

دکتر لیلا فتح یونس، نویسنده
اول مقاله، عضو هیات علمی
دانشگاه بناب، گروه مهندسی
مواد

fathyunes.leila@gmail.com

مروری بر پوشش‌های سرامیکی سخت مورد استفاده در اصلاح سطح ایمپلنت‌های فلزی

لیلا فتح یونس^{۱*}، ویدا خلیلی^۱، حامد نامدار اصل^۲، مهدی ملکی^۲،
احد نسیمی اصل^۲، علی بهروزی پور^۲

^۱ استادیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه بناب، بناب
^۲ دانشجوی کارشناسی مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه بناب، بناب

چکیده: انتخاب و آماده سازی مواد جهت کاشته شدن در بدن یکی از حساس‌ترین مسائل در حوزه مهندسی است. مواد زیستی فلزی نظیر تیتانیم و آلیاژهای آن، فولادهای زنگ نزن، آلیاژ کبالت-کروم و غیره به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی قابل قبول از گزینه‌های مناسب در کاربردهای پزشکی می‌باشند. اما این فلزات زیست خنثی هستند و لذا یکپارچگی آنها با بافت‌های استخوانی اطراف امکان پذیر نیست. از طرفی، شرایط موجود داخل بدن موجب می‌شود تا ایمپلنت‌های فلزی کاشته شده در معرض سایش باشند. بقایای حاصل از این سایش اغلب موجب التهاب و پاسخ‌های ایمنولوژیک می‌شوند. در موارد حادثه، سلول‌های زیستی بر روی ذرات حاصل از سایش قرار گرفته و سبب ایجاد فصل مشترک سست بین ایمپلنت و بافت میزبان می‌شوند. همچنین خوردگی ایمپلنت‌های فلزی سبب انتشار یون‌های سمی و نیز افت خواص مکانیکی می‌شود. لذا به منظور بهبود زیست سازگاری، جلوگیری از خوردگی، سایش و شکست‌های خستگی، اصلاح سطح فلزات زیستی کاشته شده توسط پوشش‌های سرامیکی سخت به خصوص در نواحی تحت بارگذاری شدید، پیچیده و متناوب حائز اهمیت است. هدف از این مقاله معرفی و بررسی ویژگی‌های پوشش‌های سرامیکی مورد استفاده جهت اصلاح سطح ابزار جراحی و ایمپلنت‌های فلزی و نیز روش‌های اعمال آنها می‌باشد.
کلمات کلیدی: ایمپلنت‌های فلزی، پوشش‌های سرامیکی سخت، سایش و خستگی، خوردگی.

۱- مقدمه

جایگزینی مفاصل ران، زانو و لگن در درمان آرتروز شدید موثر است. در این زمینه، کاشت ایمپلنت‌های مصنوعی درد را کاهش داده و کیفیت زندگی بیماران را بهبود می‌بخشد [۱]. استحکام بالا و عدم سمیت برخی فلزات نظیر تیتانیم و آلیاژهای آن، فولادهای زنگ نزن، آلیاژهای کبالت کروم و غیره سبب گسترده‌ی کاربرد آنها در ساخت پروتزها و ایمپلنت‌ها شده است. با این حال، مقاومت به سایش و خواص تریبولوژیکی پایین این فلزات استفاده از آنها را به عنوان مواد زیستی ایده‌آل محدود کرده است [۲، ۳]. به طور میانگین، مفاصل مصنوعی تنها ۱۰ الی ۱۵ سال قبل از شکست دوام می‌آورند که به دلیل سست شدن ناشی از استئوآرژیت می‌باشد. حضور بقایای حاصل از سایش ایمپلنت‌ها می‌تواند یکی از عوامل بروز استئوآرژیت باشد. میزان فعالیت بیمار، وزن بدن، نوع تنش‌های وارده، خواص، هندسه و ابعاد ایمپلنت، میزان سایش را در سطوح تماسی تحت تاثیر قرار می‌دهند [۱]. از آنجاییکه ذرات و بقایای حاصل از سایش سبب التهاب و به مخاطره افتادن سلامتی می‌شوند [۴، ۵]، کاهش سایش در سطوح مالشی و افزایش دوام مفاصل مصنوعی کاشته شده در قسمت‌های تحت تنش و تحمل کننده وزن بدن ضروری است [۱]. یکی دیگر از عوامل تاثیرگذار بر روی موفقیت ایمپلنت‌های فلزی مقاومت به خستگی است. برای مثال، سست شدن پیچ اباتمنت^۱ در پروتزهای ایمپلنت دندانی به دلیل تکرار شل و سفت کردن آن سبب شکست‌های خستگی می‌شود [۶]. همچنین، محصولات خوردگی فلزات در تماس با محیط‌های خورنده بدن،

^۱ برای اینکه پروتز ثابت را روی ایمپلنت دندان قرار دهیم نیاز به قطعه‌ای به اسم اباتمنت داریم که به فیکسچر متصل شود.

