Archive of SID

ایجاد پوشش سرامیکی اکسی نیترید تیتانیوم بر روی فلزات جهت کاربرد در پزشکی

حسین آقاجانی[۱]، عاطفه بدر[۲*]

[۱] دانشیار گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مکانیک، دانشگاه تبریز
[۲] کارشناس ارشد مهندس مواد دانشگاه تبریز

مهندس عاطفه بدر، نویسنده‌ی مسئول مقاله، دانشگاه تبریز

* atefehbadr115@gmail.com

چکیده: بیو مواد، ماده ایست که به منظور بهبود، درمان، التیام و یا جایگزینی بافت موجودات زنده به کار می‌رود. امروزه از تیتانیوم هم در کنار فلزاتی همانند فولاد زنگ نزن و آلیاژ ویتالیم (کبالت-کروم-مولیبدن) به جهت سبکی، خواص مکانیکی، شیمیایی خوب و مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری مناسب در کاربردهای پزشکی استفاده می‌شود. اگرچه تیتانیوم و آلیاژهای آن به طور گسترده‌ای برای ساخت ایمپلنت‌های در تماس با خون و وسایل پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند، ممکن است واکنش‌های نامطلوب متعددی از جمله ترومبوز، التهاب و فیبروز داشته باشند. به منظور از بین بردن این اثرات و بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی، بیو مکانیکی و زیستی، می‌توان از پوشش‌های سرامیکی بر روی سطح قطعات فلزی استفاده کرد. ایجاد لایه سطحی اکسید تیتانیوم موجب بهبود زیست سازگاری شده و خوردگی سطح فلز را جهت جلوگیری از انواع مشکلات زیستی کاهش می‌دهند. از جمله موارد دیگری که حائز اهمیت است، بهبود خواص شیمیایی سطح است که به این منظور می‌توان از روش‌های ایجاد نیترید تیتانیوم استفاده کرد. استفاده از روش‌های نیتروژن دهی برای تقویت پایداری زیستی، مقاومت به خوردگی و سایش، اصلاح شیمیایی و توپوگرافی سطح مناسب است. به رغم این‌که اکسید تیتانیوم سازگاری بیولوژیکی کاشتنی‌های تیتانیومی را افزایش می‌دهد، اما جهت بهبود خواص شیمیایی سطح، بهتر است از نیترید تیتانیوم هم استفاده شود. بنابراین با ایجاد یک لایه کامپوزیتی اکسی نیترید تیتانیوم ($Ti+TiN+Ti_2N+TiO_2$) و یا پوشش TiOxNy بر سطح می‌توان این مشکل را حل کرد .برای ایجاد این لایه‌های سطحی روش‌های مختلفی وجود دارد که روش ایجاد پلاسما با تخلیه نورانی به دلیل مزایایی که نسبت سایر روش‌ها دارد، می‌تواند برای این منظور به کار رود. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به زمان فرایند کمتر، مصرف کمتر انرژی، ایجاد لایه نفوذی یکنواخت (قابلیت ایجاد پوشش بر روی سطوح پیچیده) و قابلیت کنترل ضخامت لایه سطحی، ساختار و ترکیب فازی اشاره کرد.

کلمات کلیدی: بیو مواد؛ زیست سازگاری؛ پوشش سرامیکی؛ اکسی نیترید تیتانیوم؛ پلاسما.

