علوم و مهندسی سطح، شماره ٦٦ (سال ١٤٠٤)، صفحات ٥٤-٦٧



نشریه علوم و مهندسی سطح

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

بررسی ریز ساختار، خواص مکانیکی، مقاومت پولاریزاسیون، رفتار اصطکاکی و زیستی پوشش‌های تیتانیم نیترید اعمال شده بر روی زیر لایه آلیاژ کبالت-کروم به منظور کاربرد در ایمپلنت زانو

علی نیکوبین*، عباس بهرامی، مهدی احمدیان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

واژگان کلیدی:
پوشش تیتانیم نیترید
پوشش‌دهی ایمپلنت
خواص مکانیکی پوشش
مگنترون اسپاترینگ
تریبولوژی

تاریخ دریافت:
١٤٠٥/٠٣/٢٧
تاریخ بازنگری:
١٤٠٥/٠٦/١٨
تاریخ پذیرش:
١٤٠٥/٠٦/٣٠

چکیده

در حال حاضر، جایگزینی مفصل زانو با ایمپلنت از رویه‌های موفق و پرکاربرد ارتوپدی است. در این پژوهش، پوشش‌های سرامیکی تیتانیم نیترید با روش کندوپاش مغناطیسی و در محدوده‌ای از اتمسفرهای آرگون-نیتروژن (۱۵ تا ۵۰ درصد نیتروژن) بر روی زیرلایه‌های کبالت/کروم/مولیبدن اعمال شدند، با هدف شناسایی پنجره عملیاتی اتمسفر که به‌طور هم‌زمان خواص مکانیکی، تریبولوژیکی و مقاومت به خوردگی را بهینه می‌کند. آنالیز پراش‌پرتوایکس ساختار تک‌فازی و استوکیومتریک تیتانیم نیترید را در اتمسفرهای ۱۵ و ۲۰ درصد نیتروژن نشان داد که در ۳۰-۴۰ درصد به فاز های با سختی پایین‌ترو در ۵۰ درصد به آمیزه چندفازی تیتانیم/تیتانیم نیترید/تیتانیم(۲)نیترید، تبدیل می‌شود. این گذار ساختاری در تمامی خواص بعدی به‌طور پیوسته منعکس شد: سختی از ۱۰.۷ گیگاپاسکال در ۱۵ درصد نیتروژن تا ۲.۶ گیگاپاسکال در نیتروژن بالاتر از ۳۰ درصد کاهش یافت، ضریب اصطکاک از ۰.۰۴۶ تا ۰.۰۹۴ افزایش نشان داد، و جریان خوردگی حدود ۶۵ برابر افزایش یافت (از ۳۷-۴۱ به بیش از ۲۵۰۰ نانوآمپر بر سانتی‌متر مربع)، در حالی‌که پتانسیل شکست از ۱.۰-۱.۱ ولت به کمتر از ۰.۹۰ ولت کاهش یافت. تمامی پوشش‌ها غیرسمی بودند (زنده‌مانی سلولی بیش از ۷۰٪) و آزمون چسبندگی کششی مقاومتی در بازه ۵.۸ تا ۱۲.۶ مگاپاسکال نشان داد که شکست در تمامی نمونه‌ها درون لایه چسب رخ داد و نه در سطح مشترک پوشش-زیرلایه.

DOI: https://doi.org/10.22034/issst.2026.2061741.1673

Evaluation of Microstructure, Mechanical Properties, Polarization Resistance, Wear and biological Behavior of Titanium Nitride Coatings Deposited on Co-Cr Alloy Substrates for Knee Implant Applications

Abstract

Currently, knee joint replacement with knee implants is a highly successful and widely utilized orthopedic procedure. In this study, titanium nitride (TiN) ceramic coatings were deposited on Co-Cr-Mo substrates by magnetron sputtering across a range of argon-nitrogen atmospheres (15–50% N_2), to identify the sputtering-atmosphere window that jointly optimizes mechanical, tribological, and corrosion performance. XRD showed a single-phase, stoichiometric TiN structure at 15–20% N_2, transitioning to a substoichiometric phase at 30–40% N_2 and a multi-phase Ti_2N/TiN/Ti mixture at 50% N_2. This structural transition was reflected consistently across every subsequent property: hardness fell from 10.7 GPa at 15% N_2 to as low as 2.6 GPa at ≥30% N_2, friction coefficient rose from 0.046 to 0.094 over the same range, and corrosion current increased roughly 65-fold, from ~37–41 nA/cm² at 15–20% N_2 to over 2500 nA/cm² at 30% N_2, while breakdown potential fell from ~1.0–1.1 V to below 0.90 V. All coatings remained non-cytotoxic (>70% cell viability), and pull-off testing showed adhesion strengths of 5.8–12.6 MPa across the series, with failure occurring within the epoxy adhesive rather than at the coating/substrate interface.

Keywords: Titanium nitride coating, Implant coating, Mechanical properties, Magnetron sputtering, Tribology

* *Corresponding author E-mail*:a.nikoobin@ma.iut.ac.ir

١- مقدمه

تعویض کل مفصل زانو، عمل جراحی معمول و متداولی است که با هدف کاهش درد و بازیابی توانایی‌های زانو، برای شخص دچار مشکلات شدید مفصل زانو، انجام می‌شود [١]. توانایی کارکرد طولانی مدت و عمر مفید ایمپلنت‌های مفصل زانو تا حد زیادی وابسته به خواص سطحی ایمپلنت از جمله ضریب اصطکاک و مقاومت به سایش ایمپلنت می‌باشد [٢]. در سال‌های اخیر، از نیترید تیتانیم به طور گسترده‌ای به عنوان پوشش بر روی ایمپلنت‌های ارتوپدیک استفاده شده است تا در کنار افزایش سختی سطح و افزایش مقاومت به سایش، رهایش یون از ایمپلنت را کاهش داده که این امر باعث کاهش ریسک مسمومیت بافت مجاور ایمپلنت خواهد شد [٣]. باتوجه به ترکیب شیمیایی آلیاژ اصلی ایمپلنت‌ها (ISO5832-4) و احتمال رهایش یون سمی کروم [٤] از آلیاژ کبالت-کروم، اعمال پوشش‌های سرامیکی زیست‌سازگار به خصوص پوشش‌های پایه نیترید تیتانیم TiN در راستای بهینه سازی رفتار سطحی ایمپلنت‌ها، مورد تحقیق توجه جدی قرار گرفته است [٥]. بر اساس گزارش‌های موجود، سایر پوشش‌های نیتریدی، نظیر نیترید تیتانیم/نایوبیم TiNbN نیز از گزینه‌های قابل توجه برای پوشش‌دهی سطوح ایمپلنت می‌باشند [٦] . در عین حال گزارش‌های موجود از سایر پوشش‌های مطرح چندان امیدوارکننده نیستند. از جمله این پوشش‌ها، پوشش DLC[1] می باشد که به از رده خارج شدن این پوشش، برای این کاربرد به خصوص در کشور سوییس، انجامیده است [٧]. پژوهش‌های مربوط به پوشش اکسید زیرکونیم، که از دیگر موارد رایج برای اعمال روی ایمپلنت می‌باشد، نیز نشان دهنده عدم بهبود خواص سایشی ایمپلنت‌های پوشش داده شده با اکسید زیرکونیم، نسبت به موارد بدون پوشش بوده است [١٠،٩،٨] . در عین حال، نتایج تحقیقاتی دیگر از تاثیر مثبت پوشش‌های نیترید زیرکونیم [١١] بر خواص سایشی ایمپلنت حکایت میکند.