مشابه بقایای سایش، برای سلامتی مضر هستند [۵]. از طرفی ماهیت زیست خنثایی فلزات موجب می‌شود به محض کاشته شدن در بدن توسط بافت‌های فیبری احاطه شوند و در نتیجه فصل مشترک سستی را با استخوان اطراف تشکیل دهند که سبب لقی ایمپلنت می‌شود [۲]. گرچه پوشش‌های کلسیم فسفاتی برای افزایش زیست‌فعالی و مقاومت به خوردگی به طور گسترده‌ای بر روی سطح ایمپلنت‌های فلزی اعمال می‌شوند، اما استحکام چسبندگی و خواص مکانیکی پایین این پوشش‌ها برای کاربردهای طولانی مدت در شرایط تحت بار رضایت بخش نیست [۷]. بنابراین راهکارهای موجود شامل (۱) استفاده از مواد جدید مقاوم به سایش و (۲) بهبود سختی و مقاومت به سایش فلزات موجود به وسیله افزودن عناصر آلیاژی و یا انجام اصلاحات بر روی سطح آن‌ها است [۸]. اصلاح سطح می‌تواند توسط اعمال پوشش‌های سرامیکی سخت نظیر کربن الماس مانند^۱ (DLC)، TiN و TIC انجام گیرد [۵، ۹ و ۱۰]. بنابراین در این مقاله مروری به معرفی روش‌های مورد استفاده برای اعمال پوشش‌های سرامیکی سخت و تاثیر این پوشش‌ها بر روی مقاومت به سایش، خستگی، خوردگی و زیست‌فعالی پروتزها و ایمپلنت‌های فلزی پرداخته می‌شود.

۲- مروری بر مطالعات انجام گرفته

۲-۱- روش‌های اعمال پوشش‌های سرامیکی سخت

امروزه روش‌هایی نظیر رسوب‌دهی بخار فیزیکی (PVD)^۲، رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD)^۳، پاشش حرارتی و نیتراسیون‌گازی برای ایجاد لایه‌های سرامیکی سخت روی سطح توسعه یافته‌اند [۵، ۸ و ۱۱]. فرایند ساخت ایده‌آل فرایندی است که بتواند کیفیت خوب نظیر تراکم، یکنواختی و چسبندگی مناسب را برای پوشش ارائه دهد [۱]. PVD یک تکنیک تجاری برای اعمال پوشش‌های سرامیکی نیتریدی و کاربیدی بدون آسیب رساندن به خواص مکانیکی زیرلایه است [۱۲]. روش‌های PVD شامل کندوپاش مگنترونی، کندوپاش قوس کاتدی، رسوب‌دهی لیزر پالسی (PLD)^۴ و غیره هستند. از آنجایی که برای اعمال پوشش‌های کامپوزیتی در روش قوس کاتدی نیاز به تارگت ترکیبی گران‌قیمتی می‌باشد، لذا این روش برای تولیدات صنعتی مقرون به صرفه نیست [۱۱]. همچنین تکنیک‌هایی نظیر کندوپاش مگنترونی و PLD به دلیل محیط دوستانه بودن، امکان کنترل ترکیب، کاهش چگالی عیوب و بهبود تراکم دانه‌ها در پوشش مورد توجه هستند [۳، ۸]. در مقابل استفاده از گازهای سمی و دماهای بالا از معایب تکنیک CVD است [۱۱]. دماهای بالا منجر به تحولات فازی و تغییرات ریزساختاری در زیرلایه فلزی می‌شود که برای کاربردهای حساس قابل قبول نیست [۵]. به دلیل دماهای نسبتاً پایین‌تر مورد نیاز، روش رسوب‌دهی بخار شیمیایی به کمک پلاسما (PE or PA-CVD)^۵ می‌تواند برای غلبه بر این مشکل مناسب باشد [۱۳]. همچنین اعمال پوشش‌های یکنواخت با روش پلاسما اسپری بر روی زیرلایه‌هایی با هندسه پیچیده مشکل بوده و چسبندگی پوشش ضعیف است [۲]. در روش نیتراسیون‌گازی نیز نفوذ نیتروژن سبب تشکیل یک لایه ترکیبی و به دنبال آن ناحیه نفوذی شامل محلول‌های بین‌نشینی نیتروژن در تیتانیوم می‌شود [۲]. در این روش به دلیل ایجاد یک گرادیان ترکیبی از سطح خارجی تا مغز، استحکام بخشی زیرلایه نیز انجام گرفته و در نتیجه امکان لایه لایه شدن و ترک دار شدن پوشش به دلیل وجود اختلاف در سختی زیرلایه فلزی و پوشش سرامیکی نیتریدی کاهش می‌یابد. اما به علت نیاز به دمای بالا، ریزساختار زیرلایه در طول فرآیند پوشش‌دهی تغییر می‌کند [۱۴].