۱- مقدمه

ماده زیستی به ماده‌ای با منشا مصنوعی یا طبیعی گفته می‌شود که به منظور بهبود، درمان، التیام و یا جایگزینی بافت موجودات زنده به کار می‌رود. از انواع کاشتنی‌هایی که از مواد زیستی ساخته شده‌اند، می‌توان به نخ‌های بخیه، عضلات از بین رفته، استخوان و ... اشاره کرد. مواد مختلفی برای کاربردهای پزشکی در یک بازار بزرگ جهانی، در حجم و تنوع زیاد وجود دارد. بسته به نوع کاربرد، مواد مختلفی استفاده می‌شود. به عنوان مثال، در جراحی فک و جمجمه رفتار پیوند استخوانی[۱] عامل تعیین کننده است. در حالی که برای مواد در تماس با خون، مانند دریچه‌های قلب مصنوعی[۲] پیشگیری از چسبندگی پلاکت[۳] و لخته شدن بعدی مورد تمرکز اصلی است. علاوه بر این، خواص مکانیکی مانند سایش، سختی و مدول الاستیک می‌تواند تأثیر مهمی بر روی زیست سازگاری آن داشته باشد[۱] . مواد مورد استفاده برای کاربرد های پزشکی تقریبا به چهار گروه تقسیم می‌شود: مواد بیولوژیکی؛ پلیمرها و الیاف؛ سرامیک و فلزات. هر گروه دارای مزایا و معایبی هستند که بهتر است فقط برای کاربردهای انتخاب شده استفاده شوند. یکی از مزایای

[1] Osseointegration
[2] Artificial heart valves
[3] Platelet adhesion

www.SID.ir
Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

Archive of SID

Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

سرامیک‌ها سفتی بالای آن و در نتیجه به حداقل رساندن تغییر شکل و اصطکاک در طول بارگذاری است همچنین قابلیت آب دوستی سطح که در روانکاری سطح مهم است و به طور کلی هدایت حرارتی پایین از جمله ویژگی‌های سرامیک‌ها است.
از آنجایی که سرامیک‌ها شکننده هستند و شکل دادن آنها سخت و تقریبا غیر ممکن است بنابراین در ساخت ایمپلنت‌های پزشکی اغلب از فلزات استفاده می‌شود [۱].
از جمله فلزات مورد استفاده در ایمپلنت‌ها می‌توان به فولاد زنگ نزن، آلیاژ کبالت و کروم، تیتانیوم و آلیاژهای آن اشاره کرد که در فولاد زنگ نزن و آلیاژ کبالت و کروم، ممکن است تعدادی از عناصر به خصوص عنصر نیکل آزاد شده و در بدن ایجاد آلرژی و التهاب کنند. هنگامی‌که فلزی توانایی ایجاد یک لایه پایدار و فشرده‌ی اکسیدی برروی خودش دارد، می‌تواند به عنوان یک ماده زیست خنثی[1] در نظر گرفته شده و از انتقال یون‌های مضر جلوگیری بکند [۱]. طبق جدول (۱) مدول الاستیسیته یکی از پارامترهای مهم است که به انتقال بهتر بارها به استخوان برای رشد استخوان سازی کمک می‌کند. با این حال در مناطق با بار بالا سفتی بالا مدنظر است تا جلوی تغییر شکل بیشتر را بگیرد مثلا در سر زانوها می‌توان از موادی مثل فولاد یا آلیاژهای Cr–Co استفاده کرد. مقاومت به خستگی نیز از جمله عوامل مهم است که طبق جدول و با توجه به پارامترهای مدول الاستیک و مقاومت به خستگی، آلیاژهای تیتانیوم جز مواد ترجیحی هستند. مقاومت به خوردگی هم در این موارد مهم است. طبق جدول تانتالیوم و نیوبیوم هم برای کاربردهای مقاومت به خوردگی، گران قیمت هستند [۱].

جدول ۱- خواص و ویژگی‌های فلزات مختلف مورد استفاده در پزشکی [۱].

	Elastic modulus (GPa)	Fatigue strength (GPa)	Corrosion Potential (V)	Repassivation time (ms); $U = +0.5$ V
FeCrNiMo (316L)	210	0.25	0.2–0.3	>6000
CoCr	200	0.30	0.42	>6000
CoNiCr	220	0.50	0.42	5300
Ti6Al4V	105	0.55	2.0	45.8
Ti5Al2.5Fe	105	0.55	–	–
Ti	100	0.20	2.4	49
Ta	200	0.20	2.25	45
Nb	120	0.15	2.5	85

