

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی خواص زیست‌سازگاری پوشش کربنی الماس‌گون (DLC) ایجادشده روی آلیاژ Ti-6Al-4V به روش الکترونهشت و لتاژ پایین

پوریا حبیب‌زاده اصل ممقانی^{۱*}، علیرضا ذاکری^۲

مقاله پژوهشی

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

* Pouriahabibzadeh@gmail.com

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۱۸	در تحقیق حاضر لایه‌نشانی کربن الماس‌گون به کمک روش الکترونهشت ^۱ در پتانسیل اعمالی ۱۶ ولت جهت اصلاح سطح آلیاژ Ti6Al4V و خواص ساختاری و زیست‌سازگاری آن مورد ارزیابی قرار گرفته است. ماهیت و مشخصات ساختاری پوشش به‌دست‌آمده در بهترین شرایط عملیاتی به کمک طیف‌سنجی رامان شناسایی و معلوم شد که نسبت ID/IG برابر با ۱/۹۲ است. میکروسکوپ FE-SEM برای بررسی‌های ریزساختاری مقطع پوشش و مورفولوژی سطح استفاده و ضخامت به‌اندازه $1.74 \pm 0.17 \mu\text{m}$ شناسایی شد. همچنین خواص زیست‌سازگاری پوشش ایجادشده از طریق آزمون‌های آنتی‌باکتریال، ارزیابی زنده‌مانی سلولی (MTT)، خوردگی در محلول شبیه‌سازی شده بدن و زیست تخریب‌پذیری بررسی شد. نتایج به‌دست‌آمده از ارزیابی خواص زیست‌سازگاری حاکی از نرخ زنده‌مانی $91.12 \pm 0.03\%$ در درصد با زاویه تماسی $70.7 \pm 2.6^\circ$ درجه‌ای می‌باشد. همچنین، با توجه به انجام آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس پوشش الماس‌گون ایجاد شده می‌تواند بازدارندگی 24.40% درصدی در مقابل محیط خورنده شبیه‌سازی شده بدن برای زیرلایه تیتانیومی ایجاد کند که پوششی آینده‌دار برای کاربردهای پزشکی را نوید می‌دهد.

Investigation of Biocompatibility Properties of Diamond-Like Carbon (DLC) Coating Deposited on Ti-6Al-4V by Low Voltage Electrodeposition Method

Pouria Habibzadeh Asl Mamaghani^{1*}, Alireza Zakari²

1- Master's degree, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

2- Associate Professor, Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

* Pouriahabibzadeh@gmail.com

Article Information

Original Research Paper

Doi: 10.71753/ma.2024.1119143

Keywords:

Ti6Al4V Alloy

Diamond-Like Carbon

DLC

Low Voltage Electrodeposition

Biocompatibility Properties.

Abstract

In the present research, the effect of diamond-like carbon coating produced by the electrodeposition method at an applied potential of 16 volts was investigated to modify surface properties of Ti6Al4V alloy. The nature and structural characteristics of the coating obtained in the best operating conditions was examined with the help of Raman spectroscopy, with an ID/IG ratio of 1.92. FE-SEM analysis was used to investigate the microstructure of the coating cross-section and the surface morphology, from which a thickness of $1.74 \pm 0.17 \mu\text{m}$ was measured. Besides, the biocompatibility properties of the coating were investigated through antibacterial tests, cell viability assay (MTT), corrosion in simulated body fluid and biodegradability. The results obtained from the evaluation of biocompatibility properties indicate that the coating is non-toxic and the survival rate is $91.12 \pm 0.03\%$ with a contact angle of 70.7 ± 2.6 degrees. Also, according to the potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy tests, the deposited coating can provide 24.40% resistance against the simulated corrosive environment of the body for the titanium alloy, which represents a promising coating for bio-medical applications.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Pouria Habibzadeh Asl Mamaghani, Alireza Zakari, Investigation of Biocompatibility Properties of Diamond-Like Carbon (DLC) Coating Deposited on Ti-6Al-4V By Low Voltage Electrodeposition Method, New Process in Material Engineering, 2024, 18(3), 1-16.

۱- مقدمه

مردم در سراسر جهان از صدمات ناشی از تصادفات، عفونت و بیماری رنج می‌برند؛ موضوعی که بر تقاضای کاشتنی‌ها^۲ تأکید می‌کند. در این راستا، انواع مختلفی از بیومواد برای ترمیم نقایص استخوانی توسعه یافته است و تلاش‌های مستمری برای ادغام توانایی‌های بیومواد مختلف در مهندسی بافت استخوان، عمدتاً بر اساس کاشتنی‌های استخوان‌ساز که به دلیل زیست‌سازگاری، دوام مکانیکی و توانایی مقاومت در برابر خوردگی در محیط زیستی شناخته شده‌اند، انجام شده است [۱].

تیتانیوم و آلیاژهای آن به‌خصوص آلیاژ Ti-6Al-4V موسوم به گرید ۵ که یکی از رایج‌ترین آلیاژهای تیتانیوم در ارتوپدی است، به دلیل زیست‌سازگاری مناسب، وزن مخصوص کم و مقاومت در برابر خوردگی متوسط، تاکنون به‌عنوان محبوب‌ترین کاشتنی‌ها در مهندسی بافت استخوان مورد استفاده قرار گرفته است. تیتانیوم تمایل زیادی به تشکیل خود به خود لایه بسیار نازک و پایدار اکسیدی بر سطح خود در واکنش با اکسیژن اتمسفر و محیط‌های آبی دارد. این لایه‌های اکسیدی روئین^۳ دارای ضخامتی بین ۲۰ تا ۱۰۰ آنگستروم هستند و به‌عنوان لایه محافظ با نرخ خوردگی پائین، بین توده ماده و محیط زیستی خورنده اطراف عمل می‌کنند که چنین عملکردی حاکی از زیست‌سازگاری تیتانیوم می‌باشد. با این حال، در مواجهه طولانی‌مدت با مایعات زیستی به دلیل واکنش‌های بدن میزبان مانند واکنش‌های التهابی و تولید ضایعات سایشی در لغزش نسبی، به‌عنوان مثال در مفاصل لگن و زانو، لایه روئین نمی‌تواند از تیتانیوم در مقابل خوردگی محافظت کند. از طرفی ترکیب لایه روئین می‌تواند انواع مختلفی از پاسخ‌های سلولی را ایجاد کند. برای مثال، وانادیوم حتی در حالت اکسیدی به علت رهاش یون‌های سمی وانادیوم منجر به پاسخ‌های سلولی مضر می‌شود و آلومینیوم که زیست‌سازگاری ضعیفی دارد غلظت بالایی از آن می‌تواند باعث سمیت سلول‌های عصبی شود؛ بنابراین، ویژگی سطحی ناپهینه این‌گونه کاشتنی‌ها از نظر زیست‌فعالی به‌عنوان پاشنه آشیل عمل می‌کند. در پنج دهه گذشته،

بسیاری از محققان بر توسعه مواد زیستی پیشرفته و اصلاح سطح برای تأمین نیازهای بدن انسان تمرکز کرده‌اند که می‌تواند عملکرد کاشتنی‌ها و داربست‌ها را در بدن افزایش دهد [۳-۱].