در سال‌های اخیر، پوشش‌های آنتروپی بالا [١٢] و پوشش‌های چند لایه و محلول جامد [١٣،١٤،١٥] نیز مورد توجه و تحقیق قرار گرفته‌اند. در حالیکه سختی به عنوان یک ویژگی اصلی برای پوشش‌های اعمال شده بر روی ایمپلنت به عنوان معیاری از مقاومت در برابر سایش مطرح شده است، شواهدی وجود دارد که نشان می‌دهد مدول الاستیک هم نقش مهم و بسزایی بر روی رفتار سایشی دارد. به صورت خلاصه، تابعی متشکل از سختی و مدول یانگ، مفهومی از کرنش الاستیک در برابر شکست را ارایه می‌کند که توسط بسیاری از پژوهشگران، معیار مناسب‌تری برای سنجیدن مقاومت به سایش و دوام پوشش معرفی شده است. در ادامه بهینه‌سازی خواص مکانیکی پوشش توسط سختی و مدول یانگ، نسبت‌هایی بین این دو پارامتر به عنوان‌های کرنش الاستیک در برابر شکست و همچنین مقاومت در برابر تغیر شکل پلاستیک معرفی و مورد استفاده قرار گرفته‌اند [١٧،١٦]. به علاوه، پژوهش دیگری افزایش نسبت سختی به مدول الاستیک را عامل افزایش مقاومت به سایش پوشش‌ها معرفی کرده است [١٨].

در این پژوهش جنبه هایی نظیر ریزساختار، خواص مکانیکی، زیست سازگاری، مقاومت به پولاریزاسیون و رفتار اصطکاکی پوشش‌های تیتانیم نیترید اعمال شده بر روی زیر لایه آلیاژ کبالت/کروم/مولیبدن، با هدف و کاربرد در ایمپلنت زانو بررسی شده است. رویکرد این تحقیقات، برقراری ارتباط بین خواص مکانیکی، رفتار اصطکاکی،

[1] Diamond like carbon

ریزساختار و فاز پوشش‌ها با پارامترهای مکانیکی جامع مورد استفاده (و نه فقط سختی)، همزمان با بررسی خواصی نظیر رفتار پولاریزاسیون و زیست سازگاری به هدف کاربردهای پزشکی، بوده است. همچنین پارامتر متغیر در مراحل لایه نشانی، درصد اتمسفر نیتروژن پلاسما بوده که در بازه گسترده ۱۵ تا۵۰ درصد نیتروژن، قرار گرفته است.

پژوهش های مختلفی در راستای بهینه سازی پارامترهای لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار انجام شدند، که البته ارتباط‌های میان خواص و پارامترهای لایه نشانی برای پوشش‌های مختلف(میان تنوع تجهیزات و روش‌های لایه نشانی)، همچنان نیاز به بررسی دارند. در میان پارامترهای لایه نشانی، مواردی مانند فشار خلاء و دمای زیرلایه برای اعمال تیتانیم نیترید به حد زیادی بهینه شدند (البته که وابسته به محدودیت‌های توانایی‌دستگاه مورد استفاده نیز می‌باشند)، اما عدم قطعیت در خصوص درصد نیتروژن اتمسفر و متعاقبا خواص پوشش اعمالی همچنان وجود دارد. این پژوهش با هدف محدود کردن پنجره عملیاتی نیتروژن اتمسفر(در اتمسفر نیتروژن-آرگون) برای لایه نشانی تیتانیم نیترید تک فاز و ارزیابی خواص برای کاربرد پوشش ایمپلنت زانو، پوشش تیتانیم نیترید را بر روی زیرلایه کبالت/کروم/مولیبدن اعمال کرده و در ادامه میان درصد نیتروژن اتمسفر پلاسما و ریزساختار اعمالی(مکانیزم رشد دانه‌های پوشش)، ارتباط برقرار کرده است.

اگرچه استفاده از تیتانیم نیترید و سایر پوشش‌های سرامیکی مشابه در عمل جراحی تعویض مفصل زانو مزایای بالقوه‌ای را نشان می‌دهد، اما همچنان جزئیات ناشناخته زیادی در مورد این پوشش‌ها وجود دارد. طبیعتا برای شناخت کامل اثربخشی و رسیدن به عملکرد بهینه در این پوشش‌ها، مطالعات دقیق‌تر و بیشتری مورد نیاز است [۳].

۲- مواد و روش تحقیق

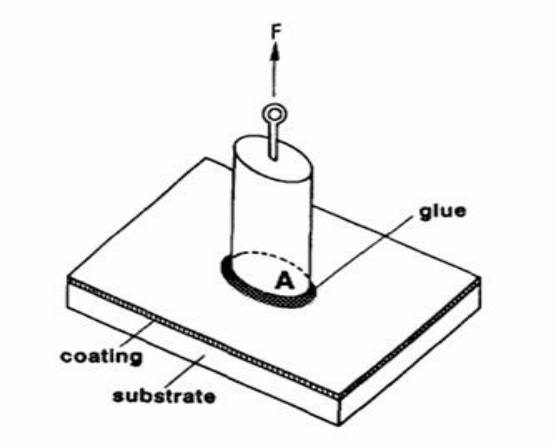
زیر لایه‌های کبالت/کروم/مولیبدن مطابق استاندارد ISO5832-4 بعد از پولیش سطح، توسط التراسونیک سه مرتبه، و هر دفعه به مدت ۱۰ دقیقه به ترتیب توسط متانول، استون و آب مقطر تمیز شدند. برای لایه نشانی نیترید تیتانیم، از تارگت تیتانیم خالص و روش کندوپاش مغناطیسی استفاده شد، بدین صورت که، در ابتدا جریان[2] ۲ کیلو ولت به مدت ۵ دقیقه و به منظور پاک سازی هرچه تمام‌تر سطح قبل از لایه نشانی اعمال شد و در ادامه به منظور ارتقاء چسبندگی و دوام لایه، لایه میانی [3]به ضخامت ۳۰۰ نانومتر از تیتانیم خالص بر روی سطح پوشش داده شد. بعد از اتمام اعمال لایه میانی در اتمسفری با جریان ۸ sccm[4] از گاز آرگون، برای دستیابی به مقادیر مورد نظر نیتروژن دراتمسفر، جریان نیتروژن به ترتیب ۱/۵، ۲، ٤، ٦ و ۸ sccm به درون محفظه دمیده شده است.

دمای زیر لایه‌ها در هنگام لایه نشانی ۳۵۰ درجه سانتی گراد و خلاء محفظه برای شروع و ورود جریان گازها، ۷ میلی‌تور در نظر گرفته‌شد. لایه نشانی تمام نمونه‌ها با سرعت ثابت ۲ A/s و با جریان مستقیم و به ضخامت حدودا ۱/۹ میکرومتر انجام گرفت. لازم به ذکر است که فاصله تارگت با زیرلایه ۲۵ سانتی متر و ثابت در نظر گرفته شده است. آنالیز پراش پرتو ایکس به وسیله‌ی AW-XDM300 و ساطع کننده مس به طول موج ۱/۱۵٤۰۵٦ آنگستروم و طول گام ۰/۰۵ صورت گرفت.

تصاویر میکروسکوپی پژوهش توسط میکروسکوپ الکترونی، با تجهیزات FEI FEG quanta 45 تصویر برداری شد. تست‌های Nano-indentation و خراش نیز، توسط دستگاه نانو ایندنت کمپانی TriboScope و با نوک داخل رونده Berkovich انجام شده اند. در آخر ارزیابی مقاومت به اصطکاک نمونه‌ها توسط تست پین روی دیسک و مطابق با استاندارد ملی ایران-۲۳۲۲۱ طراحی و اجرا شد، بدین صورت که نمونه‌های پوشش داده شده در مقابل