۲-۲- تاثیر پوشش‌های سرامیکی سخت بر روی مقاومت به سایش و ضریب اصطکاک

برای افزایش دوام مفاصل مصنوعی در مقابل سایش، اصلاح سطوح تحت بارگذاری شدید با پوشش‌های سرامیکی کاربیدی و نیتریدی انجام می‌گیرد [۵، ۱]. همچنین، پوشش‌های سه تایی (Ti, X) N که در آن X عناصری نظیر B, C, Al, Si و Cr است، می‌توانند به عنوان پوشش‌های مقاوم‌تر به سایش لحاظ گردند. برای مثال، مطابق منحنی‌های بار-عمق فروروندگی در شکل ۱، عمق نفوذ فرورونده بر کوویچ برای پوشش‌های Ti-Si-N و TiN اعمالی به روش کندوپاش مگنترونی روی فولاد زنگ نزن 316L در ماکزیمم بار اعمالی ۳ میلی نیوتن به ترتیب ۹۳ و ۸۰ نانومتر است، در حالی که عمق فرورفتگی برای نمونه بدون پوشش در

¹ Diamond Like Carbon

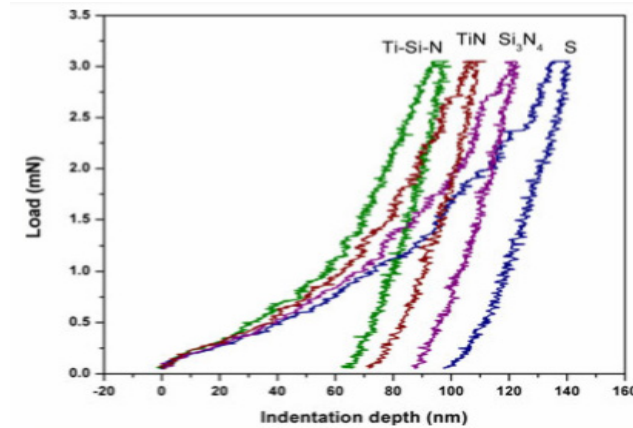
² Physical Vapor Deposition

³ Chemical Vapor Deposition

⁴ Pulsed laser deposition

⁵ Plasma-Enhanced or Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition

حدود ۱۴۰ نانومتر می‌باشد. از آنجایی که کمترین عمق نفوذ بیانگر بالاترین سختی می‌باشد، ملاحظه می‌شود که افزودن Si، سختی سطحی و لذا مقاومت به سایش پوشش نیتریدی را افزایش می‌دهد [۱۱].

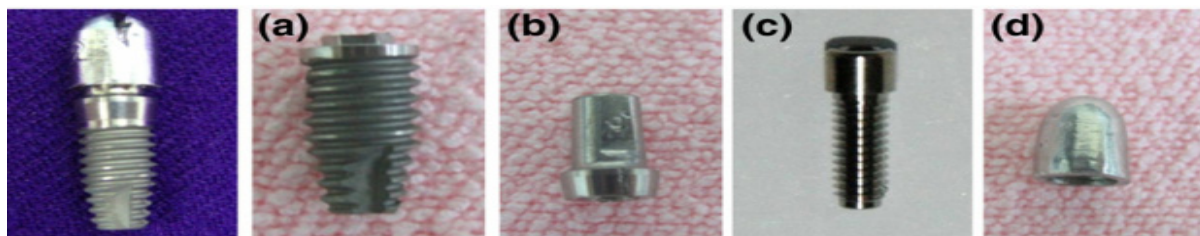


شکل ۱- منحنی‌های بار-جاب‌جایی برای فولاد زنگ نزن 316L و پوشش‌های Ti-Si-N و TiN [۱۱].

در واقع کاهش اندازه دانه‌ها در نتیجه ممانعت از رشد آن‌ها با تشکیل فاز آمورف یا Si_3N_4 یا SiN_x به عنوان زمینه در پوشش سه تایی [۱۱، ۱۳]، سبب افزایش مرزدانه‌ها و در نتیجه افزایش سختی می‌شود [۵]. مطابق نتایج به دست آمده توسط شیژی^۱ و همکاران، مقدار سختی پوشش سه تایی اعمالی به روش PA-CVD در مقادیر بالاتر از ۱۵ درصد اتمی Si کاهش می‌یابد. کاهش سختی با افزایش بیشتر میزان Si می‌تواند به دلیل تشکیل $TiSi_2$ با سختی پایین در پوشش باشد [۵]. با توجه به یافته‌های وپرک^۲ و همکاران نیز این فاز معمولاً در پوشش‌های Ti-Si-N با میزان Si بیشتر از ۱۵ درصد اتمی وجود دارد [۱۳]. به علاوه، بررسی‌های انجام گرفته توسط سان^۳ و همکاران نشان داد که حضور عنصر Si در پوشش‌های سرامیکی سخت اکسی نیترید تیتانیوم (Ti, O, N) اعمالی بر روی NiTi سبب کاهش ضریب اصطکاک می‌شود. کاهش ضریب اصطکاک در این پوشش می‌تواند به دلیل تشکیل لایه هیبریدی SiO_2/TiO_2 روی سطح و ویژگی روانکاری SiO_2 باشد [۴]. لازم به ذکر است که گرمای تولید شده در نتیجه اصطکاک می‌تواند شرایط مناسب را برای اکسیداسیون فراهم می‌سازد [۸]. ما^۴ و همکاران نیز نشان دادند که ضریب اصطکاک پوشش سرامیکی Ti-Si-C-N در غلظت‌های بالای کربن کاهش می‌یابد که می‌تواند به شکل‌گیری فاز روانکار مشابه گرافیت مربوط باشد [۱۵].