پوشش‌های مبتنی بر کربن به‌ویژه کربن بی‌شکل^۴ به دلیل ویژگی‌های شیمیایی مناسب، مقاومت در برابر خوردگی، زیست‌سازگاری، هم‌سازگاری، خواص فیزیکی و بیولوژیکی، توجه‌ها را به‌عنوان فیلم‌های چندمنظوره در کاربردهای زیست‌پزشکی و بیولوژیکی، آرایشی و بهداشتی، صنایع خودروسازی و صنعت قالب‌سازی به خود جلب کرده‌اند [۱، ۱۴-۴]. پوشش‌های کربن الماس‌گون^۵ (DLC)، گونه‌ای از کربن بی‌شکل متشکل از پیوندهای sp^3 است. این پوشش‌ها با داشتن خواصی چون زیست‌سازگاری بالا، خنثی بودن به لحاظ شیمیایی، ضریب اصطکاک کم، سختی بالا و مقاومت در برابر سایش و خوردگی بالا، می‌توانند سطح کاشتنی‌ها و بیومواد را با توجه به کاربردها بهبود بخشند و به‌طور گسترده در کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده شوند. متداول‌ترین روش‌های ایجاد فیلم DLC به روش لایه‌نشانی فیزیکی بخار^۶ (PVD)، نشانی شیمیایی بخار^۷ (CVD)، فرکانس رادیویی^۸ (RF)، لایه‌نشانی پرتو یونی^۹، لایه‌نشانی لیزر پالسی^{۱۰} (PLD)، کندوپاش^{۱۱} است. علی‌رغم این‌که روش‌های نام‌برده، دارای کیفیت و سرعت رشد بالایی هستند، اما به‌خلاف و دمای بالا، همچنین شرایط آماده‌سازی دشواری نیاز دارند. بر همین اساس روش الکترونهشت برای تشکیل پوشش‌های کربن الماس‌گون بر زیرلایه‌های فلزی مورد توجه قرار گرفته است [۲۱-۱۵]. برای لایه‌نشانی پوشش‌های DLC از حلال‌های مختلف آلی مانند متانول، اتانول، اسیداستیک و دی‌متیل فرمامید (DMF) استفاده شده است [۱۷، ۲۵-۲۲]. در مقایسه با روش‌های CVD و PVD، روش الکترونهشت برخی از مزیت‌های آشکار همچون تجهیزات ساده، درجه حرارت پائین و همچنین هزینه کم را دارا می‌باشد. با وجود تحقیقات بسیار زیاد در مورد ایجاد پوشش‌های DLC، روی پوشش‌دهی DLC به روش نهشت الکترولیتی تحقیقات محدودی انجام شده است و در این

$60 \times 20 \times 5 \text{ mm}^3$ به عنوان آند استفاده شدند. قبل از لایه نشانی، سطح زیر لایه با استفاده از کاغذ سنباده تا درجه ۵۰۰۰ پرداخت گردید و با Al_2O_3 پولیش شد. سپس در استون صنعتی به مدت ۱۵ دقیقه به روش التراسونیک تمیز شد و پس از آن با آب دیونیزه سطح آن شستشو و در نهایت با درجه خنک سشوار خشک گردید. مساحت سطح آند برای توزیع چگالی جریان همگن ۱۰ برابر بزرگ تر از کاتد در نظر گرفته شد. آند و کاتد در فاصله ۴ میلی متری از یکدیگر در سلول الکترولیز ثابت شدند. از میان گزینه‌های مختلف برای الکترولیت، از محلول استیک اسید (CH_3COOH) به دلیل داشتن پیوندهای ضروری همچون گروه متیل و هیدروکسیل که جهت تشکیل پوشش کربنی به روش الکترولیز حیاتی هستند و همچنین شکسته شدن پیوندها در پتانسیل اعمالی پایین، برای لایه‌نشانی، کربن استفاده گردید [۲۶].

میان، سهم عمده تحقیقات انجام شده بر پایه به کارگیری پتانسیل‌های بالا (حدود ۳۰۰ تا چند کیلوولت) بوده است. پژوهش‌های بسیار اندکی هم که در مورد پوشش‌دهی DLC در پتانسیل پائین انجام گرفته است، برای کاربردهای الکتریکی و اپتیکی می‌باشند [۶، ۲۳-۲۱]. لذا، در پژوهش حاضر الکترون‌هشت پوشش کربنی الماس‌گون روی زیرلایه تیتانیومی تحت پتانسیل ۱۶ ولت مورد آزمایش قرار گرفته و برای نخستین بار، خواص زیست‌سازگاری این پوشش بررسی و ارزیابی شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش با توجه به روندنمای تحقیق که در شکل (۱) آورده شده است، زیرلایه از جنس آلیاژ Ti6Al4V به عنوان کاتد در ابعاد $1/5 \times 8 \times 60$ mm³ و صفحه گرافیتی در ابعاد



شکل (۱): روندنمای تحقیق.

از انجام پوشش دهی، سطح کاتد با آب دیونیزه و الكل ۹۶٪ تمیز و سپس با ششوار خشک گردید. سپس پوشش الماس گون ایجاد شده روی زیرلایه تیتانیومی تحت آزمون های مختلف مشخصه یابی و خواص شیمیایی، الکترو شیمیایی و زیست سازگاری قرار گرفت.

در فاز اول تحقیق، آزمایش‌های الکترونهشت تحت تأثیر پارامترهای عملیاتی مختلف انجام گرفت و شرایط بهینه برای ایجاد پوشش الماس‌گون بر اساس ارزیابی ویژگی‌های ساختاری پوشش‌های حاصل تعیین شد [۲۶]. شرایط منتخب برای فرایند الکترونهشت در جدول (۱) ارائه شده است. بعد

جدول (۱): شرایط ایجاد پوشش با فرایند نهشت الکترولیتی.

پتانسیل اصلی (V)	غلظت استیک اسید در الکترولیت	زمان رسوب‌گذاری (min)	چگالی جریان کاندی (mA/cm ²)	دما (°C)	فاصله بین الکترودی (min)
۱۶	استیک اسید ۵٪ وزنی	۶۰	۱۲۵	۲۵~۲۴	۴

برای مشخصه‌یابی ساختاری پوشش کربنی ایجاد شده از دستگاه طیف‌سنج رامان Technooraan ساخت ایران مدل Ram-532-004 استفاده شد و نتایج حاصل با استفاده از نرم‌افزار Origin Pro 2022 v9.9.0.225 (SR1) تجزیه و تحلیل شدند.

مورفولوژی سطح پوشش DLC لایه‌نشانی شده بر زیرلایه تیتانیومی توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی TESCAN مدل MIRA2 ساخت جمهوری چک مورد بررسی قرار گرفت. همچنین ضخامت پوشش با گرفتن تصاویر از مقطع زیرلایه تعیین شد. قبل از اندازه‌گیری ضخامت پوشش، زیرلایه‌ها توسط مانت سرد درون قالب رزینی قرار گرفتند و در نهایت با کاغذ سنباده از درجه ۴۰۰ تا ۵۰۰۰ پرداخت شدند و سپس با سوسپانسیون آلومینا تا آیینه‌ای شدن سطح پولیش و خشک شدند. همچنین، نمونه‌های تحت آزمون خوردگی در محلول SBF نیز پس از انجام آزمون با آب مقطر شسته و خشک شدند، سپس برای مشخصه‌یابی اثرات مخرب خوردگی بر مورفولوژی سطح آماده شدند. لازم به ذکر است، تمامی نمونه‌ها برای مشخصه‌یابی FE-SEM، پوشش طلا داده شدند تا با توجه به نانومتری بودن ماهیت آن‌ها، تصاویر از کیفیت مطلوبی برخوردار باشند. تصاویر FE-SEM با استفاده از آشکارساز الکترون برگشتی (BSE)، الکترون ثانویه (SE) و In-Beam جهت مشاهده جزئیات خارق‌العاده سطح و برجسته‌سازی توپوگرافی به دست آمدند. همچنین آنالیز EDS جهت شناسایی ترکیب عنصری سطح نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه SAMx ساخت کشور فرانسه گرفته شد. آزمون آنتی‌باکتریال تعیین قطر هاله عدم رشد یا دیسک دیفیوژن^{۱۲} در این پژوهش با استفاده از باکتری‌های گرم مثبت و منفی بر اساس استانداردهای E.Coli (ATCC® 25922™) و S.Aureus (ATCC 29213) انجام شد. آزمون سمیت