[2] Glow discharge
[3] Buffer
[4] Standard cubic centimeters per minute

پین‌های پلی‌اتیلنی و حضور روان کننده متشکل از محلول استاندارد شبیه‌ساز مایع بدن، با اعمال نیروی عمودی ٦٠ نیوتن و به طول مسافت ١٠٠٠ متر با سرعت ٠/١ متر بر ثانیه، لغزش کرده و ضرایب اصطکاک اندازه گیری شدند. با توجه به مسافت طی شده در آزمون، ضریب اصطکاک میانگین محاسبه و گزارش شده‌است. در راستای بررسی زنده‌مانی‌سلولی روی پوشش، ازمون cytotoxicity MTT[5] مطابق با استاندارد ISO10993-5:2009 انجام گرفته بدین صورت که نمونه سلولی mg63 با محیط کشت DMEM[6] به همراه ١٠٪ سرم جنین گاوی و ١٪ پنیسیلین و استروپتومایسین درون چاهک‌های پلیت ریخته شده و سپس به مدت زمان ٢٤ ساعت در انکوباتور حاوی ٥٪ گاز دی اکسید کربن و دمای ٣٧ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته تا سلول‌ها بدین وسیله تیمار شوند. بعد از گذشت زمان مذکور به مقدار ١٠٠میلی‌لیتر رنگ MTT با غلظت mg/ml 5 به هر چاهک اضافه شد. بعد از گذشت ٣ ساعت رنگ‌ها از چاهک‌ها خارج شد و محلول DMSO[7] به تمام چاهک‌ها اضافه شد تا بلورهای بنفش رنگ تشکیل شده که حاصل تغییر رنگ MTT در میتوکندری سلول‌های زنده می‌باشد، در محلول حل شده و در آخر غلظت رنگ هر نمونه که معیاری از سلول‌های زنده می‌باشد، توسط دستگاه فوتومتر اندازه گیری و در نهایت، نرخ زنده ماندن سلول‌ها گزارش شده است. معیار پذیرش آزمون، نمونه کنترل با زنده‌مانی سلولی ١٠٠٪ می‌باشد. رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده شده و زیرلایه کبالت/روم/مولیبدن توسط آزمون پولاریزاسیون پتانسیودینامیک pdp بررسی گردید. تست پولاریزاسیون پس از نصب فالکون با قطر اثر ٦ میلی‌متر بر روی ناحیه‌ی مورد نظر در یک سل سه الکترودی که از الکترود نمونه، الکترود کمکی از جنس گرافیت و الکترود مرجع Ag/AgCl استفاده از دستگاه پتانسیواستات Ivium ساخت کشور هلند در محلول SBF در دمای محیط انجام شد. همچنین پتانسیل مدار باز نمونه‌ها قبل از انجام فرایند الکتروشیمیایی به منظور رسیدن نمونه به شرایط پایدار در محلول به مدت ٣٠دقیقه اندازه‌گیری‌شد. برای ارزیابی میزان چسبندگی پوشش‌های نیترید تیتانیم به زیرلایه کبالت-کروم، از آزمون کششی pull-off test بر اساس روش اشتاینمن و هینترمان[8] استفاده شد [١٩]. این روش توسط کشش عمودی پین چسب شده به پوشش و ثبت نیروی اعمالی تا لحظه شکست، ارزیابی جامعی را برای چسبندگی پوشش‌های نازک مطرح می‌کند. در صورت جدا شدن پوشش، چسبندگی پوشش با توجه به نیروی جدایش و مساحت مورد کشش محاسبه خواهد شد. در صورتی که جدایش مربوط به شکست منسجم چسب باشد، قدرت چسبندگی پوشش به زیر لایه، فراتر از نیروی نهایی محاسبه شده(در لحظه جدایش) انتظار می رود.



شکل١: ارزیابی چسبندگی توسط کشش عمودی [١٩].

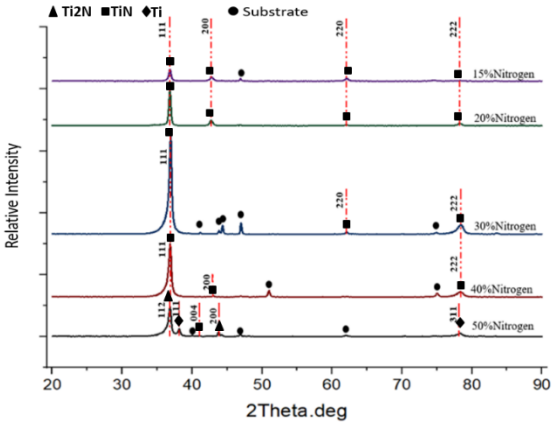
برای انجام این آزمون، پین‌های فولادی را با استفاده از چسب اپوکسی Saral Steel Adhesive (Twin) بسیار قوی که تحمل وزنی بیش از ٣٣٠ کیلوگرم بر سانتی مترمربع را دارد، روی سطح پوشش چسبانده شد. مساحت دقیق محل اتصال پین به نمونه، ١٦٠ میلی متر مربع اندازی گیری‌شد.. به چسب ١٢ ساعت زمان داده شد تا کاملاً سفت شود و به حداکثر استحکام خود برسد. در نهایت، نیروی لازم برای جدا شدن پوشش را اندازه‌گیری کرده و با تقسیم آن بر

[5] (4,5-dimethylthiazol-2-yl) -2,5-diphenyltetrazoliumbromid
[6] Dulbecco's Modified Eagle Medium
[7] Dimethylsulfoxide
[8] P. A. Steinmann and H. E. Hintermann

مساحت سطح اتصال(F/A)، استحکام چسبندگی محاسبه و گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

الگوهای پراش حاصل شده برای هر یک از نمونه‌ها، متشکل است از یک یا چند فاز تیتانیم نیتریدی، به همراه پیک‌هایی ضعیف که به ترکیبات زیرلایه مربوط میشوند. با توجه به تصویر ۲، پیک‌های مربوط به پوشش‌های نیتریدی با صفحه‌های مربوطه گزارش شده، در حالی که پیک‌های مربوط به زیرلایه، شامل کبالت/کروم/مولیبدن در کنار فازهای میانی، با علامت دایره مشخص شده‌اند.



شکل۲: الگو پراش پرتو ایکس نمونه‌های پوشش داده شده در اتمسفرهای مختلف نیتروژن.

پوشش‌های اعمال شده در اتمسفر ۱۵ و ۲۰ درصد نیتروژن، فاز TiN با کد مرجع ۰۶۳۲-۰۸۷-۰۱ را نشان میدهند. پیک‌های مربوط به صفحه‌های اصلی، به ترتیب روی زاویه‌های ۳۶/۸۱-۴۲/۷۷-۷۸/۳ قرار میگیرند. پیک‌های مربوط به صفحه‌های (۱۱۱) و (۲۲۲) مربوط به فاز TiN(۰.۸۸)باکد ۰۶۳۰-۰۸۷-۰۱، به ترتیب روی زاویه‌های ۳۶/۸۶ و ۷۸/٤ قرار گرفته و تشکیل این فاز را در پوشش‌های دارای اتمسفرهای ۳۰ و ٤۰ درصد نیتروژن، گزارش میکنند. سومین پیک شناسایی این فاز در نمونه دارای ۳۰٪ نیتروژن اتمسفر، روی زاویه ٦۲/۱٦ قرار گرفته و مربوط به صفحه (۲۲۰) می‌باشد. با این حال، دیگر پیک شناسایی این فاز در نمونه دارای ٤۰ درصد نیتروژن اتمسفر، روی زاویه ٤۲/۲ قرار گرفته و مربوط به صفحه (۲۰۰) می‌باشد.پوشش رشد داده‌شده در اتمسفر ۵۰ درصد نیتروژن، شامل فازهای Ti2N، Ti و Ti با کد مراجع به ترتیب ۱٤۵۵-۰۲۳-۰۰، ۰۱-۰۸۷-۰٦۳۲ و ۲۳۲۱-۰۸۸-۰۱، در کنار یکدیگر می‌باشد. پیک مربوط به صفحه‌های (۱۱۲)، (۲۰۰) و (۰۰٤) از فاز Ti2N ، به ترتیب بر روی زاویه‌های ۳٦/۸۸-٤۳/۱۷ – ٤۰/۹۹ قرارگرفته‌اند. همچنین پیک‌های مربوط به صفحه‌های (۱۱۱) و (۳۱۱) از تیتانیم،بر روی زاویه‌های به ترتیب ۳۸/۳۷ -۷۷/۹ ، در الگوی پراش این نمونه دیده می‌شود.

فاز تیتانیم نیترید شناسایی شده در پوشش‌های حاوی مقادیر پایین نیتروژن در اتمسفر، مربوط به نمونه‌های ۱۵٪ و ۲۰٪، دانسیته محاسبه شده(اطلاعات کارت استاندارد فاز) ۵/٤۵ گرم بر سانتی متر مکعب را نشان میدهد. فاز تیتانیم نیترید تشکیل شده در پوشش‌های حاوی ۳۰ و ٤۰ درصد نیتروژن در اتمسفر، با گزارش دانسیته محاسباتی ٤/۸۱ گرم بر سانتی مترمکعب، کاهش قابل توجه دانسیته فاز را، همگام با افزایش نیتروژن اتمسفر حکایت میکند.