ولی بدلیل اثرات سمی عناصری همچون آلومینیوم و وانادیوم، از کار بردن تیتانیوم آلیاژی شامل این عناصر در ایمپلنت‌ها پرهیز می‌شود و از تیتانیوم خالص درشت دانه در ساخت ایمپلنت‌های پزشکی استفاده می‌شود. ولی تیتانیوم آلیاژی نیز اگر به همراه یک پوشش مناسب باشد، کاربرد زیستی خواهد داشت که اغلب از پوشش های سرامیکی به جهت سختی و مقاومت به خوردگی بالا استفاده می‌شود. مقاومت به خوردگی و زیست خنثی بودن تیتانیوم عموما به دلیل لایه اکسیدی نازکی (تقریبا ۴ nm) تشکیل شده برروی آن است. آلیاژهای تیتانیوم در مقایسه با تیتانیوم خالص، دارای اتصال ضعیف‌تری با استخوان هستند و این ممکن است به دلیل نرخ خوردگی بالاتر در آن‌ها باشد[۱].
در تیتانیوم تشکیل لایه‌ای از اکسید جامد بر سطح مقاومت در برابر خوردگی را فراهم می‌سازد. تحت شرایط داخل بدن موجود زنده، اکسید تیتانیوم تنها محصول پایداری است که بر اثر واکنش ایجاد می‌شود. لایه اکسیدی که در سطح فلز تشکیل می‌شود لایه سرامیکی نازک و چسبنده‌ای است که ماده را در برابر خوردگی رویین یا غیر فعال می‌سازد [۲].
در این مقاله مروری بر روش‌های مبتنی بر پلاسما جهت ایجاد لایه ترکیبی اکسی نیترید تیتانیوم و تاثیر آن بر خواص مختلف بررسی شده است.

۲- مروری بر مطالعات انجام گرفته

۲-۱- روش‌های مختلف اصلاح سطح و ایجاد لایه‌های سرامیکی اکسیدی و نیتریدی

برای اصلاح سطح تیتانیوم روش‌های مختلفی وجود دارد که لایه‌های سطحی مختلفی را ایجاد می‌کنند. روش‌های

[1] Bioinert

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

اصلاح سطح از جهت نوع فرایند انجام شده در سطح قطعات به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند: روش‌های مکانیکی (جدول ۲)، روش‌های فیزیکی (جدول ۳)، روش‌های شیمیایی (جدول ۴) که هر کدام از این روش‌ها تقسیم‌بندی‌های جداگانه‌ای دارند[۳].

۲-۱-۱- روش‌های مکانیکی

روش‌های مکانیکی به طور گسترده برای به دست آوردن یک زبری سطح مشخص با استفاده از روش‌های سایشی استفاده می‌شود. هدف اصلی اصلاح سطح مکانیکی، به دست آوردن یک توپوگرافی خاص از سطح است که پیوند با مواد معدنی زیستی را بهبود می‌بخشد. این روش‌ها با اعمال یک نیروی خارجی موجب اصلاح سطح می‌شود. برخی از این روش‌ها ماشین کاری، سنگ‌زنی و ماسه‌پاشی هستند. ماشین کاری بر روی مواد فلزی موجب تغییر شکل سطحی آن می‌شود، خواص سطح تغییر می‌کنند و به طور کلی سختی سطح افزایش می‌یابد [۳].

جدول ۲-روش‌های مکانیکی مختلف جهت اصلاح سطح[۳].

روش‌های مکانیکی	لایه اصلاح شده	اهداف
سنگ زنی، پرداخت، ماشین کاری، ساچمه زنی	ایجاد سطح صاف یا زبر	تولید سطح با توپوگرافی خاص، تمیزی سطح و زبری متناسب، بهبود چسبندگی در اتصال
سایش، اصطکاک	ایجاد لایه‌های سطحی نانو فاز[۱] بر روی تیتانیوم خالص تجاری جهت بهبود خواص کششی و سختی سطح تیتانیوم	ایجاد مواد با اندازه دانه نانومتری برای ایجاد یک مورفولوژی زبر و خاصیت آب دوستی بالاتر

۲-۱-۲- روش‌های فیزیکی

روش‌های اصلاح سطح فیزیکی شامل فرآیندهای مانند پاشش یا اسپری حرارتی[۲]، رسوب گذاری فیزیکی بخار، کاشت یون[۳] و اصلاح سطح با پلاسمای تخلیه نورانی[۴] هستند که در آن‌ها واکنش‌های شیمیایی انجام نمی‌شود.