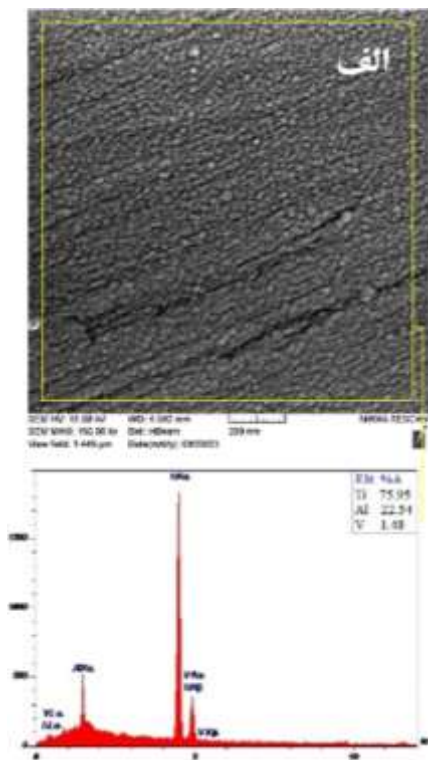
شناسی MTT یکی از روش‌های مطالعه میزان سمیت مواد بر روی سلول‌ها به صورت برون‌تنی^{۱۳} است. در این روش سلول‌ها پس از کشت در آزمایشگاه با مواد اصطلاحاً تیمار شده تا میزان سمیت آن‌ها بررسی شود. نتیجه به این صورت است که برای هر غلظت از ماده میزان زنده‌بودن سلول‌ها مشخص خواهد شد. این روش پرکاربردترین روش برای بررسی سمیت مواد و فرمولاسیون‌ها است. این سمیت می‌تواند روی رده‌های سلول‌های غیرسالم مانند سلول‌های سرطانی جهت مطالعه داروها و یا بر سلول‌های سالم جهت ایمن بودن ترکیبات مورد استفاده قرار گیرد. در آنالیز MTT بر اساس استاندارد ISO 10993-5 تجهیزات مختلف از لحاظ سمیت سلولی مورد آزمایش قرار می‌گیرند تا در صورتی که فاقد اثرات سمی باشند، استانداردها و مجوزهای لازم را کسب کرده و وارد بازار خرید و فروش شوند.

ترشوندگی سطح تیتانیم پوشش داده شده و فاقد پوشش توسط آزمون زاویه تماس آب برای هر سطح توسط دستگاه زاویه‌سنج تماس Dataphysics OCA20;WCA آلمان ارزیابی شد.

به منظور مطالعه درون‌تنی^{۱۴} و بررسی مقاومت به خوردگی پوشش DLC در مقایسه با زیرلایه تیتانیومی، آزمون‌های پلاریزاسیون پتاسیودینامیک (PDP) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد. مطالعات الکتروشیمیایی پوشش‌ها، با استفاده از سلول الکتروشیمیایی سه‌الکترودی استاندارد شامل قطعه حاوی پوشش به عنوان الکتروود کار، الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی، توسط دستگاه Princeton Applied Potentiostat/Galvanostat شرکت Research مدل VersaSTAT4 درون محلول SBF با pH ۷/۴ خریداری شده از شرکت زیست مواد پارتيكان اصفهان

شکل (۲): طیف رامان مربوط به پوشش DLC ایجاد شده.

الماس در طیف رامان یک قله در طول موج 1332 cm^{-1} دارد و گرافیت تک بلور نیز دارای قله‌ای در عدد موج 1580 cm^{-1} می‌باشد که این قله به قله G معروف است [۲۷]. قله G مربوط به ارتعاشات کششی پیوندی sp^2 است که در مورد پیوندهای زنجیری شکل $C=C$ و حلقه‌های آروماتیکی $C-C$ صادق می‌باشد. در طیف رامان گرافیت بس‌بلور و یا بی‌نظم، علاوه بر قله G، در محدوده 1369 cm^{-1} نیز قله‌ای وجود دارد که به قله D مشهور است و مربوط به عیوب ساختاری گرافیت می‌باشد؛ بنابراین حضور قله D را می‌توان به حضور عیب‌ها و بی‌نظمی نسبت داد که در اثر نوسانات پیوندهای sp^2 فقط در حلقه‌های آروماتیکی ظاهر می‌شود. از نسبت شدت قله D به قله G در طیف رامان ساختارهای کربنی، اطلاعات مفیدی از میزان نظم ساختار می‌توان به دست آورد که برای پوشش کربنی ایجاد شده در این پژوهش، I_D/I_G برابر $1/92$ می‌باشد. عکس‌برداری از سطح نمونه قبل و پس از لایه‌نشانی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) انجام پذیرفت، شکل (۳) نشان‌دهنده تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ FE-SEM است.

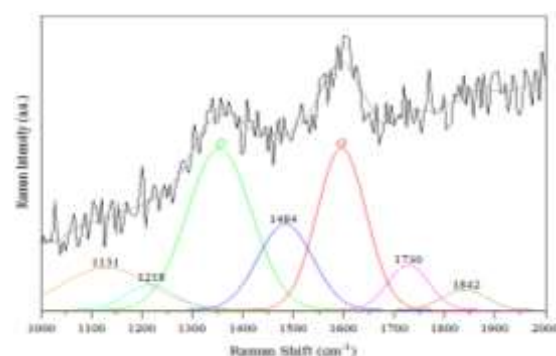


ساخت ایران صورت گرفت. بدین منظور مساحت 28 cm^2 از سطح پوشش در معرض محیط خورنده قرار گرفت. قبل از شروع آزمون، نمونه‌های تیتانیوم دارای پوشش DLC و فاقد پوشش به مدت ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت در محلول SBF در دمای 37°C درجه سانتی‌گراد در دستگاه انکوباتور آزمایشگاهی غوطه‌ور شدند. سپس، تمام آزمایش‌ها در شرایط محیط آزمایشگاه جهت بررسی اثر زمان غوطه‌وری انجام شدند. آزمون پلاریزاسیون پتاسیودینامیک (PDP) با سرعت رویش 10 mV/s بر ثانیه در محدوده بازه -2 تا $+1\text{ V}$ و ولت برحسب پتانسیل مدار باز انجام گرفت و سپس منحنی‌های پلاریزاسیون در نرم‌افزار EC-LAB رسم شدند. جریان و پتانسیل خوردگی و سایر پارامترهای الکتروشیمیایی با برازش منحنی در این نرم‌افزار به دست آمد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز در محدوده فرکانس 100 kHz تا 10 mHz میلی‌هرتز با دامنه 10 mV ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. از نرم‌افزار Zview، برای تحلیل داده‌های امپدانس و رسم نمودارهای نایکوئیست، باد و بادفاز و ارائه مدار معادل مناسب استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی اولیه

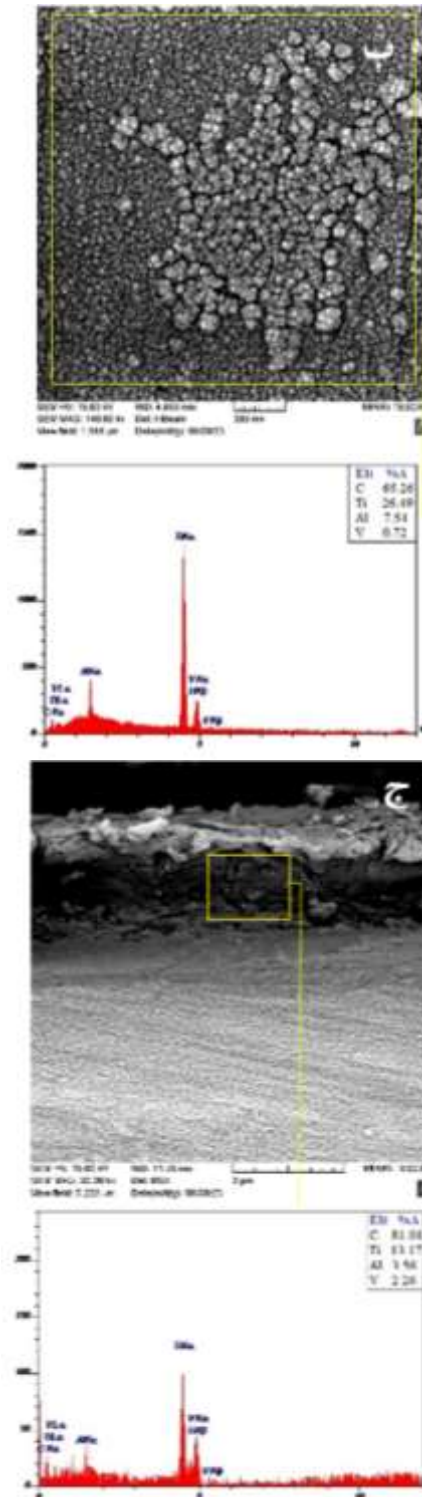
طیف‌سنجی رامان بهترین روش تشخیص پوشش‌های DLC است و در بسیاری از مقالات این روش به کار برده شده‌است، در این گزارش نیز از طیف‌سنجی رامان جهت تشخیص ماهیت شیمیایی پوشش کربنی لایه‌نشانی شده استفاده شد. شکل (۲) طیف رامان نمونه پوشش داده شده را نشان می‌دهد.