به منظور تحلیل و بررسی خواص مکانیکی پوشش‌ها، سختی و مدول یانگ پوشش‌ها با استفاده از تست نانو ایندنتیشن[9] اندازه‌گیری شد (نتایج در جدول ۱ گزارش شده است). بالاترین سختی برای نمونه پوشش داده شده با ۱۵٪ نیتروژن در اتمسفر، حاصل‌شد. همچنین نتایج زبری سنجی نشان داد که زبری سطح تمامی نمونه‌ها کمتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد.

[9] Nano indentation

جدول۱: پارامتر های مکانیکی نمونه‌های پوشش داده شده

درصدنیتروژن اتمسفر	۱۵٪	۲۰٪	۳۰٪	٤۰٪	۵۰٪
سختی (GPa)	۱۰/۷	۷/۸	۲/٦	۳/۱	۳/۳
مدول الاستیک (GPa)	۲۲۹	۳۵۲	۲۹۰	۱٦۵	۱٤۵
زبری میانگین سطح (nm)	۱۲	۱۰	۲۷	۱۲	۲۳

در پژوهشی جالب توجهی، به جای استفاده مجزا از پارامترهای سختی و مدول الاستیک برای ارزیابی خواص مکانیکی پوشش، از یک پارامتر ترکیبی بین این دو پارامتر استفاده شد[۱۸]. این پارامتر ترکیبی در واقع نسبت سختی به مدول یانگ یا H/E بوده و نشان‌دهنده ظرفیت تغییر شکل الاستیک قبل از شکست نام گرفته و به تعبیر دیگری این پارامتر را معیاری از دوام عملکردی پوشش معرفی کرده‌اند. یکی دیگر از معیارهای ترکیبی کاربردی دیگر جهت بهینه‌سازی پوشش برای مقاومت به سایش بالاتر، معیار مقاومت در برابر تغییر شکل پلاستیک است که با معادله H^3/E^2 معرفی می‌شود [۱٦].

افزایش این پارامتر شاخص مثبتی در راستای افزایش مقاومت به سایش پوشش تعبیر شده است. در کنار اهمیت بهینه سازی این نسبت‌های ترکیبی، نقش مهم مدول الاستیک کمینه نیز در پژوهش‌های مختلف مورد تاکید قرار گرفته است [۱۸]، بدین صورت که مقادیر کوچکتر مدول الاستیک علاوه بر افزایش مطلوب پارامترهای ترکیبی ذکر شده، سبب کاهش اختلاف بین مدول یانگ پوشش و زیر لایه شده که این امر سبب کاهش تنش سطحی این دو میگردد. همچنین، در این حالت، در هنگام تغییر شکل‌های الاستیک، هماهنگی بیشتری بین پوشش و زیر لایه را شاهد خواهیم بود. جدول ۲ مقادیر پارامترهای ترکیبی معرفی شده را ارایه میدهد. مقایسه بین مقادیر محاسبه شده نشان میدهد که نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ۱۵٪ نیتروژن نسبت به سایر نمونه‌ها خواص مکانیکی برتری خواهد داشت. در این نمونه، هر دو پارامتر ترکیبی مقادیر بیشینه را دارند که ناشی از مدول الاستیک نسبی پایین این پوشش و سختی بالای‌آن (۱۰/۷ گیگاپاسکال) در مقایسه با سایر پوشش‌ها می‌باشد.

جدول۲: پارامتر های مکانیکی ترکیبی نمونه‌های پوشش داده شده

پارامتر H^3/E^2	پارامتر H/E	درصدنیتروژن اتمسفر
۰/۰۲۵۸	۰/۰٤۷۸	۱۵٪
۰/۰۰٤۳	۰/۰۲۲۵	۲۰٪
۰/۰۰۰۲۲	۰/۰۰۹۲	۳۰٪
۰/۰۰۱۱۲	۰/۰۱۸۹	٤۰٪
۰/۰۰۱٦۵	۰/۰۲۲٤	۵۰٪

با توجه به جدول۱، سختی و مدول یانگ نمونه‌های دارای نیتروژن بیشتر از ۲۰٪، روند کاهشی داشته اند اما این روند کاهشی برای هر دو شاخص به یک نسبت نبوده است. با توجه به مقادیر ثبت شده، کاهش مدول یانگ در اتمسفر۳۰٪ نیتروژن شدید نبوده و با اینکه اختلاف سختی این نمونه با نمونه های ٤۰ و ۵۰ درصد نیتروژن زیاد نیست(۲/٦-۳/۳ گیگاپاسکال)، پارامتر های مکانیکی محاسباتی بسیار کمتری را در میان این نمونه های با سختی پایین ثبت کرده است. در ادامه، کاهش بیشتر مدول یانگ و البته افزایش جزئی سختی نمونه ۵۰٪ نسبت به نمونه های ۳۰٪ و ٤۰٪ قابل توجه خواهد بود. پژوهش ژیاو[10] و همکاران [۲۰] مرزهای بین فازهای تیتانیم‌نیترید/تیتانیم(۲)نیترید را مکان‌هایی برای جوانه زنی ناهمگن شناسایی می‌کند که با توجه به تشکیل این فازها نیتریدی در کنار تیتانیم(تصویر۲) در نمونه ۵۰٪ نیتروژن، این مکان‌های با پتانسیل بالا سبب جوانه زنی بیشتر و در نهایت افزایش رشد هم محور این نمونه نسبت به نمونه های ۳۰ و ٤۰ درصد نیتروژن اتمسفر شده و می‌تواند علت

[10] Hui Xiao

افزایش جزئی سختی در کنار کاهش بیشتر مدول یانگ این نمونه(نسبت به نمونه‌های ۳۰-۴۰ درصد نیتروژن) تلقی شود. در نهایت، پارامترهای مکانیکی پوشش‌ها با عبور از اتمسفرهای با درصد نیتروژن پایین دچار افت محسوس شدند و در نمونه ۵۰٪ نیتروژن به صورت جزئی بهبود پیدا کردند(به علت تشدید جوانه زنی در ادامه‌ی تشکیل فازهای متفاوت).

در راستای بررسی رفتار اصطکاکی نمونه‌ها، آزمون پین روی دیسک در محیط روان کننده متشکل از محلول استاندارد شبیه‌ساز مایع بدن انجام گرفت. میانگین ضریب اصطکاک در طول ۱۰۰۰متر، در جدول ۳ گزارش‌شده است. وجود غشاء سینوویال، عامل ترشح مایع سینوویال[11]در زانو می‌باشد [۲۱] ،گرچه که با توجه به دستور العمل انجام عمل تعویض کل مفصل زانو، این عضو برداشته خواهدشد اما دیگر قسمت های بافت کپسولی [12]و سینویم[13]، به عنوان عامل ترشحات مفصلی باقی خواهند ماند و در نهایت ایمپلنت در مواجه با ترشحات مفصلی نیز قرار خواهد گرفت و بدین علت آزمون‌های پین روی دیسک در محیط دارای روان‌کننده، انجام شدند [۲۲]. با توجه به ضرایب اصطکاک گزارش‌شده، نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ۱۵٪ نیتروژن، با رفتاری نزدیک به نمونه ۲۰٪ نیتروژن، مقدار کمینه را در شرایط مشابه نشان‌می‌دهد که بیانگر مطلوبیت نسبی بیشتر رفتار سایشی این پوشش در مقایسه با سایر نمونه‌ها است.

