerster, C.M. Lepienski, Structural and tribo-mechanical characterization of nitrogen plasma treated titanium for bone implants, *Surf. Coatings Technol.* 256 (2014) 30–36.

- [19] S.R. Hosseini, A. Ahmadi, Evaluation of the effects of plasma nitriding temperature and time on the characterisation of Ti 6Al 4V alloy, *Vacuum*. 87 (2013) 30–39.
- [20] A. Krzakała, K. Szuzalska, G. Dercz, A. Maciej, A. Kazek, J. Szade, A. Winiarski, M. Dudek, J. Michalska, G. Tylko, A.M. Osyczka, W. Simka, Characterisation of bioactive films on Ti-6Al-4V alloy, *Electrochim. Acta*. 104 (2013) 425–438.
- [21] B. Subramanian, R. Ananthakumar, S. Yugeswaran, M. Jayachandran, M. Takahashi, A. Kobayashi, Suitability evaluation of plasma ion beam sputtered TiN/TiO_xN_y multilayers on steel for bio implants, *Vacuum*. 88 (2013) 108–113.
- [22] B. Deng, Y. Tao, X. Zhu, H. Qin, The oxidation behavior and tribological properties of Si-implanted TiN coating, *Vacuum*. 99 (2014) 216–224.
- [23] M. Das, K. Bhattacharya, S.A. Dittrick, C. Mandal, V.K. Balla, T.S. Sampath Kumar, A. Bandyopadhyay, I. Manna, In situ synthesized TiB-TiN reinforced Ti6Al4V alloy composite coatings: Microstructure, tribological and in-vitro biocompatibility, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 29 (2014) 259–271.
- [24] Y.H. Jeong, C.H. Lee, C.H. Chung, M.K. Son, H.C. Choe, Effects of TiN and WC coating on the fatigue characteristics of dental implant, *Surf. Coatings Technol.* 243 (2014) 71–81.
- [25] P.N. Belkin, S.A. Kusmanov, A. V. Zhironov, V.S. Belkin, V.I. Parfenyuk, Anode Plasma Electrolytic Saturation of Titanium Alloys with Nitrogen and Oxygen, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 1027–1032.
- [26] M.M.M. López, J. Fauré, M.I.E. Cabrera, M.E.C. García, Structural characterization and electrochemical behavior of 45S5 bioglass coating on Ti6Al4V alloy for dental applications, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 206 (2016) 30–38.
- [27] K. Farokhzadeh, A. Edrisy, Fatigue improvement in low temperature plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 620 (2014) 435–444.
- [28] C. Quan, Y. He, Microstructure and characterization of a novel cobalt

coating prepared by cathode plasma electrolytic deposition, *Appl. Surf. Sci.* 353 (2015) 1320–1325.

[29] S. Gallegos-Cantú, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, E. Garcia-Sanchez, A. Juarez-Hernandez, J. Hernandez-Sandoval, R. Cue-Sampedro, Tribological study of TiN monolayer and TiN/CrN (multilayer and superlattice) on Co-Cr alloy, *Wear.* 330–331 (2015) 439–447.

[30] X. Shi, L. Xu, M.L. Munar, K. Ishikawa, Hydrothermal treatment for TiN as abrasion resistant dental implant coating and its fibroblast response, *Mater. Sci. Eng. C.* 49 (2015) 1–6.

[31] S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, S.A. Silkin, V.I. Parfenyuk, P.N. Belkin, Plasma electrolytic nitriding of alpha- and beta-titanium alloy in ammonia-based electrolyte, *Surf. Coatings Technol.* 307 (2016) 1291–1296.

[32] W. Cui, G. Qin, J. Duan, H. Wang, A graded nano-TiN coating on biomedical Ti alloy: Low friction coefficient, good bonding and biocompatibility, *Mater. Sci. Eng. C.* 71 (2017) 520–528.

[33] E. Matykina, R. Arrabal, B. Mingo, M. Mohedano, A. Pardo, M.C. Merino, In vitro corrosion performance of PEO coated Ti and Ti6Al4V used for dental and orthopaedic implants, *Surf. Coatings Technol.* 307 (2016) 1255–1264.

[34] R. Wang, X. He, Y. Gao, X. Zhang, X. Yao, B. Tang, Antimicrobial property, cytocompatibility and corrosion resistance of Zn-doped ZrO₂/TiO₂ coatings on Ti6Al4V implants, *Mater. Sci. Eng. C.* 75 (2017) 7–15.