در شرایط پتانسیل اعمالی ۱۶۷، ۵٪ غلظت استیک اسید، با فاصله بین الکترودی ۴ میلی‌متر، در زمان پوشش دهی ۶۰ دقیقه و دمای محیط ($24 \sim 25^{\circ}\text{C}$) بر زیرلایه تیتانیومی در مقایسه با زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش توسط آزمون‌های آنتی‌باکتریال، MTT که آزمون برون‌تنی به حساب می‌آید، زاویه تماس (ترشوندگی) و خوردگی با محلول SBF که آزمون برون‌تنی است، خواهیم پرداخت.

۱-۲-۳- آزمون آنتی‌باکتریال

آزمون آنتی‌باکتریال تعیین قطر هاله عدم رشد یا دیسک دیفیوژن^{۱۵} روشی برای سنجش اثرات ضد باکتری فرمولاسیون‌ها و از مهم‌ترین و پرکاربردترین آزمون‌های حوزه میکروبیولوژی است. در این روش باکتری‌ها را در یک ظرف کشت داده و سپس دیسک‌های آزمون را به ظرف منتقل می‌کنند. سپس، بعد از یک روز ناحیه‌ای که باکتری‌ها رشد نکرده را محاسبه می‌کنند. در نتیجه هرچه هاله بزرگ‌تر باشد، اثر ضد باکتریایی قوی‌تر است. اهمیت آنالیز تعیین قطر هاله عدم رشد یا دیسک دیفیوژن امروزه به دلیل افزایش مقاومت دارویی باکتری‌ها بسیار بیشتر شده‌است. در این پژوهش، ابتدا نمونه‌ها با استفاده از پرتو فرابنفش استریل شدند. سپس در محیط کشت مولر هینتون آگار^{۱۶} از باکتری تازه کشت داده شده (با کدورت OD برابر با ۰/۱ در سرم فیزیولوژی استریل) با سواب^{۱۷} استریل به صورت انبوه کشت داده شد. سپس نمونه‌ها به همراه یک دیسک آنتی‌بیوتیک آمپی‌سیلین (با غلظت ۵۰ میکروگرم در دیسک) به عنوان کنترل مثبت، با فاصله‌های مناسب در محیط آگار قرار داده شدند و به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوبه شدند. سپس قطر هاله عدم رشد آن‌ها همان‌طور که در شکل (۴) نشان داده شده است، توسط خط‌کش اندازه‌گیری و در جدول (۳) گزارش شدند. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، قطر هاله عدم رشد باکتری‌های گرم مثبت و منفی (E.Coli و S.Aureus) کشت داده شده بر زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC، برابر با صفر می‌باشد. این بدان معنا است که زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC ایجادشده، دارای خواص ضد باکتریایی نمی‌باشند. برای ایجاد این خواص

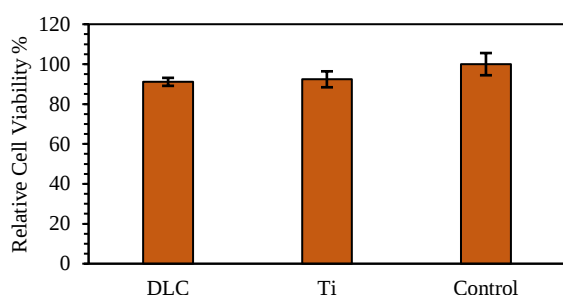
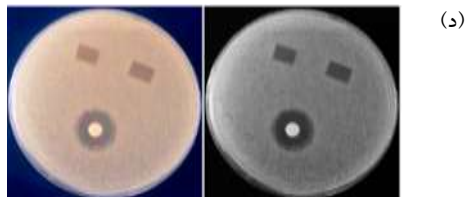
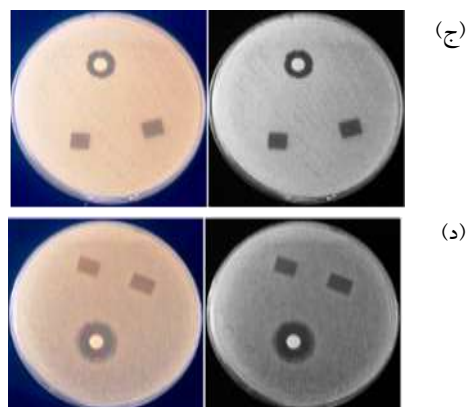
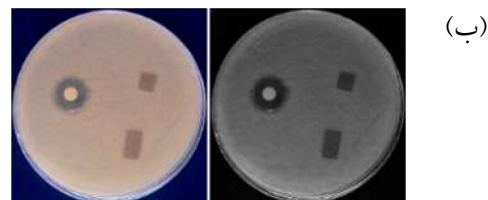
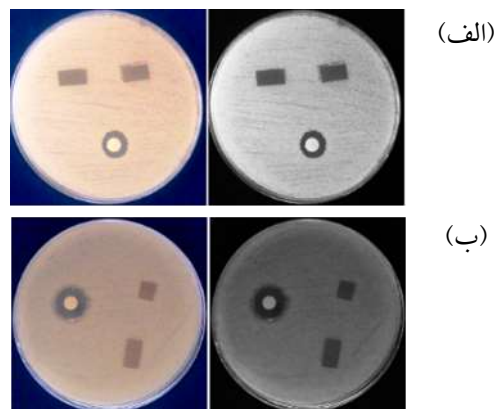


شکل (۳): تصاویر FE-SEM: الف) مورفولوژی سطح تیتانیوم فاقد پوشش، ب) مورفولوژی سطح پوشش DLC و ج) تصویر مقطع پوشش DLC به ضخامت $1.17 \pm 0.17 \mu\text{m}$.

۲-۳- بررسی خواص زیست‌سازگاری

در این بخش با توجه به موضوع پژوهش، به بررسی خواص زیست‌سازگاری پوشش DLC ایجادشده به روش الکترولیز

می‌توان از آرایش عناصری همچون مس و نقره بهره برد [۱].



شکل (۵): نتیجه آنالیز MTT برای زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC.

۳-۲-۳- آزمون زاویه تماس (ترشوندگی)

ترشوندگی سطح پوشش DLC و زیرلایه تیتانیومی با آزمون زاویه تماس آب سنجیده شد، نتایج آن در شکل (۶) آورده شده است. پوشش DLC با زاویه تماس $70.4 \pm 2.6^\circ$ آبگریزتر از زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش با زاویه تماس $107.1 \pm 6.2^\circ$ می باشد. چنین افزایشی در زاویه تماس، حاکی از آینده پوشش DLC ایجادشده به روش الکترولیز ولتاژ پایین برای رهایش دارو در پوشش دهی بیومتریال ها است. پوشش آبگریز مانع نفوذ آب و رطوبت به درون سطح مورد استفاده می شود. در نتیجه، داروها و محصولات شیمیایی گنجانده شده در داخل پوشش حفظ و موجب عملکرد صحیح دارو می شوند.

شکل (۴): قطر هاله عدم رشد: الف) S. Aureus (ATCC 29213 بر تیتانیم، ب) E. Coli (ATCC® 25922™) بر تیتانیم، ج) S. Aureus (ATCC 29213) بر DLC و د) E. Coli (ATCC® 25922™) بر DLC.

جدول (۲): قطر هاله عدم رشد به میلی متر.