۲-۳- بهبود مقاومت به خستگی توسط پوشش‌های سرامیکی سخت

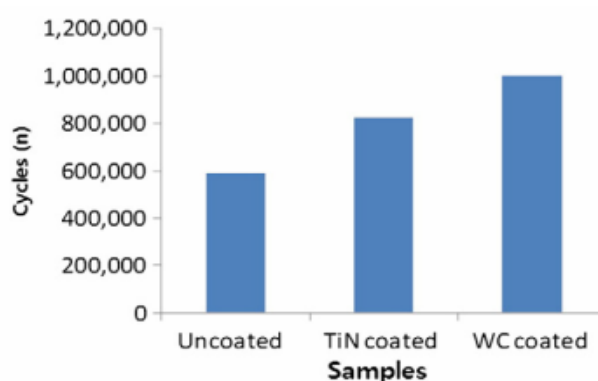
یکی از عوامل موثر در موفقیت ایمپلنت‌های فلزی مقاومت به خستگی است. بارگذاری‌های متناوب و چرخه‌ای سبب شکست خستگی ایمپلنت‌ها می‌شوند [۱۶]. برای مثال شکست‌های خستگی در نتیجه تکرار شل و سفت کردن پیچ اباتمنت در پروتزهای ایمپلنت دندانی که در شکل ۲ نشان داده شده است، رخ می‌دهند [۶].



شکل ۲- بخش‌های مختلف ایمپلنت دندانی الف) فیکسچر، ب) اباتمنت، ج) پیچ اباتمنت و د) کلاه فلزی [۶].

¹ Shizhi
² Veprek
³ Sun
⁴ Ma

با توجه به اینکه بیشتر شکست‌های خستگی از سطح شروع می‌شوند، لذا شرایط سطحی نظیر زبری، سختی و نوع تنش‌های القایی در سطح، استحکام خستگی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. شکست خستگی ایمپلنت‌ها می‌تواند با کاهش زبری سطح، القای تنش‌های فشاری روی سطح و پوشش‌دهی سطح با مواد سرامیکی سخت بهبود یابد. تنش‌های فشاری بر روی سطح ایمپلنت‌های فلزی می‌توانند توسط عملیات شات پینینگ القا شوند، اما انجام این فرایند به دلیل مارپیچی بودن سطح پیچ اباتمنت مشکل است. روش دیگر بهبود استحکام خستگی، افزایش سختی سطح توسط مواد سرامیکی سختی نظیر WC و TiN است [۶]. در این راستا برخی تولید کنندگان ایمپلنت‌های دندانی، پیچ اباتمنت پوشش‌دار را برای جلوگیری از جابه‌جایی پروتز دندانی در نتیجه تمایل به شل شدن اتصالات پیچی اباتمنت پیشنهاد می‌کنند [۱۷]. در این زمینه مطالعات جئونگ^۱ و همکاران نشان داد که پیچ اباتمنت تیتانیومی بدون پوشش و پوشش داده شده با TiN و WC توسط روش PVD در بار اعمالی ۴۲۰ نیوتن به ترتیب در تعداد سیکل‌های ۵۸۷۸۰۷، ۸۲۶۵۲۳ و ۱۰^۶ دچار شکست شدند (شکل ۳) [۶]. افزایش مقاومت به خستگی می‌تواند به دلیل سختی بالای پوشش‌های سرامیکی اعمالی و نیز کاهش عیوب سطحی در نتیجه پوشش‌دهی باشد. این در حالی است که عیوب سطحی می‌توانند نقاط تمرکز تنش باشند [۶].



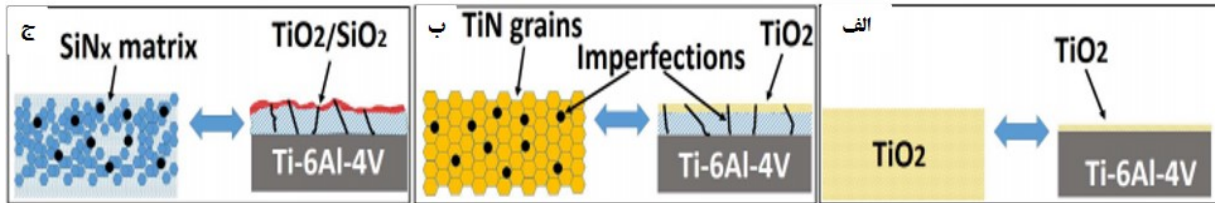
شکل ۳- متوسط عمر خستگی پیچ اباتمنت بدون پوشش و پوشش داده شده با TiN و WC در بار اعمالی ۴۲۰ نیوتن [۶].