جدول ۳- روش‌های فیزیکی مختلف جهت اصلاح سطح [۳].

روش‌های فیزیکی	سطح اصلاح شده	اهداف
اسپری حرارتی: اسپری شعله‌ای، اسپری پلاسمایی، اسپری با سرعت بالای سوخت اکسیژنی (HVOF)	۳۰-۲۰۰ µm پوشش‌هایی از قبیل تیتانیوم، هیدروکسی آپاتیت، کلسیم سیلیکات، TiO_2، ZrO_2، Al_2O_3	بهبود مقاومت به خوردگی و سایش و خواص زیست سازگاری
رسوب بخار فیزیکی: تبخیر، آبکاری یونی، کند و پاش	حدود ۱µm، TiN,TiC,TiCN، فیلم نازک کربن شبیه الماس، هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شده به روش کند و پاش	بهبود مقاومت به خوردگی و سایش و پایداری در خون
کاشت یون و رسوب	حدود ۱۰ nm لایه سطحی اصلاح شده یا فیلم نازک	اصلاح ترکیب سطح، بهبود مقاومت به خوردگی، سایش، پایداری زیستی
پلاسما با تخلیه نورانی	حدود ۱ nm تا ۱۰۰ لایه سطحی اصلاح شده	تمیز کاری، استریل کردن با اکسیداسیون سطح، نیتراسیون سطح، خارج کردن لایه‌های اکسیدی محیطی

[1] Nanophase
[2] Thermal spraying
[3] Ion implantation
[4] Glow discharge plasma treatment

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

۲-۱-۳- روش‌های شیمیایی

در این روش‌ها اصلاح شیمیایی سطح عمدتاً بر مبنای واکنش‌های شیمیایی بین فلز تیتانیوم یا آلیاژهای آن و محلول استوار است که این واکنش شیمیایی شامل الکل، H_2O_2، حرارت و ... است. به طور کلی این روش‌ها برای حذف آلودگی‌ها و اکسیدهای سطحی انجام می‌شود و همچنین موجب بهبود زیست سازگاری می‌شوند. روش‌های شیمیایی در جدول (۴) آورده شده است.

جدول ۴- روش‌های شیمیایی مختلف جهت اصلاح سطح مواد کاشتنی [۳].

روش‌های شیمیایی	لایه اصلاح شده	اهداف
فرایند اصلاح اسیدی[۱]	کمتر از ۱۰ نانومتر از لایه اکسیدی سطح	حذف اکسید وآلودگی
فرایند اصلاح قلیایی[۲]	حدود ۱ میکرومتر ژل تیتانات سدیم	بهبود زیست سازگاری یا هدایت‌پذیری استخوان[۴]
فرایند اصلاح آب اکسیژنه[۳]	حدود ۵ نانومتر اکسید درونی چگال و لایه بیرونی متخلخل	بهبود زیست سازگاری یا هدایت‌پذیری استخوان
سل-ژل[۵]	حدود ۱۰ میکرومتر فیلم نازک سطحی از قبیل فسفات کلسیم[۶]، TiO_2، سیلیکا[۷]	بهبود زیست سازگاری یا هدایت پذیری استخوان
CVD	حدود ۱ میکرومتر فیلم نازک TiN, TiC, TiCN، الماس و کربن شبه الماس[۸]	تقویت مقاومت به سایش و خوردگی و پایداری در محیط حاوی خون
اکسیداسیون آندی[۹]	حدود ۱۰ نانومتر تا ۴۰ میکرومتر لایه سطحی TiO_2 و جذب و ترکیب آنیون‌های الکترولیت	ایجاد سطح با توپوگرافی خاص، بهبود مقاومت به خوردگی و بهبود زیست سازگاری یا هدایت‌پذیری استخوان
روش‌های زیست شیمیایی[۱۰]	ایجاد پوشش رسوبی اصلاح شده از طریق سیلان کردن[۱۱] تیتانیا[۱۲]، فوتوشیمی[۱۳]، مونولایه‌ها، مقاومت پروتئینی و...	تحریک سلول‌های خاص و بافت‌های پاسخ از طریق جمع کردن پپتید[۱۴]های سطحی، پروتئین‌ها و یا فاکتورهای رشد