جدول۳: ضریب اصطکاک میانگین نمونه‌ها در تست پین در مقابل دیسک

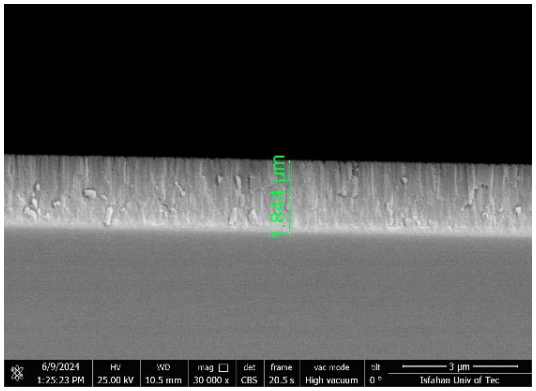
درصد نیتروژن اتمسفر	۱۵٪	۲۰٪	۳۰٪	۴۰٪	۵۰٪
ضریب اصطکاک میانگین	۰/۰۴۱	۰/۰۴۸	۰/۰۷۶	۰/۰۹۵	۰/۰۶۹

به جهت وجود روان کننده و محدودیت اعمال نیروی بیشتر، سایش حاصل‌شده در تمامی نمونه‌ها جزئی و غیر ملموس بوده و به همین علت مقایسه رفتار اصطکاکی صرفا بر اساس میانگین ضریب اصطکاک در طول آزمون انجام گرفته است. در هر صورت، نمونه های دارای نیتروژن بالا در اتمسفر و سختی پایین(بین ۲/۶ تا ۳/۳ گیگاپاسکال)، ضریب اصطکاک به مراتب بالاتری از نمونه های ۱۵ و ۲۰ درصد نیتروژن ثبت کردند، که در میان این ۳ پوشش، کمینه‌ی ضریب اصطکاک مربوط به نمونه ۵۰٪ درصد نیتروژن بوده است. به سبب وجود فاز های متعدد و ثبت کمترین مدول یانگ در بین این نمونه‌های دارای سختی‌پایین، نمونه ۵۰٪ ثبت ضریب اصطکاک کمتر را هم جهت با ثبت نرخ‌های مکانیکی بالاتر از نمونه‌های ۳۰ و ۴۰ درصد نیتروژن (جدول۲.مقاومت در برابر تغیر شکل پلاستیک و دوام) نتیجه می‌دهد.

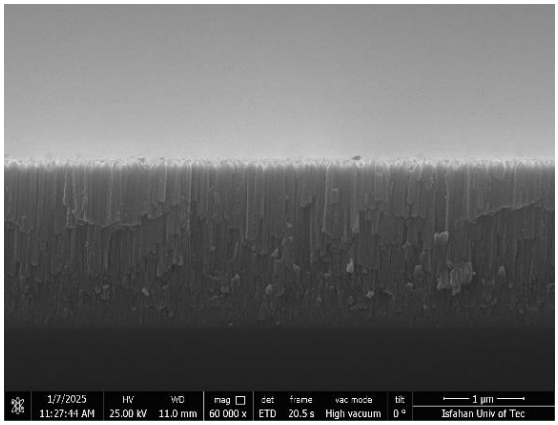
جهت بررسی ریزساختار پوشش‌ها، سطح مقطع نمونه‌ها[14]، مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی نمونه‌های پوشش داده شده، پوشش‌ها دارای ضخامت یکنواخت در حدود حدود ۱/۹ میکرومتر هستند. همچنین در تمامی نمونه‌ها، چسبندگی کاملی بین پوشش و زیرلایه دیده شده و نشانه‌ای از جدایش و یا ترک در فصل مشترک دیده نمی‌شود. نمونه‌ای از تصاویر میکروسکوپی از فصل مشترک در شکل ۳ ارایه شده است. نتایج بررسی‌های کلی[15] و همکاران [۲۳] نشان داد که پوشش‌های با دانسیته

[11] Synovial fluid
[12] capsular tissue
[13] Synovium tissue
[14] Cross-section
[15] Kelly

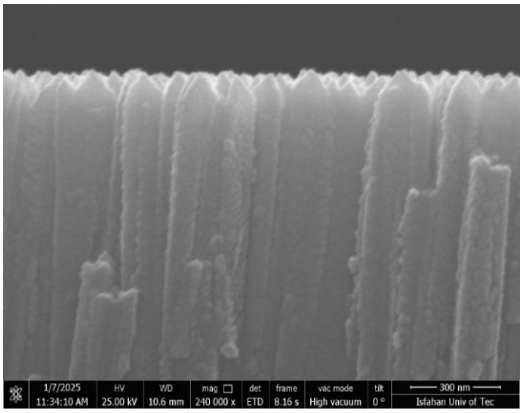
پایین که با تکنیک لایه نشانی شده با تکنیک مگنترون[16] اعمال شده‌اند، از دانه‌هایی ستونی شکل تشکیل می‌شوند که در برخی موارد توسط حفره و سوراخ‌هایی از یکدیگر جدا شده و قابل تفکیک هستند. این نوع ریزساختار به عنوان یک ریزساختار ستونی حفره‌دار معرفی شده است. در این نوع از پوشش‌ها، عموما فضاهای خالی بین نوک قله‌های دانه‌های ستونی دیده می‌شود (برای نمونه به تصاویر٤ و٥ توجه شود).



شکل٣: تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح مقطع نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ٥٠٪ نیتروژن.

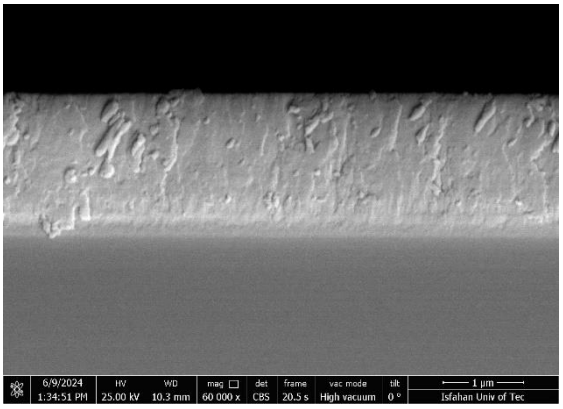


شکل٤: تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح مقطع نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ٣٠٪ نیتروژن.



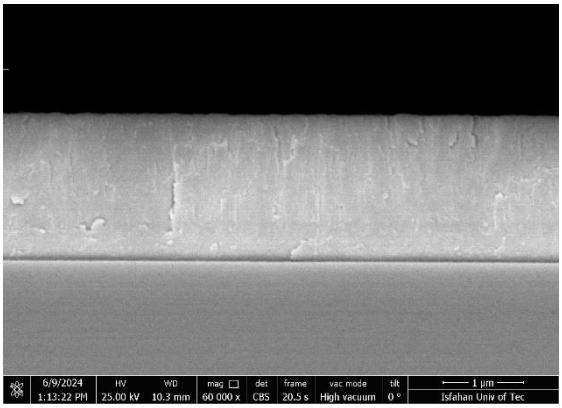
شکل٥: تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح مقطع نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ٤٠٪ نیتروژن.

اما در مقابل این نوع ساختار ستونی، نمونه‌های پوشش داده شده در اتمسفر ١٥ و ٢٠ درصد نیتروژن، که دارای مقادیر بیشتری از آرگون در اتمسفر خود بودند، ساختاری با دانسیته و تراکم بیشتر را از خود نشان دادند (تصاویر ٦ و ٧). تصویر سطح مقطع این نمونه‌ها، دانه‌هایی را عاری از سوراخ و حفره نشان میدهد که به راحتی از یکدیگر قابل تفکیک و قابل تشخیص نیستند. در این نوع از ساختارهای متراکم تفکیک دانه‌های ستونی از یکدیگر ممکن نیست.



شکل٦: سطح مقطع نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ٢٠٪ نیتروژن.

[16] Magnetron sputtering



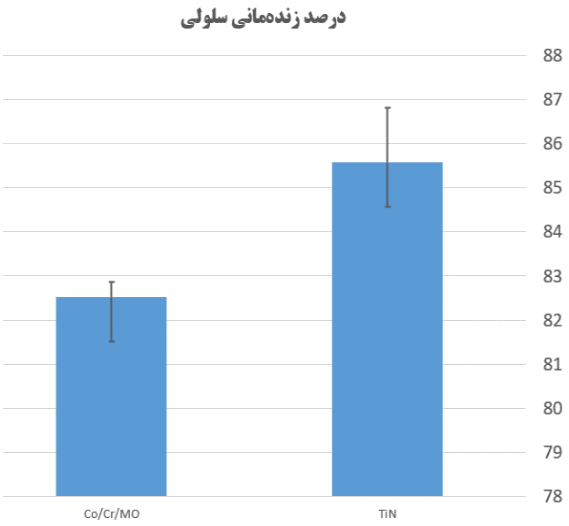
شکل۷: سطح مقطع نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ۱۵٪ نیتروژن.