۲-۴- قابلیت حفاظت از خوردگی پوشش‌های سرامیکی سخت

ایمپلنت‌های فلزی کاشته شده داخل بدن در معرض محیط‌های آبی نظیر خون، بزاق و مایعات بدن که حاوی آنیون‌ها (Cl^- ، HCO_3^- ، HPO_4^{2-} ، SO_4^{2-})، کاتیون‌ها (Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+})، مواد آلی و اکسیژن حل شده می‌باشند، مستعد خوردگی هستند [۴، ۱۱ و ۱۳]. محصولات تشکیل شده در نتیجه خوردگی معمولاً موجب التهاب، عفونت و سمیت سلولی می‌شوند [۱۱، ۱۳]. همچنین آلیاژهای تیتانیومی Ti-6Al-4V و NiTi، و سایر فلزات مورد استفاده داخل بدن یون‌های سمی نظیر Al، V، Ni، Cr و Co را در نتیجه خوردگی آزاد می‌کنند که انتشار آن‌ها منجر به سمیت سلولی و حساسیت‌های آلرژیک می‌شود [۲، ۴، ۱۲ و ۱۸]. لذا کنترل رهایش عناصر سمی و حداقل کردن میزان تشکیل محصولات خوردگی با بهبود مقاومت به خوردگی آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد [۱۲، ۱۸]. برای این منظور پوشش‌های سرامیکی DLC و پایه تیتانیومی نظیر نیتريد و کاربید تیتانیوم به دلیل سختی توام با مقاومت به خوردگی و نیز عدم سمیت مناسب هستند [۷، ۱۳ و ۱۸]. همچنین افزایش حفاظت از خوردگی پوشش‌های سخت دوتایی با افزودن عنصر سوم به داخل ترکیب آن‌ها جهت ایجاد پوشش‌هایی نظیر TiCN، TiBN، TiSiN و TiSiN امکان‌پذیر است [۵، ۱۳]. در میان پوشش‌های سرامیکی سخت سه تایی، پوشش Ti-Si-N به دلیل دارا بودن سختی، تافنس شکست و مقاومت به سایش بالا در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۵]. بهبود مقاومت به خوردگی در پوشش Ti-Si-N در مقایسه با TiN می‌تواند به دلیل احاطه شدن کریستالیت‌های TiN توسط زمینه آمورف Si_3N_4 در ساختار این پوشش باشد. این در حالی است که مواد آمورف به دلیل اینکه فاقد مرز دانه و سایر عیوبی هستند که به عنوان مکان‌های ترجیحی برای خوردگی و نفوذ محیط خورنده می‌باشند، رفتار الکتروشیمیایی بهتری را ارائه می‌دهند [۵، ۱۱ و ۱۳]. از طرفی مقاومت به خوردگی بالا در این پوشش سه تایی به دلیل تشکیل لایه پسیو هیبریدی TiO_2/SiO_2 بر روی سطح آن در محیط SBF است، در حالیکه مطابق شکل

¹ Jeong

۴ تنها لایه اکسیدی TiO_2 می‌تواند بر روی آلیاژهای تیتانیومی و پوشش TiN تشکیل شود [۵، ۱۳]. در این راستا مطالعات سان^۱ و همکاران نیز نشان دادند که افزودن Si به پوشش نیتریدی اکسیدی تیتانیم (Ti, O, N) سبب افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود که به دلیل پایین بودن انرژی آزاد گیبس برای تشکیل SiO_2 در دمای اتاق در مقایسه با TiO_2 و TiN و پایداری شیمیایی بیشتر SiO_2 است [۴].



شکل ۴- تصویر شماتیکی از لایه‌های اکسیدی تشکیل شده بر روی الف) $Ti-6Al-4V$ (ب) TiN (ج) $Ti-Si-N$ در محیط SBF [۱۳].