۲-۲-روش‌های پلاسمایی

پلاسما چهارمین حالت ماده بعد از جامد، مایع و گاز است که گسترده‌ترین استفاده را در کاربردهای مهندسی سطح از قبیل اسپری کردن، رسوب بخار، نیتروژن دهی و... دارد. پلاسما از طریق تجزیه یونی اتم‌های گازی با حرارت، تشعشع یا تخلیه الکتریکی ایجاد می‌شود پلاسما در واقع شامل ذرات با انرژی بالا از جمله یون‌ها و الکترون‌ها است. ولتاژ یا انرژی الکتریکی بالا یک پلاسما از اتم‌های گازهای آرگون، نیتروژن و اکسیژن و.. را بسته به کاربرد مورد نیاز ایجاد می‌کند که با سرعت به سطح نمونه برخورد می‌کنند و با توجه به نوع گاز موجب تمیزی سطح شده و یا ایجاد لایه نفوذی می‌کند. روش های مختلفی از جمله نیتروژن دهی پلاسمایی متداول[۱۵]، نیتروژن دهی به روش توری فعال یا قفس کاتدی[۱۶]، نیتروژن دهی به روش پلاسمایی

[1] Acidic treatment
[2] Alkaline treatment
[3] Hydrogen peroxide treatment
[4] Bone conductivity
[5] Sol-gel
[6] Calcium phosphate,
[7] Silica
[8] Diamond-like carbon
[9] Anodic oxidation
[10] Biochemical methods
[11] silanized
[12] titania
[13] photochemistry
[14] peptide
[15] Conventional DC Plasma Nitriding
[16] Cathodic cage or Active screen Plasma Nitriding

www.SID.ir

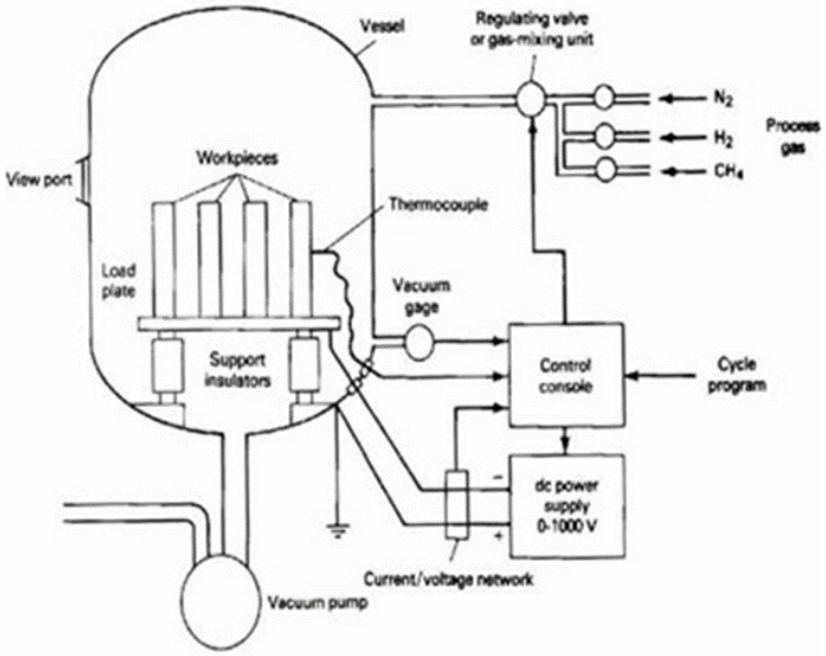
Archive of SID

ماکروویو[1]، نیتروژن دهی توسط پلاسمای بر انگیخته توسط پرتو الکترونی[2]، نیتروژن دهی توسط پلاسمای حاوی رادیکال، نیتروژن دهی پلاسمایی با منبع رادیوفرکانس[3] و نیتروژن دهی پلاسمایی با تخلیه نورانی با جریان مستقیم[4] وجود دارند که عمدتاً برای ایجاد لایه نیتریدی استفاده می‌شود [۴]. اما با تغییر شرایط و پارامترها می‌توان در این روش‌ها لایه‌های اکسیدی، کاربیدی و ... نیز ایجاد کرد.