S. Aureus (ATCC 29213)	E. Coli (ATCC® 25922™)	نمونه
+	+	DLC
+	+	Ti6Al4V
۱۵	۲۰	AMPICILIN

۳-۲-۲- ارزیابی زنده‌مانی سلولی (MTT)

ارزیابی تکثیر و سمیت سلولی بر زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش و زیرلایه تیتانیومی حاوی پوشش DLC انجام شد. در این ارزیابی سلول‌های MG-63 به مدت ۷۲ ساعت در مجاورت نانو ساختار پوشش DLC و زیرلایه قرار داده شدند و سپس

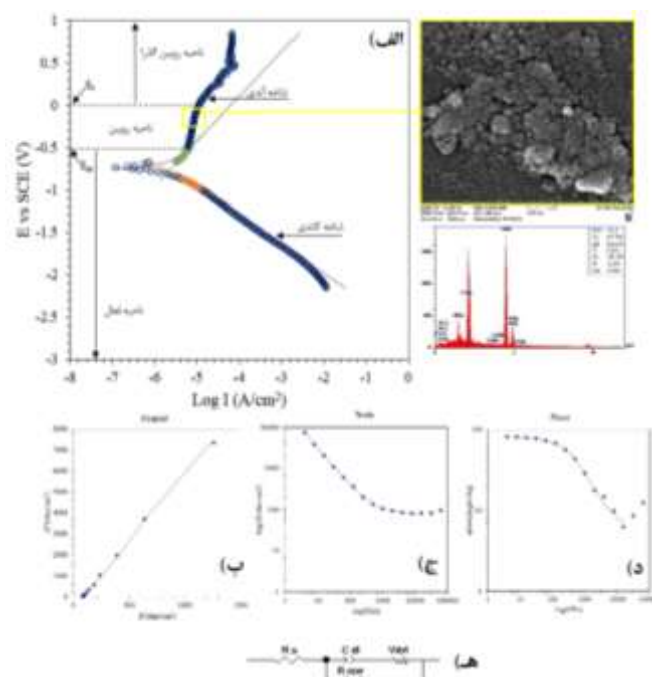
شده بدن (SBF)

در این پژوهش به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کار گرفته شد. آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (PDP) با سرعت روبش ۱۰ میلی‌ولت بر ثانیه، در محدوده بازه ۲- تا ۱+ ولت بر حسب پتانسیل مدار باز انجام گرفتند و سپس در نرم‌افزار EC-LAB رسم شدند. جریان و پتانسیل خوردگی و سایر پارامترهای الکتروشیمیایی با برازش منحنی در این نرم‌افزار به دست آمد. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در محدوده فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه ۱۰ میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد. از نرم‌افزار Zview، برای تحلیل داده‌های امپدانس و رسم نمودارهای نایکوئیست^{۱۸}، باد^{۱۹}، بادفاز^{۲۰} و ارائه مدار معادل مناسب استفاده شد.

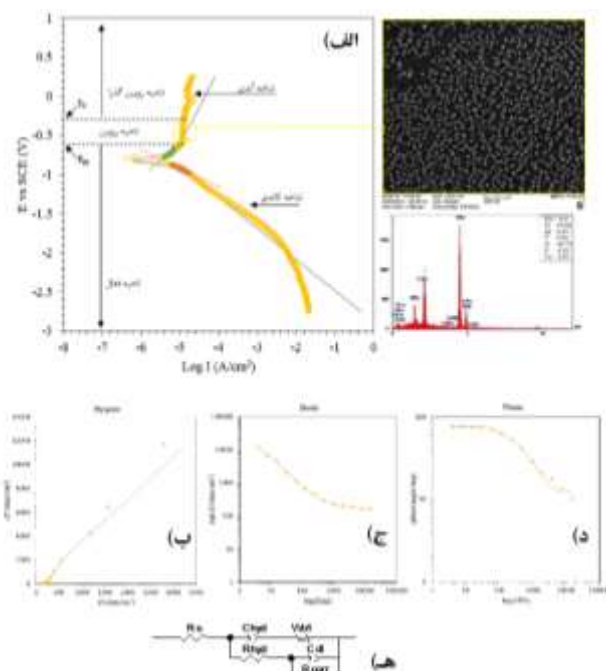


شکل (۶): تصاویر زاویه تماس: الف) زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش و ب) زیرلایه تیتانیومی دارای پوشش DLC.

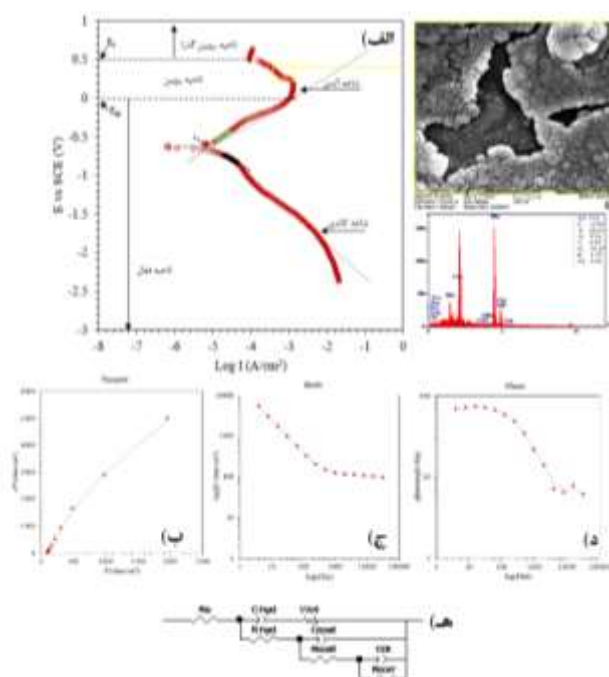
۳-۲-۴- آزمون خوردگی با محلول شبیه‌سازی



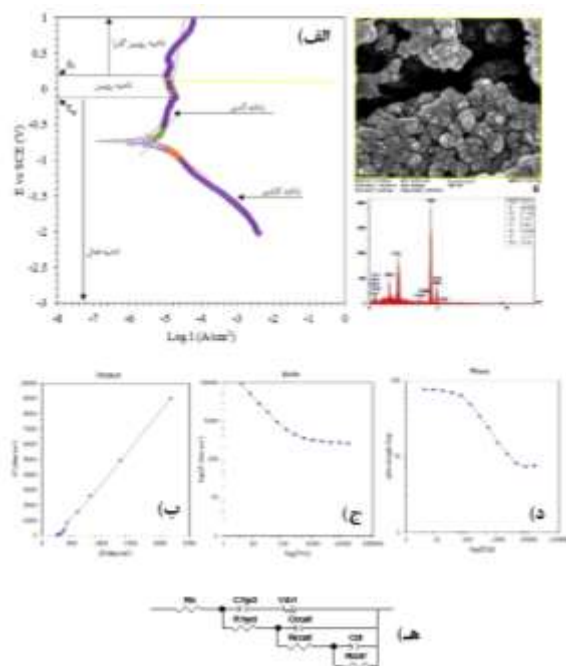
شکل (۷): نمودارهای خوردگی تیتانیوم غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۱ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه روئین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



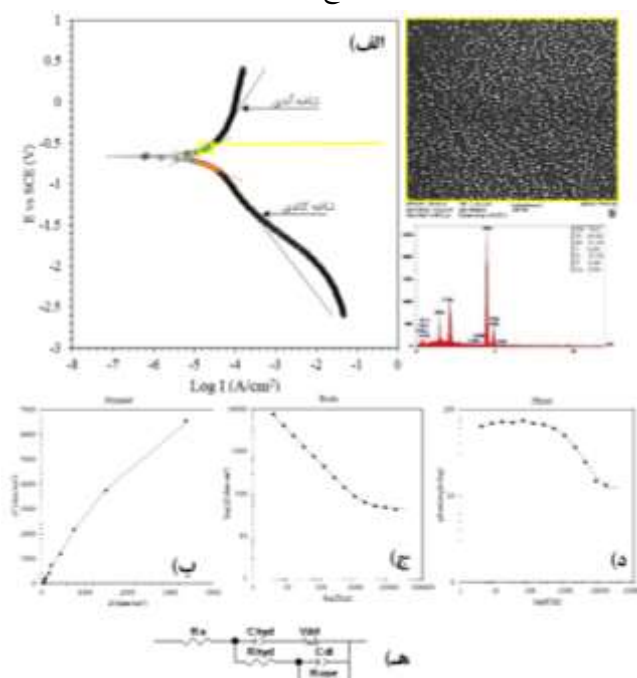
شکل (۸): نمودارهای خوردگی پوشش DLC غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۱ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