۲-۵- آب دوستی پوشش‌های سرامیکی سخت

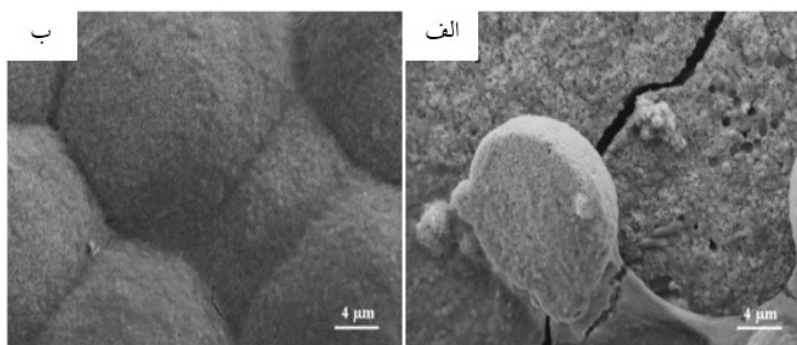
ماهیت آب‌گریزی ایمپلنت‌های فلزی عامل دیگری است که کاربرد آن‌ها را در داخل بدن محدود می‌کند، زیرا که آب دوستی بالاتر می‌تواند جذب پروتئین و چسبندگی سلول‌ها را به سطح بهبود بخشد. یافته‌ها حاکی از آن است که آب دوستی از شیمی سطح، زبری و بار الکتریکی تاثیر می‌پذیرد [۱۹]. نتایج بررسی‌های موثق^۲ و همکاران نشان داد که افزودن عنصر Si به پوشش سرامیکی TiN سبب افزایش آب دوستی این لایه سخت سطحی می‌شود. در واقع، به محض قرارگیری در معرض تابش نور UV ، فعالیت فوتوکاتالیستی TiO_2 می‌تواند به عنوان دلیل اصلی تشکیل گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح باشد. سپس این گروه‌های هیدروکسیلی می‌توانند جذب هر دو اکسید سطحی TiO_2 و SiO_2 در پوشش سه تایی $Ti-Si-N$ شوند، این در حالی است که تنها اکسید TiO_2 بر روی آلیاژهای تیتانیومی و پوشش TiN وجود دارد و در نتیجه تعداد هیدروکسیل‌های کمتری جذب سطح می‌شوند. وجود تعداد بیشتر گروه‌های عاملی هیدروکسیلی در سطح به معنی افزایش آب دوستی است [۱۳]. به علاوه، مشاهدات گان^۳ و همکاران نشان داد که حتی در غیاب تابش UV نیز آب دوستی لایه هیبریدی TiO_2/SiO_2 بالاتر از TiO_2 است [۲۰]. علاوه بر شیمی سطح، مطابق تئوری ونزل^۴ زبری سطحی بالاتر عامل دیگری است که سبب بهبود آب دوستی می‌شود. در این ارتباط نتایج ارزیابی سطح پوشش‌های TiN و $Ti-Si-N$ توسط AFM نشان داده که با افزودن Si زبری سطح پوشش اعمالی به روش PA-CVD افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل اثرات اچینگ قوی $SiCl_4$ مورد استفاده به عنوان پیش ماده تامین کننده عنصر Si باشد [۱۳].

۲-۶- زیست‌فعالی پوشش‌های سرامیکی سخت

ماهیت زیست‌خنثی فلزات یکی از چالش‌های مهم جهت فیکس کردن و پایداری طولانی مدت ایمپلنت‌ها است [۴]. زیرا زیست‌خنثایی سبب می‌شود تا فلزات کاشته شده در بدن به دلیل کپسوله شدن توسط بافت‌های فیبری، قابلیت پیوند مستقیم با استخوان‌های اطراف را نداشته باشند [۲]. در حالی که مواد زیست‌فعال توانایی تشکیل لایه آپاتیتی مشابه استخوان را بر روی سطح خود در محیط‌های بدن دارند و توسط این لایه آپاتیتی به استخوان پیوند می‌یابند [۲، ۱۰، ۲۱]. پیزکنک^۵ و همکاران گزارش کرده‌اند که با اعمال پوشش TiN بر روی پروتزهای مفاصل ران تیتانیومی، تشکیل رسوبات آپاتیتی روی سطح آن‌ها تسریع می‌یابد. در واقع فازهای اکسی نیتريد تیتانیم (TiO_xN_y) در فصل مشترک لایه پسیو TiO_2 و پوشش TiN تشکیل می‌شوند. تحت شرایط سایش شدید، لایه پسیو اکسیدی می‌تواند به تدریج از روی سطح حذف شده و فازهای اکسی نیتريدی به طور مستقیم در تماس با مایعات بدن قرار گیرند. حضور حالت‌های ترکیبی والانس اتم‌های تیتانیم در این فازها سبب موضع‌گیری

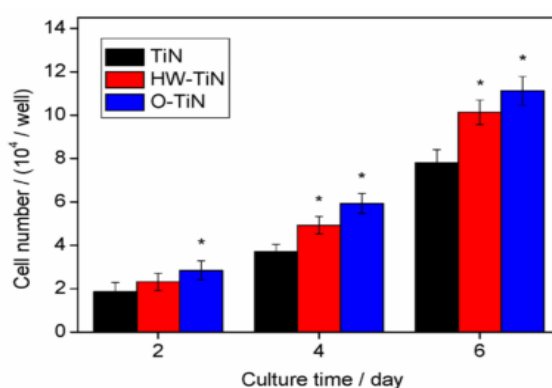
¹ Sun
² Movassagh
³ Guan
⁴ Wenzel
⁵ Piskanec

بارهای منفی بر روی اکسیژن‌های سطحی می‌شود که در جذب کاتیون‌های کلسیم موثر است. در مرحله بعدی نیز با وارد شدن گروه‌های فسفاتی با بار منفی، رسوبات کلسیم فسفاتی تشکیل شده [۱۰] و در نهایت تبدیل به آپاتیت می‌شوند [۴]. همچنین نتایج تحقیقات سان و همکاران نشان داد که افزودن Si به پوشش‌های اکسی نیتریدی (Ti, O, N) سبب تشکیل گروه‌های سیلانول Si-OH بر روی سطح پوشش می‌شود. این گروه‌ها می‌توانند در محیط SBF که دارای pH در حدود ۷/۴ است، با یون‌های هیدروکسیل واکنش داده و سطح با بار منفی را ایجاد کنند که مجدداً نقش کلیدی را در جذب کاتیون‌های کلسیم و تسریع در تشکیل آپاتیت دارند (شکل ۵) [۴].