در رابطه با ریز ساختار فصل مشترک پوشش‌ها، به نظر میرسد ساختار در فصل مشترک متراکم‌تر بوده(تصاویر ۳و٤) و تشخیص ساختار ستونی در فصل مشترک تقریبا ممکن نیست. به نظر میرسد در فصل مشترک در زمان‌های ابتدایی جوانی زنی متراکمی‌از دانه‌ها ایجاد شده است اما در ادامه، در حدود ۱/۵ میکرومتراز ضخامت کل پوشش، رشد ستونی کاملا غلبه پیدا کرده است. وجود لایه میانی تیتانیم، که در اتمسفر تماما آرگون پوشش داده شده، این تفاوت ساختاری را نمایان میکند.

نتایج بررسی های رنجان[17] و همکاران [٢٤] نشان داد که به علت رابطه مستقیم بین جرم‌یون برخورد کننده به تارگت با تعداد اتم جداشونده از تارگت، در شرایط پتانسیل اعمالی مشابه، یون‌های آرگون نسبت به نیتروژن انرژی‌تکانه موثرتری را منتقل کرده که این افزایش موبیلیتی، رشد هم محور و متراکم‌تری را امکانپذیر می‌سازد. همچنین لازم به ذکر است که مقادیر انرژی مورد نیاز برای یونیزه شدن اتم های آرگون و نیتروژن بسیار نزدیک بوده(بر اساس انستیتو بین‌المللی استاندار و تکنولوژی [18]به ترتیب۱۵.۷ و ۱٤.۵۳ الکترون‌ولت) و با درنظر گرفتن انرژی مورد نیاز برای جدایش پیوند و تک اتمی شدن گازنیتروژن(۹.۷ الکترون ولت)، دانسیته جریان یونی[19] بالاتر اتمسفر آرگون نسبت به نیتروژن در شرایط پتانسیل اعمالی یکسان، نتیجه خواهدشد. این تفاوت در دانسیته جریان یونی پلاسما، عامل اصلی تعیین مکانیزم رشد ستونی متخلخل(تصاویر ۳و٤) و یا غلبه بیشتر مکانیزم رشد هم محور و ساختار متراکم‌تر(تصاویر٦و۷) خواهد بود.

میانگین زنده‌مانی‌سلولی در مدت ٢٤ ساعت و با ۳ تکرار، برای پوشش تیتانیم‌نیترید رشدداده شده در اتمسفر ۱۵٪ و زیرلایه کبالت/کروم/مولیبدن ارزیابی و عدم سمیت پوشش و زیرلایه تیتانیم‌نیتریدی، گزارش شد(نتایج در تصویر۸). برای اطمینان از نتایج آزمون، زنده‌مانی نمونه کنترل۱۰۰٪ و انحراف معیار کمتر از ۵٪، ارزیابی شده است.

در تست سمیت‌سلولی، نمونه های دارای زنده‌مانی سلولی بیشتر از ۷۰٪ غیر سمی شناخته‌شده و در غیر این صورت، ماده سمی تلقی می‌شود. لازم به ذکر است که در کاشتنی‌مفصل‌زانو، قسمت آلیاژی پوشش داده شده و مربوط به انتهای استخوان فمور، در تماس با لایه‌پلیمری بوده و با بافت زنده در تماس نخواهد بود، با این حال عدم سمیت پوشش‌اعمالی، مورد انتظار است.

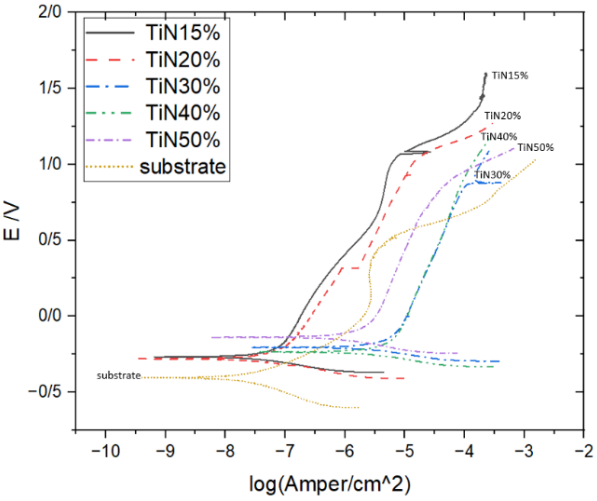


شکل۸: نتایج زنده‌مانی‌سلولی پوشش و زیرلایه کبالت/کروم درطول ٢٤ساعت(تمامی مقادیر p برای متغیر های ارائه شده تصویر۸، در محدوده $p<0.05$ می‌باشد).

در راستای مقایسه و بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها، آزمون پولاریزاسیون برای نمونه‌های دارای پوشش و زیرلایه، انجام‌شده و نمودار پولاریزاسیون نمونه‌های تیتانیم

[17] Ranjan
[18] National Institute of Standards and technology
[19] ion current density

نیتریدی در کنار زیرلایه فاقد پوشش (تصویر۹) قابل مشاهده هستند.



شکل۹: نمودار پولاریزاسیون پوشش‌های تیتانیم نیترید اعمال‌شده (اتمسفرهای ۱۵٪، ۲۰٪، ۳۰٪، ۴۰٪و ۵۰٪) در کنار نمودار زیرلایه کبالت/کروم/مولیبدن.

در یک نگاه‌کلی، تمامی‌پوشش‌ها با رفتار شبه منفعل، پتانسیل‌خوردگی بالاتری را، نسبت به زیرلایه بدون پوشش ثبت کرده‌اند. نمونه پوشش داده‌شده در اتمسفر نیتروژن۵۰٪، در حالی که پتانسیل خوردگی بیشینه را نشان میدهد، با ثبت جریان خوردگی چندین برابر(تصویر۹) و در نتیجه ثبت مقادیر مقاومت به پولاریزاسیون پایین، عدم مطلوبیت رفتار خوردگی را نشان میدهد. با این حال، نمونه پوشش داده شده در اتمسفر ۵۰٪، جریان خوردگی پایین‌تری ($۹۱۷nA/cm^2$) نسبت به نمونه‌های ۳۰ و ۴۰ درصد نیتروژن ثبت کرده که میتواند مرتبط با کاهش جزئی تخلخل این نمونه در میان نمونه های دارای درصد نیتروژن بالا در اتمسفر، تعبیر شود. مطابق با گزارش هایی که مرزهای بین فازهای نیتریدی تیتانیم‌نیترید/تیتانیم(۲)نیترید را به عنوان مکان‌های ترجیحی جوانه زنی معرفی می‌کنند[۲۰] و وجود فاز های نیتریدی متفاوت را عامل تشدید تعداد مکان‌های جوانه زنی تعبیر میکنند، کاهش تخلخل پوشش در نمونه ۵۰٪ نیتروژن نسبت به دیگر نمونه‌های متخلخل، می‌تواند به دلیل وجود تنوع فازی و در ادامه تشدید مکانیزم رشد هم محور(به علت تشدید جوانه زنی)، به وجود آمده باشد. دیگر نمونه‌های پوشش‌داده شده در اتمسفرهای بالای نیتروژن (۳۰٪، ۴۰٪) نیز رفتاری مشابه و مقاومت پولاریزاسیون پایین‌تری را نسبت به دیگر نمونه‌ها ثبت کرده‌اند (تصویر۹) در ادامه‌ی تعیین جریان و پتانسیل خوردگی توسط روش تافل، نرخ مقاومت به پولاریزاسیون[۲۰] نمونه‌ها توسط رابطه (۱) حاصل شده‌است [۲۵].