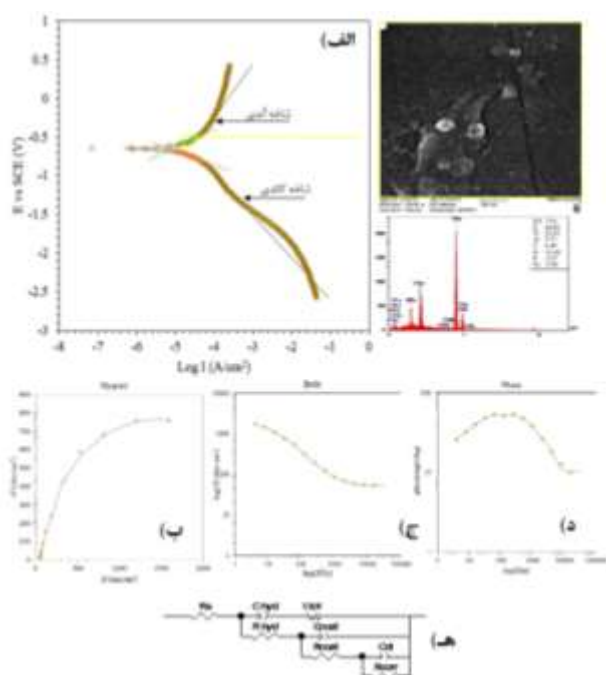
شکل (۹): نمودارهای خوردگی تیتانیوم غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۲۴ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



شکل (۱۰): نمودارهای خوردگی پوشش DLC غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۲۴ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



شکل (۱۱): نمودارهای خوردگی تیتانیوم غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۱۶۸ ساعت: الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، ب) نمودار نایکوئیست، ج) نمودار باد، د) نمودار بادفاز و ه) مدار معادل پیشنهادی.



شکل (۱۲): نمودارهای خوردگی پوشش DLC غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان ۱۶۸ ساعت: (الف) منحنی پلاریزاسیون به همراه تصویر (ب) FE-SEM ماهیت لایه رویین و EDS آن، (ب) نمودار نایکوئیست، (ج) نمودار باداف و (د) مدار معادل پیشنهادی.

معادلاتی که در ادامه توضیح داده خواهد شد، در جدول (۳) گزارش شده است.

جدول (۳): نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش DLC و زیرلایه تیتانیومی فاقد پوشش در زمان‌های مختلف.

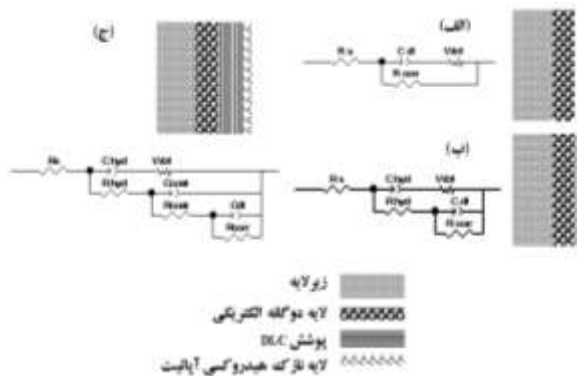
P	R_p ($k\Omega cm^2$)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV/SCE)	OCP (mV)	کد نمونه
-	48.81	222.1	398.2	1.268	-804.328	-102.44	Ti-1h
-	18.17	260.0	373.8	3.674	-753.404	-185.86	Ti-24h
-	6.47	135.8	161.7	4.965	-678.105	-594.09	Ti-168h
10.69	7.94	194.6	336.5	6.750	-733.085	-148.14	DLC-1h
1.70	16.53	254.7	453.2	4.291	-656.381	-367.44	DLC-24h
1.84	5.83	109.3	93.2	3.751	-642.639	-545.63	DLC-168h

مقاومت خوردگی با استفاده از شیب آندی و کاتدی و قرار دادن در معادله (۱) مشهور به استرن-گیری^{۲۲} قابل محاسبه است.

$$R_p(\%) = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 I_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

که در این معادله β_a و β_c به ترتیب شیب‌های تافلی آندی و کاتدی هستند. بر اساس این تقریب فرض می‌شود که جریان پلاریزه با تغییر پتانسیل به صورت خطی (و نه لگاریتمی) تغییر می‌نماید. در حالت کلی این فرض صحیح نمی‌باشد، اما با فاصله ۱۰ الی ۲۰ میلی‌ولتی از پتانسیل خوردگی تقریب خوبی

در ساختار نمودار تافل، وقتی سرعت انتقال الکترون به اجزای فعال الکتروشیمیایی موجود در الکترولیت کنترل‌کننده سرعت واکنش خوردگی باشد، کنترل نمودار تافل از نوع اکتیواسیون است. درحالی‌که وقتی سرعت نفوذ اجزای فعال الکتروشیمیایی در محلول کنترل‌کننده سرعت واکنش خوردگی باشد، در نمودار تافل کنترل از نوع نفوذی خواهد بود (نفوذ توسط اجزای فعال الکتروشیمیایی الکترولیت به سطح الکتروود اتفاق می‌افتد). با توجه به شکل نمودار پلاریزاسیون‌های به‌دست‌آمده زیرلایه تیتانیومی و پوشش DLC ایجادشده در پتانسیل اعمالی ۱۶ ولت که در زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت به‌دست آمده است؛ کنترل انتقال بار از نوع نفوذی است. همچنین، شیب نمودار نایکوئیست نشان‌دهنده نفوذ واربروگک^{۲۱} می‌باشد که این ادعا را تأیید می‌کند. با توجه به ثابت‌های زمانی نمودار باد و باداف و همچنین تصاویر FE-SEM لایه تشکیل‌شده بر پوشش DLC و زیرلایه تیتانیومی که در بخش پلاریزاسیون‌ها با عنوان لایه رویین مشخص شده‌اند، به نظر می‌رسد ماهیتی از جنس هیدروکسی آپاتیت دارا می‌باشند. اطلاعات به‌دست‌آمده از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با توجه به توضیحات و



شکل (۱۳): طرح‌واره سطح نمونه غوطه‌ور در محلول: الف) تیتانیم فاقد پوشش در مدت زمان ۱ ساعت، ب) تیتانیم فاقد پوشش در مدت زمان ۲۴ و ۱۶۸ ساعت و ج) زیرلایه تیتانیمی دارای پوشش DLC در مدت زمان ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت.

در شکل فوق R_s ، R_{ct} ، R_{hyd} ، C_{dl} ، R_{corr} ، W_o1 ، C_{hyd} ، R_{coat} و C_{coat} به ترتیب مقاومت الکترولیت، ظرفیت خازنی لایه دوگانه، مقاومت خوردگی لایه دوگانه، عنصر نفوذ باز واریورگ، ظرفیت خازنی لایه نازک روین (هیدروکسی آپاتیت)، مقاومت خوردگی لایه نازک روین (هیدروکسی آپاتیت)، ظرفیت خازنی پوشش و مقاومت خوردگی پوشش می‌باشند؛ که با توجه به تصاویر FE-SEM، نمودارهای به‌دست آمده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون پلاریزاسیون، شماتیک سطح نمونه‌های غوطه‌ور در محلول SBF در مدت زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت ارائه شده است. وقتی که الکتروود کار در معرض الکترولیت قرار گیرد، اتم‌های فلزی، شبکه فلز خود را به‌صورت کاتیون ترک می‌کنند و تجمعی از الکترون در سطح فلز ایجاد می‌شود. سپس مولکول‌های آب موجود در الکترولیت کاتیون‌های خارج شده از فلز را محاصره و آن‌ها را هیدراته می‌کنند. این کاتیون‌های هیدراته شده می‌توانند در الکترولیت آزادانه به هر جهت که بخواهند حرکت کنند. الکترون‌هایی که در سطح فلز تجمع کرده‌اند باعث جذب تعدادی از کاتیون‌های مثبت می‌شوند و لذا، تعدادی از کاتیون‌های مثبت به‌جای نفوذ به داخل حجم الکترولیت در سطح فلز تجمع می‌کنند. لایه آبی که در اطراف کاتیون‌ها وجود دارد مانع تماس مستقیم تعداد بیشتری از کاتیون‌های موجود در سطح با الکترون‌های سطح می‌شوند و در نتیجه لایه‌ای از الکترولیت

است. با استفاده از این تقریب می‌توان سرعت خوردگی را پیش‌بینی کرد.