شکل ۵- لایه آپاتیتی رسوب کرده بر روی آلیاژ NiTi پوشش داده شده با الف) (Ti, O, N) و ب) (Ti, O, N)(Si, O, N)، پس از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF [۴].

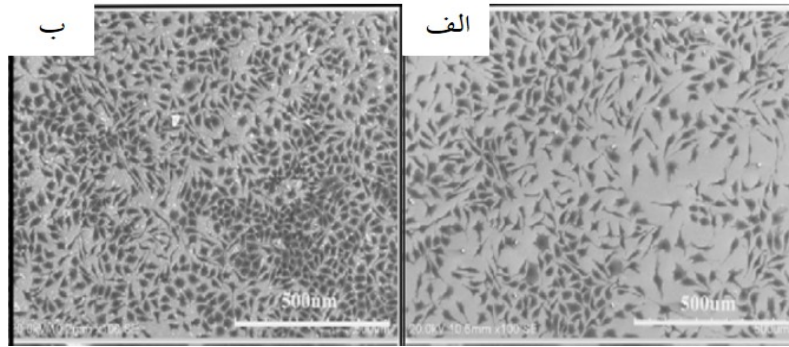
تامپی^۱ و همکاران نیز مشاهده کردند که سلول‌های شبه استخوانی Saos-2 بر روی سطح تیتانیم پوشش داده شده با لایه سرامیکی سخت Ti-Si-N توسط روش کندوپاش مگنترونی در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش میزان کلسیم و فسفاتاز قلیایی (ALP)^۲ بیشتری را در طول ۲۸ روز تولید می‌کنند که به عنوان معیاری برای تمایز و مینرالیزاسیون این سلول‌ها است. در این مطالعه، نتایج آزمون MTT نشان داد که این پوشش تاثیر مثبتی بر روی رشد سلول‌های استخوانی دارد [۳]. یافته‌های شی^۳ و همکاران نیز حاکی از این است که اکسیداسیون جزئی پوشش TiN توسط عملیات هیدروترمال (HW-TiN) و عملیات ازن (O-TiN) سبب بهبود آب دوستی و همچنین افزایش چسبندگی و تکثیر سلول‌های استئوبلاست می‌شود (شکل ۶) [۲۲].



شکل ۶- تعداد سلول‌های کشت شده بر روی نمونه‌های تیتانیمی پوشش داده شده با لایه TiN، HW-TiN و O-TiN در مدت زمان‌های مختلف [۲۲].

در انتها نتایج تحقیقات جین^۴ و همکاران نشان داد که افزایش زبری و آب دوستی سطح در نتیجه اعمال پوشش سرامیکی TiN بر روی NiTi موجب افزایش چسبندگی و تکثیر سلول‌های فیبروبلاست می‌شود (شکل ۷) [۲۳].

¹ Thampi
² Alkaline phosphatase
³ Shi
⁴ Jin



شکل ۷- تصویر SEM از مورفولوژی سلول‌های فیبروبلاست کاشته شده بر روی آلیاژ NiTi (الف) بدون پوشش و (ب) پوشش‌دهی شده با TiN [۲۳].

۳- نتیجه‌گیری

سایش، شکست خستگی و خوردگی پدیده‌های مخربی هستند که کارایی و طول عمر پروتزها و ایمپلنت‌های فلزی را تحت تاثیر قرار می‌دهند. از این رو، پوشش‌های سرامیکی کاربردی و نیتریدی به منظور افزایش سختی سطح و در نتیجه بهبود مقاومت به سایش بر روی ایمپلنت‌ها و ابزار جراحی فلزی اعمال می‌شوند. همچنین با توجه به بهبود کیفیت سطح و پوشانده شدن عیوب سطحی پس از اعمال این پوشش‌ها، مقاومت به خستگی افزایش می‌یابد. این پوشش‌ها به عنوان یک لایه حفاظتی در مقابل خوردگی فلزات در تماس با مایعات خورنده بدن نیز عمل می‌کنند. لازم به ذکر است محصولات حاصل از سایش و خوردگی نیز رهایش یون‌های فلزی در نتیجه خوردگی سبب حساسیت، سمیت سلولی و ایجاد پیوند نامناسب بین بافت زنده و سطح ایمپلنت می‌شوند. از طرفی پوشش‌های سرامیکی سخت زبری و آب دوستی سطح را نیز تحت تاثیر قرار داده و بنابراین سبب افزایش زیست‌فعالی روی سطح ایمپلنت‌ها و پروتزهای فلزی می‌شوند.