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3039(\beta_a + \beta_c) I_{corr}} \qquad (۱)$$

در ادامه پتانسیل‌شکست[۲۱] نمونه‌ها توسط برون‌یابی نواحی منفعل و شبه‌منفعل نمودار پولاریزاسیون تعیین شد[۲۶]. زیرلایه کبالت/کروم/مولیبدن مطابق ISO5832-4، با توجه به درصد ۲۷ تا ۳۰ از فلز کروم، مقاومت به خوردگی مناسبی را از خود نشان داده و با کمترین شیب واکنش‌آندی، ناحیه غیر فعالی را بین پتانسیل‌های ۷۲ تا ۳۸۰ میلی ولت و همراه با جریان ۷۵۰ نانو آمپر، ثبت کرده‌است. نمونه تیتانیم نیترید پوشش داده‌شده در اتمسفرهای۲۰٪ و ۱۵٪ از نیتروژن، با رفتاری شبیه به هم، ناحیه شبه غیر فعالی را بین پتانسیل‌های ۲۰۰ میلی ولت تا ۱ ولت نشان داده و در ادامه، به ترتیب در پتانسیل‌های ۱/۰۲ و ۱/۰۸ ولت، تسلیم پدیده پولاریزاسیون شده‌اند. تیتانیم نیتریدهای پوشش داده شده در اتمسفرهای پایین از نیتروژن(۱۵٪، ۲۰٪) گرچه پتانسیل خوردگی کمتری از نمونه‌های پوشش داده شده در اتمسفرهای غنی از نیتروژن(۳۰٪، ۴۰٪، ۵۰٪) را ثبت کرده‌اند، اما با توجه جریان خوردگی کمتر، در کنار مقاومت به خوردگی و پتانسیل شکست بیشتر، رفتار خوردگی مطلوب تری را نشان می‌دهند. خلاصه‌ای از داده‌های محاسبه شده از تست پولاریزاسیون در جدول ٤ قابل مشاهده هستند.

[20] polarization resistance

[21] Break Down potential

جدول٤: خلاصه‌ای از داده‌های محاسبه شده از تست پولاریزاسیون

	R_P (M-ohm)	I_0 (nA/cm^2)	E_{pot} (V)	E_{break} (V)
تیتانیم نیترید ١٥٪	٠/٥٢٤٠	٣٦/٥	-٠/٢٨	١/٠٨
تیتانیم نیترید ٢٠٪	٠/٦٠٣٠	٤١/٤	-٠/٢٧	٠/٩٩
تیتانیم نیترید ٣٠٪	٠/٠٠٥٩	٢٥٦٤	-٠/٢٣	٠/٨٧
تیتانیم نیترید ٤٠٪	٠/٠٠٦٩	٢٤٨٧	-٠/٢٦	٠/٨٩
تیتانیم نیترید ٥٠٪	٠/٠٢٤٠	٩١٧	-٠/١٥	٠/٨٠
زیرلایه	١/٥٣٧٠	١٨/٤	-٠/٤٠	٠/٥٣

نتایج آزمون‌های چسبندگی pull-off برای پوشش‌های تیتانیم نیترید که در اتمسفر های مختلف لایه نشانی شدند در جدول ٥ قابل مشاهده می‌باشد. نیروی شکست ثبت‌شده در بازه‌ای بین ٩٣٠ تا ٢٠٠٠ نیوتن قرار داشت که با توجه به مساحت مورد آزمون، نشان‌دهنده استحکام پیوندی بین ٥.٨ تا ١٢.٥٥ مگاپاسکال خواهد بود. پس از بررسی بصری نمونه‌ها مشخص شد که در تمامی موارد، شکست کاملاً در لایه چسب رخ داده است (شکست منسجم چسب).در هیچ‌یک از نمونه‌ها، جداشدگی، پوسته‌پوسته شدن یا کنده شدن پوشش تیتانیم نیترید از روی زیرلایه مشاهده نشد. در نتیجه مقادیر گزارش‌شده نشان‌دهنده حد نهایی مقاومت مکانیکی چسب در این آزمون هستند و قدرت پیوند نهایی خودِ پوشش، بالاتر از اعداد ثبت شده انتظار می‌رود [١٩].

جدول٥: نتایج آزمون ارزیابی چسبندگی به روش کشش مستقیم

نمونه(٪نیتروژن)	نیروی جدایش (نیوتن)	استحکام چسبندگی (مگاپاسکال)
١٥٪	١٤٠٥.٥	٨.٧٨
٢٠٪	٢٠٠٨	١٢.٥٥
٣٠٪	١٤٢٢	٨.٨٩
٤٠٪	٩٣٢	٥.٨٣
٥٠٪	١٧٥٢	١٠.٩٥

بر اساس معیارهای موجود هرگاه چسبندگی بین‌سطحی از مقاومت داخلی چسب بیشتر باشد، این آزمایش تأیید می‌کند که چسبندگی عملی پوشش از استحکام چسب استفاده‌شده فراتر است.

٤- نتیجه گیری

نتایج این پژوهش، رابطه‌ای مستقیم و پیوسته میان محتوای نیتروژن اتمسفر لایه‌نشانی، ساختار فازی، و مجموعه خواص مکانیکی، تریبولوژیکی و الکتروشیمیایی پوشش‌های نیترید تیتانیم نشان می‌دهد. آنالیز پرتوایکس، پوشش تک‌فاز و استوکیومتریک تیتانیم نیترید (کارت مرجع ٠١-٠٨٧-٠٦٣٢) را در نمونه‌های ١٥ و ٢٠ درصد نیتروژن شناسایی کرد. با افزایش نیتروژن به ٣٠ و ٤٠ درصد، فاز غالب به‌سمت تیتانیم نیترید با دانسیته پایین‌تر (کارت مرجع ٠١-٠٨٧-٠٦٣٠) تغییر یافت، و در نمونه ٥٠ درصد نیتروژن، آمیزه سه‌فازی تیتانیم/تیتانیم نیترید/تیتانیم(٢)نیترید (کارت‌های ٠٠-٠٢٣-١٤٥٥، ٠١-٠٨٧-٠٦٣٢ و ٠١-٠٨٨-٢٣٢١) تشکیل شد.

این گذار فازی مستقیماً در خواص مکانیکی بازتاب یافت: سختی از ١٠.٧ ± ١.١ گیگاپاسکال در ١٥ درصد نیتروژن به ٢.٦-٣.٣ گیگاپاسکال در نمونه‌های ٣٠ درصد و بالاتر کاهش یافت، و نسبت‌های H/E و H^3/E^2 از بیشینه ٠.٠٤٨ و ٠.٠٢٦ گیگاپاسکال در ١٥ درصد، تا ٠.٠٠٩ و ٠.٠٠٠٢ گیگاپاسکال در ٣٠ درصد سقوط کردند. افزایش جزئی سختی همزمان با کاهش بیشتر مدول یانگ در نمونه دارای

٪۵۰ نیتروژن نسبت به نمونه های ۳۰٪و۴۰٪ نیتروژن، به علت تشکیل آمیزه چند فازی(فازهای نیتریدی در کنار تیتانیم) و تشدید مکانیزم رشد هم محور در نتیجه‌ی ایجاد مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی غیرهمگن در میان فازهای تشکیل شده در این نمونه، بوده است.

آزمون سایش، افزایش ضریب اصطکاک از۰.۰۴۱، مربوط به نمونه ۱۵٪ تا ۰.۰۹۴ مربوط به نمونه ۴۰ درصد نیتروژن را نشان داد.

پولاریزاسیون پتانسیودینامیک همین روند را تایید کرد: جریان خوردگی از ۳۶.۵ و ۴۱.۴ نانوآمپر بر سانتی‌متر مربع در ۱۵ و ۲۰ درصد، به ۲۵۶۴ و ۲۴۸۷ نانوآمپر بر سانتی‌متر مربع در ۳۰ و ۴۰ درصد جهش یافت و در نمونه ۵۰٪ نیتروژن به سبب کاهش جزئی تخلخل و تشدید رشد هم محور به ۹۱۷ نانو آمپر بر سانتی مترمربع کاهش یافت. مقاومت پولاریزاسیون از ۰.۵–۰.۶ (نمونه های ۱۵و۲۰ درصد نیتروژن)به کمتر از ۰.۰۰۷ مگااهم بر سانتی‌مترمربع(نمونه ۴۰ درصد) سقوط کرد، و پتانسیل شکست از ۱.۰۸–۱.۰۰ به ۰.۸۷–۰.۸۹ ولت کاهش یافت.