[35] A. Samanta, M. Bhattacharya, I. Ratha, H. Chakraborty, S. Datta, J. Ghosh, S. Bysakh, M. Sreemany, R. Rane, A. Joseph, S. Mukherjee, B. Kundu, M. Das, A.K. Mukhopadhyay, Nano- and micro-tribological behaviours of plasma nitrided Ti6Al4V alloys, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 77 (2018) 267–294.

[36] بهشتی، آهنگرانی، بررسی ریزساختار و سایش پوشش نانوساختار TiN بر زیرلایه

تیتانیومی، کنفرانس ملی مهندسی مواد، متالورژی و معدن ایران. (۱۳۹۶) ۱–۱۱.

[37] علمخواه, عبدالهزاده, محبوبی, آهنگرانی, بررسی رفتار خوردگی پوشش های
نانوساختار نیتريد تیتانیوم اعمال شده به روش PACVD بر فولاد نیتروژن دهی پلاسمایی شده,
دهمین سمینار ملی مهندسی سطح اصفهان (۱۳۸۸).

[38] A. Liu, J. Deng, H. Cui, Y. Chen, J. Zhao, Friction and wear properties of
TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*
31 (2012) 82–88.

[39] D. Kakaš, P. Terek, A. Miletić, L. Kovačević, M. Vilotić, Friction and
wear of low temperature deposited TiN coating sliding, *Teh. Vjesn. - Tech. Gaz.* 3 (2013)
27–33.

[40] M. Fazley Elahi, G. Guan, L. Wang, Hemocompatibility of surface
modified silk fibroin materials: A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 38 (2014) 148–159.

[41] E. Czarnowska, T. Wierzchoń, A. Maranda-Niedbała, Properties of the
surface layers on titanium alloy and their biocompatibility in in vitro tests, *J. Mater.*
Process. Technol. 92–93 (1999) 190–194.

[42] K. Webb, V. Hlady, P.A. Tresco, Relative importance of surface
wettability and charged functional groups on NIH 3T3 fibroblast attachment, spreading,
and cytoskeletal organization, *J. Biomed. Mater. Res.* 41 (1998) 422–430.

Abstract

Ti-6Al-4V is the most important used titanium alloy. High corrosion resistance, proper mechanical properties and bio-compatibility makes this alloy popular for medical uses such as, making Dentistal and Erthropedical Implants. The greatest drawbacks (disadvantages) of this alloy are low wear resistance, low fatigue resistance and poor tribological properties. The aim of this study was to apply an adhesive coating to improve both corrosion and wear properties of the Ti-6Al-4V alloy. To do this, surface modification of samples as done by nitrogen plasma in both electrolyte plasma and atmosphere plasma environment. Finally, the TiN layer was coated on the modified samples, using cathodic arc deposition technique. Micro-structure and coating thickness were measured (analyzed) using field emission scanning electron microscope (FESEM). The grazing Incidence X-ray diffraction (GIXRD) was applied to study the phases in the coating. Surface roughness of samples was determined by atomic force microscopy (AFM) analysis. The Corrosion resistance was studied with electrochemical impedance and TOFEL tests in Ringer solution. Pin-on-disc test was carried out to the wear resistance of the samples coefficient of friction was tested with Pin-on-disc machine. The toxicity and compatibility of coatings was evaluated with biocompatibility and MTT tests in vitro. The corrosion resistance of the samples was improved with applying the coatings. The PN-TiN sample showed the best corrosion resistance with current density of $6/857 \times 10^{-7}$ A/cm² and corrosion potential of -0/369 V. On the other hand, the lowest thickness reduction in wear test was observed in double layer coatings, so that the thickness reduction for both double layer coatings was less than 4 μm after 300m sliding. In vitro biocompatibility studies performed using bone marrow stem cell demonstrated that the coatings are non-toxic and exhibit excellent cell- materials interactions.

Key Words: Cathodic Arc Deposition, TiN Coating, Electrolyte Plasma (PE), Corrosion, wear, MTT.



Faculty of chemical and metallurgical Engineering
M.Eng. dissertation
Metallurgical Engineering – Ceramic

**Assesing of Corrosion, biological and tribological behavior of double-
layer nitride coating on Ti-6Al-4V alloy by plasma nitriding methode and catodic
arc evaporation**

By:

Sara Kamkar

Supervisor:

Dr. Majid Mohammadi

Dr. Mohsen Karimi

Advisor:

Dr. Majid Salehi

July 2019