تخلخل پوشش‌ها عامل مهمی برای تعیین توانایی محافظت در برابر خوردگی مواد است. نرخ خوردگی با مقاومت پلاریزاسیون نسبت معکوس دارد، درحالی‌که نرخ خوردگی مستقیماً با تخلخل مرتبط است. تخلخل پوشش‌های تهیه‌شده از رابطه (۲) تعیین شد:

$$P = \frac{R_p^0}{R_p} \times 10^{-(|\Delta E_{corr}|/\beta_a)} \quad (2)$$

همچنین درصد بازدارندگی^{۳۳} پوشش DLC در مدت زمان ۱۶۸ ساعت طبق معادله‌ی (۳) برابر با ۲۴/۴۰ درصد می‌باشد:

$$PE(\%) = \frac{I_{corr(Ti6Al4V)} - I_{corr(DLC)}}{I_{corr(Ti6Al4V)}} \times 100 \quad (3)$$

با توجه به اطلاعات به‌دست آمده از جدول ۴، با گذشت زمان E_{corr} در هر دو حالت تیتانیم پوشش‌دار و فاقد پوشش مثبت‌تر می‌گردد که به‌عنوان نیروی محرکه واکنش‌های شیمیایی بر مبنای اصول ترمودینامیکی مورد مطالعه قرار می‌گیرد؛ درحالی‌که I_{corr} تیتانیم فاقد پوشش با گذشت زمان افزایش می‌یابد ولی در تیتانیم دارای پوشش DLC برعکس است و با گذشت زمان غوطه‌وری I_{corr} کاهش می‌یابد که چگالی جریان به‌عنوان معیاری است از سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی و با توجه به سینتیک مورد بحث قرار می‌گیرد. به عبارت دیگر هرچه چگالی جریان خوردگی کاهش یابد، سرعت خوردگی نیز کاهش می‌یابد و به معنی این است که سیستم تمایل سینتیکی کم‌تری به خوردگی دارد. همچنین، با توجه به تغییرات پتانسیل مدار باز لازم به ذکر است که محلول SBF یک الکترولیت اکسیدکننده می‌باشد؛ لذا قدرت اکسیدکنندگی محلول در انتخاب مواد مصرفی جهت تحقیقات درون‌تنی، نکته‌ای حائز اهمیت است. در شکل‌های ۶ تا ۱۱ مدارهای معادل پیشنهادی که به کمک ثابت زمانی‌های به‌دست آمده توسط نمودار باد و بادفاز مشخص شده‌اند، در شکل طرح‌واره سطح آن‌ها نمایش داده شده است.

که در تماس با سطح فلز قرار دارد شامل مولکول‌های آب، کاتیون‌های فلزی و کاتیون‌های موجود در الکترولیت است که این لایه از نظر ترکیب شیمیایی با حجم الکترولیت تفاوت دارد. به مجموعه الکترون‌های موجود در سطح فلز و لایه الکترولیتی که شامل موارد فوق است، لایه دوگانه الکتریکی گفته می‌شود. همان‌طور که در قسمت (الف) شکل (۱۳) نشان داده شده است، پس از ۱ ساعت غوطه‌وری تیتانیم فاقد پوشش در محلول SBF در فصل مشترک فلز-الکترولیت، لایه دوگانه الکتریکی تشکیل می‌شود. این لایه مطابق شکل (۷) که در آن تصویر FE-SEM و آنالیز EDS با توجه به نمودار پلاریزاسیون گزارش شده است حاوی اکسید تیتانیم می‌باشد؛ اما با گذشت ۲۴ ساعت از زمان غوطه‌وری مطابق شماتیک آورده شده در قسمت (ب) شکل (۱۳)، لایه‌ای مضاعف نسبت به لایه دوگانه الکتریکی حاوی اکسید تیتانیم تشکیل می‌شود که با توجه به سهولت روین شدن مجدد پس از ناحیه روین‌گذرا نمودار پلاریزاسیون آورده شده به همراه تصویر FE-SEM و آنالیز EDS آن در شکل (۹)، این لایه ماهیتی از جنس هیدروکسی آپاتیت دارد. برای غوطه‌وری تیتانیم در مدت‌زمان ۱۶۸ ساعت نیز، توضیحات فوق صادق است. لذا، تنها تفاوت در فشردگی و کوچک‌تر شدن دانه‌های تشکیل‌دهنده لایه دوگانه می‌باشد که در تصویر FE-SEM شکل (۱۱) قابل‌مشاهده است. برای تیتانیم دارای پوشش DLC همان‌طور که در شماتیک قسمت (ج) شکل (۱۳) مشخص است از ابتدای زمان غوطه‌وری، لایه نازک از جنس هیدروکسی آپاتیت روی پوشش DLC تشکیل می‌شود. این ساختار در تصویر FE-SEM شکل (۱۰) کاملاً مشخص است. با توجه به جدول (۳) که در آن تخلخل پوشش DLC در مدت‌زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت گزارش شده است؛ با کاهش تخلخل از ۱۰/۶۹ به ۱/۷۰ و ۱/۸۴ که به ترتیب مربوط به زمان‌های ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت می‌باشند، می‌توان به یکدست شدن و همگنی لایه هیدروکسی آپاتیت با گذشت زمان پی برد. این لایه نازک علاوه بر ایجاد پیوند با سیستم موجود زنده همچون استخوان‌سازی، نقش یک بازدارنده را در مقابل خوردگی سطح برای پوشش DLC

بازی می‌کند. لذا، با توجه به نتایج به‌دست‌آمده و مدل پیشنهادی پوشش DLC ایجادشده بر زیرلایه تیتانیمی، نویدبخش شرایطی برای ایجاد پوشش DLC زیست‌سازگار با شرایط درون‌تنی است. در آخر شایان‌ذکر است، رفتار دوگانه الکتریکی مانند رفتار یک خازن در مدار الکتریکی است. ظرفیت این لایه بستگی به نوع فلز و ترکیب شیمیایی الکترولیت دارد. از طرفی فلز برای مصرف شدن الکترون‌های خود توسط اجزای فعال الکتروشیمیایی از خود مقاومت نشان می‌دهد، در نتیجه می‌توان گفت که لایه دوگانه الکتریکی هم خواص خازنی و هم مقاومتی از خود نشان می‌دهد. این رفتار را می‌توان به شکل یک مدار الکتریکی شامل خازن و مقاومت موازی نشان داد که برای مدل‌های پیشنهادی فصل مشترک فلز-الکترولیت در شکل (۱۳)، مدارهای معادل الکتریکی آن‌ها نیز گزارش شده است.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش با هدف ایجاد پوشش کربن الماس‌گون (DLC) روی تیتانیم به روش الکترون‌هشت ولتاژ پایین و بررسی خواص زیست‌سازگاری آن انجام شد. پوشش DLC در پتانسیل اعمالی ۱۶۷، غلظت استیک اسید ۵٪ وزنی، فاصله بین‌الکترودی ۴ میلی‌متر، زمان ۶۰ دقیقه و دمای محیط (°C) ۲۵- ایجاد شد و از مشخصه‌یابی و بررسی خواص زیست‌سازگاری پوشش مذکور نتایج ذیل به دست آمد:

به کمک طیف‌سنجی رامان مقدار I_D/I_G برابر ۱/۹۲ شناسایی شد. در طی آنالیز FE-SEM مشخص گردید که موفولوژی سطح پوشش نانومتری از همگنی خوبی با ضخامت $17/1 \pm 74/1$ برخوردار است. در بررسی خواص زیست‌سازگاری توسط آزمون‌های آنتی‌باکتریال و MTT مشخص شد که پوشش صفر درصد خاصیت باکتری‌کشی دارد، اما از درصد زنده‌مانی سلولی $0.3 \pm 91/12$ برخوردار است که نشان‌دهنده عدم سمیت و زیست‌سازگاری خوب پوشش کربن الماس‌گون می‌باشد. پوشش DLC با زاویه تماس $6/2 \pm 70/7$ آب‌گریز می‌باشد که حاکی از ظرفیت بالقوه‌ی پوشش DLC ایجادشده به روش الکترولیز ولتاژ پایین برای رهایش دارو در پوشش‌دهی بیومتریال‌ها است.