۲-۲-۱- پلاسما با تخلیه نورانی با جریان DC

عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی با استفاده از تخلیه الکتریکی نورانی با نام‌های مختلفی از قبیل نیتروژن دهی پلاسمایی با استفاده از جریان مستقیم[5](DCPN) ویا کاشت یونی نیز شناخته می‌شود[۵]. در این روش نمونه‌ها به قطب منفی وصل شده و به عنوان کاتد و محفظه هم به عنوان آند بوده که به قطب مثبت وصل شده و پتانسیل آن با زمین برابر است. در فشار پایین مخلوط گازی N_2-H_2 وارد محفظه شده و تحت ولتاژ بالا مولکول‌ها به صورت یونیزه و اتمیزه در می‌آیند. یون‌های ایجاد شده به سمت کاتد شتاب گرفته و در اثر نفوذ نیتروژن در سطح نمونه، عملیات نیتروژن دهی پلاسمایی انجام می‌گیرد [۵].

تجهیزات کلی که در این دستگاه‌ها استفاده می‌شود مواردی از قبیل محفظه خلاء، منبع قدرت، سیستم گازی با یک مخزن اختلاط گازی و قسمت‌های کنترل جرم گاز را شامل می‌شود. شکل(۱) شمای کلی از قسمت‌های مختلف دستگاه را نشان می‌دهد [۵].



شکل ۱- شمایی از دستگاه پلاسمایی با تخلیه نورانی

۲-۲-۲- مزایا و کاربردها

از جمله مزایای روش نیتروژن‌دهی توسط پلاسمای تخلیه نورانی عبارتند از: زمان فرایند کمتر نسبت به سایر روش‌ها، اعوجاج کم و تغییرات جزئی ابعاد، امکان تولید فازهای مورد نظر در سطح، اعمال فرایند همگن روی قطعات با هندسه پیچیده، سازگاری با محیط زیست، امکان برداشتن اکسیدهای سطح و آلاینده‌ها، صرفه‌جویی در مصرف انرژی در مقایسه با سایر روش‌های نیتروژن دهی، مصرف گاز کمتر نسبت به روش نیتروژن دهی گازی، بهبود خواص مکانیکی قطعات، ایجاد سطوح با مقاومت بالا در برابر خوردگی و ایجاد کیفیت سطح بالاتر نسبت به سایر روش‌های نیتریدی (زبری کمتر).

در این روش چون بازده بالا است، قطعات نیتروژن دهی شده به صورت انبوه تحت فرایند قرار می‌گیرند. در این روش عمق لایه نیتریدی تا ۰/۸ mm هم می‌تواند برسد[۴].

[1] Microwave Plasma Nitriding
[2] Electron beam excited Plasma nitriding
[3] RF Plasma nitriding
[4] DC Glow discharge Plasma nitriding
[5] Direct Current Plasma Nitriding

www.SID.ir
Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

Archive of SID

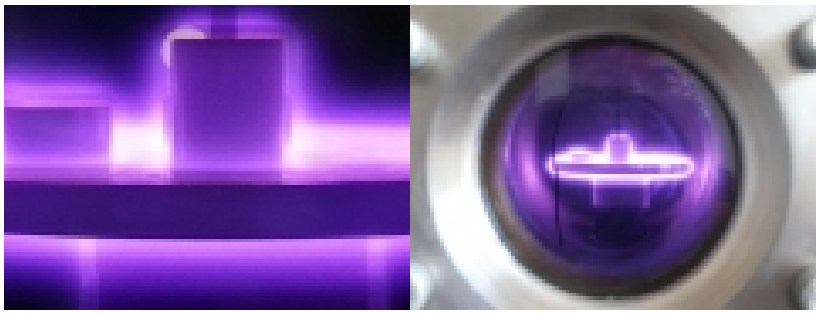
Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