مراجع

- [1] H. Search, C. Journals, A. Contact, Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants, *Science and Technology of Advanced Materials* 15 (2014) 014402,
- [2] I. Mutlu, Sinter-coating method for the production of TiN-coated titanium foam for biomedical implant applications, *Surface and Coatings Technology* 232 (2013) 396–402.
- [3] T. Biomineralisation, S. Bone, B. Subramanian, Biomineralisation with Saos-2 bone cells on TiSiN sputtered Ti alloys, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 155 (2017) 1-10.
- [4] T. Sun, N. Xue, C. Liu, C. Wang, J. He, Bioactive (Si, O, N)/(Ti, O, N)/Ti composite coating on NiTi shape memory alloy for enhanced wear and corrosion performance, *Applied Surface Science* 356 (2015) 599–609.
- [5] F. Movassagh-alanagh, A. Abdollah-zadeh, M. Aliofkhaezraei, M. Abedi, Improving the wear and corrosion resistance of Ti – 6Al – 4V alloy by deposition of TiSiN nanocomposite coating with pulsed-DC PACVD, *Wear* 390–391 (2017) 93–103.
- [6] Y. Jeong, C. Lee, C. Chung, M. Son, H. Choe, Effects of TiN and WC coating on the fatigue characteristics of dental implant, *Surface and Coatings Technology* 243 (2014) 71–81.
- [7] G. Wang, H. Zreiqat, Functional Coatings or Films for Hard-Tissue Applications, *Materials* 3(2010) 3994-4050.
- [8] Z. Lan, The Effect of Coatings on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy Used in Biomedical Applications The Effect of Coatings on the Wear Behavior of Ti6Al4V Alloy Used in Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering* 295 (2018) 012044.
- [9] G. Dearnaley, J.H. Arps, Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2518 – 2524.
- [10] S. Pisanec, L. Colombi, E. Vesselli, G. Comelli, O. Sbaizero, S. Meriani, A. De Vita, Bioactivity of TiN-coated titanium implants, *Acta Materialia* 52 (2004) 1237–1245.
- [11] S. Balasubramanian, A. Ramadoss, A. Kobayashi, Nanocomposite Ti – Si – N Coatings Deposited by Reactive dc Magnetron Sputtering for Biomedical Applications, *Journal of the American Ceramic Society* 95(2012) 2746–2752.
- [12] A. Wisbey, P.J. Gregson, Application of PVD TiN coating to based surgical implants, *Biomaterials* 8 (1987) 477–480.
- [13] F. Movassagh-alanagh, A. Abdollah-zadeh, M. Asgari, M.A. Ghaffari, Improving the wear and corrosion

- resistance of Ti – 6Al – 4V alloy by deposition of TiSiN nanocomposite coating with pulsed-DC PACVD, *Wear* 390–391 (2017) 93–103.
- [14] E. Marin, R. Offoia, M. Regis, S. Fusi, A. Lanzutti, L. Fedrizzi, Diffusive thermal treatments combined with PVD coatings for tribological protection of titanium alloys, *Materials and Design* 89 (2016) 314–322.
- [15] S. L. Ma, Synthesis and characterization of super hard, self-lubricating Ti – Si – C – N nanocomposite coatings, *Acta Materialia* 55 (2007) 6350–6355.
- [16] R. W. Kim, H. S. Kim, H. C. Choe, M. K. Son, Microscopic Analysis of Fractured Dental Implant Surface after Clinical Use, *Procedia Engineering* 10 (2011) 1955–1960.
- [17] C. N. Elias, D.C. Figueira, P.R. Rios, Influence of the coating material on the loosening of dental implant abutment screw joints, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 1361 – 1366.
- [18] A. E. Erog, Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5020 – 5027.
- [19] C. Wen, *Surface coating and modification of metallic biomaterials*, Woodhead Publishing, 2015.
- [20] K. Guan, Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films, *Surface and Coatings Technology* 191 (2005) 155–160.
- [21] L. Fathyunes, J. Khalil-Allafi, S.O.R. Sheykholeslami, M. Moosavifar, Biocompatibility assessment of graphene oxide-hydroxyapatite coating applied on TiO₂ nanotubes by ultrasound-assisted pulse electrodeposition, *Materials Science and Engineering C* 87 (2018) 10–21.
- [22] X. Shi, L. Xu, T. Bang, G. Zhou, C. Zheng, Partial oxidation of TiN coating by hydrothermal treatment and ozone treatment to improve its osteoconductivity, *Materials Science and Engineering C* 59 (2016) 542–548.
- [23] S. Jin, Y. Zhang, Q. Wang, D. Zhang, Influence of TiN coating on the biocompatibility of medical NiTi alloy, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 101 (2013) 343–349.