- [5] M. Mozafari, E. Salahinejad, S. Sharifi-Asl, D. Macdonald, D. Vashae & L. Tayebi, "Innovative surface modification of orthopaedic implants with positive effects on wettability and in vitro anti-corrosion performance," *Surface Engineering*, vol. 30, no. 9, pp. 688-692, 2014.
- [6] M.-Y. Tsai & et al., "Surface properties of copper-incorporated diamond-like carbon films deposited by hybrid magnetron sputtering," *Ceramics International*, vol. 39, no. 7, pp. 8335-8340, 2013.
- [7] R. Bayón, A. Igartua, J. González & U. R. De Gopegui, "Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys," *Tribology International*, vol. 88, pp. 115-125, 2015.
- [8] Y. Leng & et al., "Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1-3, pp. 295-300, 2002.
- [9] J. Chen & et al., "Blood compatibility and sp³/sp² contents of diamond-like carbon (DLC) synthesized by plasma immersion ion implantation-deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1-3, pp. 289-294, 2002.
- [10] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art," *Diamond and Related Materials*, vol. 8, no. 2-5, pp. 428-434, 1999.
- [11] H. Fukui, J. Okida, N. Omori, H. Moriguchi & K. Tsuda, "Cutting performance of DLC coated tools in dry machining aluminum alloys," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, no. 1, pp. 70-76, 2004.
- [12] K. Bewilogua & D. Hofmann, "History of diamond-like carbon films—From first experiments to worldwide applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 242, pp. 214-225, 2014.
- [13] D. K. Rajak, A. Kumar, A. Behera & P. L. Menezes, "Diamond-like carbon (DLC) coatings: classification, properties, and applications," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 10, p. 4445, 2021.
- [14] ا. اسحاقی، ف. مجیری، ا. کرمی، و ا. ابراهیم‌زاده، "اثر اعمال نانو فیلم کربن شبه الماسی بر بازدهی سلول‌های خورشیدی سیلیکونی"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۹، شماره ۲، ص ۱۵-۹، ۱۳۹۴.
- [15] G. Dearnaley & J. H. Arps, "Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 7, pp. 2518-2524, 2005.

آزمون خوردگی با محلول SBF که آنالیزی درون‌تنی است، نشان داد درصد بازدارندگی از خوردگی پوشش ایجادشده پس از مدت ۱ هفته غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد برابر ۲۴/۴۰ می‌باشد. با توجه به آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی چگالی جریان خوردگی نسبت به زمان غوطه‌وری در مدت ۱، ۲۴ و ۱۶۸ ساعت کاهش یافت و به معنی این است که سیستم تمایل کم‌تری به خوردگی دارد. DLC ایجادشده در مقایسه با تیتانیوم فاقد پوشش که دارای چگالی جریانی صعودی با گذشت زمان است، می‌تواند از زیرلایه در محیط اکسیدکننده درون‌تنی SBF محافظت کند. در آخر با توجه به کاهش تخلخل از ۱۰/۶۹ به ۱/۸۴ که به ترتیب به زمان‌های ۱ و ۱۶۸ ساعت تعلق دارند، لایه روئین که حدس زده می‌شود از جنس هیدروکسی آپاتیت بوده باشد، از ساعت اولیه غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن بر پوشش DLC ایجاد می‌شود و به‌مرور زمان به همگنی قابل قبولی می‌رسد.

۵- مراجع

- [1] P. B. Milan et al., "Copper-enriched diamond-like carbon coatings promote regeneration at the bone-implant interface," *Heliyon*, vol. 6, no. 4, 2020.
- [2] I. V. Branzoi, M. Iordoc, F. Branzoi, G. Rumbu, and V. Marinescu, "Synthesis and characterization of high-voltage electrodeposited diamond-like carbon protective coating on TiAlV biomedical substrates," *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, no. 8, pp. 1193-1197, 2012.
- [۳] ف. غروی و ع. افشار، "ارزیابی رفتار خوردگی تیتانیوم خالص تجارتي در محیط‌های شبیه‌سازی شده بدن با استفاده از تکنیک الکتروشیمیایی امپدانس (EIS)"، *فرآیندهای نوین در مهندسی مواد*، دوره ۲، شماره ۲، ص ۴۳-۵۰، ۱۳۸۷.
- [4] T. Das, D. Ghosh, T. Bhattacharyya & T. Maiti, "Biocompatibility of diamond-like nanocomposite thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 18, pp. 493-500, 2007.

[25] W. He, R. Yu, H. Wang & H. Yan, "Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes," Carbon, vol. 43, no. 9, pp. 2000-2006, 2005.

[۲۶] پ. حبیب‌زاده اصل ممقانی، "بررسی خواص تریبولوژی و زیست‌سازگاری پوشش کربنی الماس‌گون (DLC) ایجاد شده روی تیتانیوم به روش الکترولیز ولتاژ پائین"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۴۰۲.

[27] T. Falcade & et al., "Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance," Applied Surface Science, vol. 263, pp. 18-24, 2012.

[28] S. Ramasamy & et al., "Magnetic hydroxyapatite nanomaterial-cyclodextrin tethered polymer hybrids as anticancer drug carriers," Materials Advances, vol. 2, no. 10, pp. 3315-3327, 2021.

۶- پی‌نوشت

- [1] Electrolytic Deposition (Electrodeposition)
- [2] Implants
- [3] Passive
- [4] Amorphous
- [5] Diamond-Like-Carbon
- [6] Physical Vapor Deposition
- [7] Chemical Vapor Deposition
- [8] Radio Frequency
- [9] Ion Beam Deposition
- [10] Pulsed Laser Deposition
- [11] Sputtering
- [12] Disk Diffusion
- [13] In vitro
- [14] In vivo
- [15] Disk Diffusion
- [16] Mueller-Hinton Agar (MHA)
- [17] Swab
- [18] Nyquist
- [19] Bode
- [20] Bode Phase
- [21] Warburg
- [22] Stern-Geary
- [23] Protection Efficiency

[16] K. Sreejith, J. Nuwad & C. Pillai, "Low voltage electrodeposition of diamond like carbon (DLC)," Applied Surface Science, vol. 252, no. 2, pp. 296-302, 2005.

[17] Y. Namba, "Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution," Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 10, no. 5, pp. 3368-3370, 1992.

[18] Y.-g. Zhang & et al., "Electrodeposition and microstructure of Ni and B co-doped diamond-like carbon (Ni/B-DLC) films," Surface and Coatings Technology, vol. 405, p. 126713, 2021.

[19] N. Basman, R. Uzun, E. Gocer, E. Bacaksiz & U. Kolemen, "Electrodeposition of Si-DLC nanocomposite film and its electronic application," Microsystem Technologies, vol. 24, pp. 2287-2294, 2018.

[20] R. A. Ismail, A. M. Mousa & M. A. Hassan, "Critical methanol to ethanol volume ratio effect on the electrodeposition of DLC films," Optik, vol. 179, pp. 29-36, 2019.

[21] Q. B. Zhu, B. K. Xiang, Y. Yang, Z. S. Meng, S. J. Wang & D. W. Zuo, "Research on Synthesis of Diamond-like Carbon (DLC) Films with Assistance of Copper Ions by Electrodeposition Technique at Low Voltage," Advanced Materials Research, vol. 1053, pp. 351-356, 2014.

[22] R. Roy, B. Deb, B. Bhattacharjee & A. Pal, "Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route," Thin Solid Films, vol. 422, no. 1-2, pp. 92-97, 2002.

[23] H. Hassannejad, F. Bogani, M. Boniardi, A. Casaroli, C. Mele & B. Bozzini, "Electrodeposition of DLC films on carbon steel from acetic acid solutions," Transactions of the IMF, vol. 92, no. 4, pp. 183-188, 2014.

[24] H. Wang & et al., "Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution," Applied Physics Letters, vol. 69, no. 8, pp. 1074-1076, 1996.