روش‌های پلاسمایی مبنی برتخلیه نورانی اغلب برای تمیزکاری، آماده سازی و اصلاح سطح مواد زیستی و کاشتنی‌ها استفاده می‌شود. کیفیت این فرایند به پارامترهای مختلفی بستگی دارد. اولین واکنش در هنگام قرار گرفتن نمونه‌ها در محفظه حذف آلاینده‌های سطحی ناشی از عوامل محیطی، ناخالصی‌ها، مواد باقی مانده طی فرایندهای آماده سازی سطح و اکسیدهای طبیعی سطحی است که تحت پلاسمای گاز آرگون با فشار و نرخ جریان کنترل شده انجام می‌شود. این ناخالصی‌ها بر روی مواد زیستی و کاشتنی‌ها تاثیرات نامطلوبی دارد در دستگاه‌های پلاسما معمولا از رشته های رادیوفرکانس[1] برای کنترل ایجاد پلاسما استفاده می‌شود [۶]. راه مناسب دیگر برای رسیدن به پلاسمای یک گاز، استفاده از انرژی الکتریکی مانند تخلیه الکتریکی با بسامد پایین است.

همچنین فرایند کند و پاش می‌تواند منجر به تغییرات ساختاری در سطح از مقیاس اتمی تا ماکروسکوپی شود. به خصوص برای مواد غیر یکنواخت مثل پلی کریستال‌ها کند و پاش طولانی می‌تواند منجر به تغییر مورفولوژی سطح و اثرات ناهمسانگردی شود. در مطالعه آرینسون[2] و همکارانش کند و پاش جهت ادامه فرایندهای بعدی در فشار ۳۱ Pa و مدت ۱۰min و نرخ ۳۰- nm/min ۰ انجام شده است. در این پژوهش ضخامت لایه اکسیدی با AES و XPS بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که در ابتدا ضخامت لایه اکسیدی ۶۰nm بود که بعد از ۰/۵ min ضخامت به ۳۵ nm و بعد از ۱۰ min ضخامت لایه اکسیدی به ۰/۱ nm رسید که نشانگر کند و پاش درست در سطح است [۶].

بعد از کند و پاش فرایندهای دیگری انجام می‌شود که منجر به تغییر ترکیب سطح می‌شود. نفوذ عنصرهای مختلف از محیط به داخل قطعه‌ای که در دمای بالا گرم شده است، موجب این تغییر می‌شود. اگر گازهای دیگری مثل اکسیژن و نیتروژن استفاده شود، کند و پاش اثر بیشتری دارد و اگر از مولکول‌های آلی به عنوان گاز فرایند استفاده شود، یک فیلم نازک کربن و پلیمر در سطح ایجاد می‌شود. در واقع در حین فرایند محفظه خلاء می‌شود و زمانی که گاز با ترکیب مناسب و فشار کافی وارد محفظه شد، گاز تهییج شده و یونیزه می‌شود. در این حالت، هاله‌ای نورانی اطراف قطعه را فرا می‌گیرد که در شکل (۲) نشان داده شده است. به همین علت، به این فرایند نیتروژن‌دهی به وسیله تخلیه نورانی نیز گفته می‌شود. یون‌های مثبت نیتروژن که درون هاله پلاسما ایجاد می‌شوند، جذب قطعاتی می‌شوند که به کاتد متصل بوده و دارای پتانسیل منفی هستند. برخورد یون‌های نیتروژن به سطح قطعه باعث افزایش دمای قطعه تا دمای فرایند حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و ایجاد شرایط لازم برای نفوذ می‌شود [۶].