آزمون MTT عدم سمیت تمامی پوشش‌ها را با زنده‌مانی بالاتر از ۸۵٪ تایید کرد. آزمون چسبندگی کششی، مقادیری بین ۵.۸ مگاپاسکال (۴۰ درصد نیتروژن) تا ۱۲.۶ مگاپاسکال (۲۰ درصد نیتروژن) نشان داد؛ شکست در تمامی نمونه‌ها درون لایه چسب رخ داد، نه در سطح مشترک پوشش–زیرلایه.

مقادیر بالای آرگون در اتمسفر به سبب انتقال تکانه موثر تر نسبت به نیتروژن و افزایش دانسیته جریان یونی در پلاسما، رشد هم محور و متراکم‌تر را امکانپذیر می‌سازد و در تایید این قضیه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی،ساختار متراکم و بدون حفره را در ۱۵–۲۰ درصد نیتروژن، در برابر ساختار ستونی و متخلخل نمونه‌های دارای نیتروژن بالاتر در اتمسفر(≤۳۰٪) تایید کرد.

در مجموع، این نتایج بازه ۱۵–۲۰ درصد نیتروژن را به‌عنوان پنجره عملیاتی بهینه معرفی می‌کند که هم‌زمان بالاترین سختی، پایین‌ترین اصطکاک و بهترین مقاومت به خوردگی را بدون آسیب به زیست‌سازگاری یا چسبندگی فراهم می‌کند؛ عبور به اتمسفرهای غنی از نیتروژن (≤۳۰٪) افت هم‌زمان در تمامی خواص را سبب می‌شود.

۵- مراجع

[1] Lützner J, Beyer F, Lützner C, Tille E, Postler AE. A novel multilayer-coating for total knee arthroplasty implants is safe–10-year results from a randomized-controlled trial. The Journal of Arthroplasty. 2023 Jan 1;38(1):90-5.

[2] Thakur A, Kumar A, Kaya S, Marzouki R, Zhang F, Guo L. Recent advancements in surface modification, characterization and functionalization for enhancing the biocompatibility and corrosion resistance of biomedical implants. Coatings. 2022 Oct 3;12(10):1459.

[3] Saad KS, Saba T, Rashid AB. Application of PVD coatings in medical implantology for enhanced performance, biocompatibility, and quality of life. Heliyon. 2024 Aug 30;10(16).

[4] Hallab NJ, Mikecz K, Vermes C, Skipor A, Jacobs JJ. Orthopaedic implant related metal toxicity in terms of human lymphocyte reactivity to metal-protein complexes produced from cobalt-base and titanium-base implant alloy degradation. Molecular Mechanisms of Metal Toxicity and Carcinogenesis. 2001:127-36.

[5] Abdullah MZ, Ahmad MA, Abdullah AN, Othman MH, Hussain P, Zainuddin A. Metal release of multilayer coatings by physical vapour deposition (PVD). Procedia Engineering. 2016 Jan 1;148:254-60.

[6] Serro AP, Completo C, Colaço R, Dos Santos F, Da Silva CL, Cabral JM, Araújo H, Pires E, Saramago B. A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications. Surface and Coatings Technology. 2009 Sep 15;203(24):3701-7.

[7] Skjöldebrand C, Tipper JL, Hatto P, Bryant M, Hall RM, Persson C. Current status and

future potential of wear-resistant coatings and articulating surfaces for hip and knee implants. Materials Today Bio. 2022 Jun 1;15:100270.

[8] Teeter MG, MacLean CJ, Somerville LE, Howard JL, McCalden RW, Lanting BA, Vasarhelyi EM. Wear performance of cobalt chromium, ceramic, and oxidized zirconium on highly crosslinked polyethylene at mid-term follow-up. Journal of orthopaedics. 2018 Jun 1;15(2):620-3.

[9] Gascoyne TC, Teeter MG, Guenther LE, Burnell CD, Bohm ER, Naudie DR. In vivo wear performance of cobalt-chromium versus oxidized zirconium femoral total knee replacements. The Journal of Arthroplasty. 2016 Jan 1;31(1):137-41.

[10] Bonnheim NB, Van Citters DW, Ries MD, Pruitt LA. Oxidized zirconium components maintain a smooth articular surface except following hip dislocation. The Journal of Arthroplasty. 2021 Apr 1;36(4):1437-44.

[11] Corona-Gomez, J., K. K. Sandhi, and Q. Yang. Wear and corrosion behaviour of nanocrystalline TaN, ZrN, and TaZrN coatings deposited on biomedical grade CoCrMo alloy. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 130 (2022): 105228.

[12] Ahmady AR, Ekhlasi A, Nouri A, Nazarpak MH, Gong P, Solouk A. High entropy alloy coatings for biomedical applications: A review. Smart Materials in Manufacturing. 2023 Jan 1;1:100009.

[13] Herrera-Jimenez EJ, Raveh A, Schmitt T, Bousser E, Klemberg-Sapieha JE, Martinu LJ. Solid solution hardening in nanolaminate ZrN-TiN coatings with enhanced wear resistance. Thin Solid Films. 2019 Oct 31;688:137431

[14] Parviz Mohamadian Samim P, Fattah-alhosseini A, Elmkhah H, Imantalab O. Tribological and Electrochemical Behavior of CrN/ZrN multilayer Coatings Produced by Arc-PVD. Iranian Journal of Materials Science and Engineering. 2022 Mar 10;19(1):1-4.

[15] Qiaoling J, Haidou W, Guolu L, Jianjun Z, Jinna L. Microstructures and mechanical properties of TiN/CrN multilayer films. Rare Metal Materials and Engineering. 2017 Oct 1;46(10):2857-62.

[16] Beake, Ben D. The influence of the H/E ratio on wear resistance of coating systems–Insights from small-scale testing. Surface and coatings technology 442 (2022): 128272.

[17] Wang J, Kuang S, Yu X, Wang L, Huang W. Tribo-mechanical properties of CrNbTiMoZr high-entropy alloy film synthesized by direct current magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology. 2020 Dec 15;403:126374.

[18] Leyland, Adrian, and Allan Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. Wear 246, no. 1-2 (2000): 1-11.

[19] Steinmann PA, Hintermann HE. A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1989 May 1;7(3):2267-72.

[20] Xiao H, Liu X, Lu Q, Hu T, Hong Y, Li C, Zhong R, Chen W. Promoted low-temperature plasma nitriding for improving wear performance of arc-deposited ceramic coatings on Ti6Al4V alloy via shot peening pretreatment. Journal of Materials Research and Technology. 2022 Jul 1;19:2981-90.

[21] Meenakshi, C. V. R., K. Shivendra Kumar, and S. V. Ramana. Tribological Aspects on Human Knee Joint–AReview. *Materials Today: Proceedings* 22 (2020): 3100-3105.

[22] William M. Mihalko Campbell's Operative Orthopaedics ; ARTHROPLASTY OF THE KNEE TWELFTH EDITION. Chapter 7.(2012)377-444.

[23] Kelly, Peter J., and R. Derek Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent

developments and applications. Vacuum 56, no. 3 (2000): 159-172.

[24] Ranjan R, Allain JP, Hendricks MR, Ruzic DN. Absolute sputtering yield of Ti/TiN by Ar+/N+ at 400–700 eV. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2001 May 1;19(3):1004-7.

[25] Cai F, Yang Q, Huang X, Wei R. Microstructure and corrosion behavior of CrN and CrSiCN coatings. Journal of Materials Engineering and performance. 2010 Jul;19(5):721-7.

[26] Naghibi SA, Raeissi K, Fathi MH. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's solution. Materials Chemistry and Physics. 2014 Dec 15;148(3):614-23.