فرایند اکسیداسیون وقتی بلافاصله بعد از کند و پاش، در اکسیژن خالص انجام می‌شود، منجر به ایجاد لایه همگن و استوکیومتری TiO_2 با ضخامت ۰/۵-۱۵۰ نانومتر می‌شود. نیتروژن دهی می‌تواند تحت نیتروژن خالص یا همراه با هیدروژن انجام شود. وجود هیدروژن از جمله مهم‌ترین عوامل موثر در ایجاد لایه نفوذی ترکیب مخلوط گازی است. عده‌ای از دانشمندان وجود هیدروژن را بی‌فایده و عده‌ای آن را در افزایش نرخ واکنش و ضخامت لایه نیتریدی موثر می‌دانند [۴ و ۶]. لایه نفوذی نیترید تیتانیوم که در حضور هیدروژن ایجاد می‌شود، خواص بهتری (مثلا سختی بیشتر) نسبت به لایه ایجاد شده در حضور نیتروژن خالص دارد [۷]. از دیگر عوامل موثر در ایجاد لایه نفوذی می‌توان به تاثیر دما، زمان، فشار، چگالی جریان، ولتاژ و توان اشاره کرد.



شکل ۲- تصویری از تخلیه نورانی هنگام کند و پاش

[1] Radiofrequency field
[2] Aronsson

www.SID.ir

Archive of SID

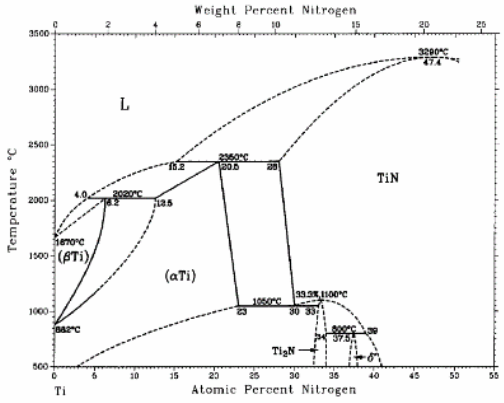
Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

۲-۳- ایجاد لایه‌های سطحی اکسیدی و نیتریدی

برای بهبود خواص فیزیکی، شیمیایی، زیست مکانیکی تیتانیوم از روش‌های اصلاح سطح مختلفی استفاده می‌شود. برخی از این روش‌های اصلاح سطح مبتنی بر ایجاد یک لایه نفوذی و یا پوشش است. برخی از لایه‌های سطحی و سرامیکی که بر روی Ti ایجاد می‌شوند، عبارتند از: TiN، TiO، TiC، DLC و... که هر کدام به تنهایی یا به صورت ترکیبی ایجاد می‌شود [۸].

۲-۳-۱- ایجاد لایه سرامیکی نیترید تیتانیوم

بیشتر فلزات انتقالی که نیتریدی می‌شوند، خواص مکانیکی، تریبولوژیکی، ضد خوردگی و سازگاری با محیط زیست در آن‌ها ارتقا می‌یابد. به همین دلیل می‌توان از نیترید این فلزات به عنوان یک پوشش محافظ در ایمپلنت‌های پزشکی استفاده کرد که از جمله آن‌ها می‌توان به TiN، ZrN، TiAlN، NbN، TaNو VN اشاره کرد[۹]. مطالعات نشان می‌دهد که این پوشش‌های نیتریدی چسبنگی پلاکت در ایمپلنت‌ها را کاهش می‌دهد که با ترکیب اکسید تیتانیوم این اثر کاهش چسبندگی پلاکت در سطح بیشتر می‌شود [۱۰]. نمودار فازی شکل (۳) مربوط به انواع فازهای نیترید تیتانیوم است که در دماهای مختلف و درصد وزنی‌های گوناگون تشکیل می‌شوند. با توجه به نمودار می‌توان متوجه شد که احتمال تشکیل فازهای نیتریدی شناخته شده از قبیل TiNو Ti_2N که جز فازهای سخت محسوب می‌شوند، در دماهای پایین کم است و با افزایش دما این فازها با شدت بیشتری تشکیل می‌شود. همچنین مطالعات مورای و همکاران [۱۱] نشان می‌دهد که در دماهای کمتر از ۵۵۰°C فازهای TiN، Ti_2N TiN_x و TiN_{1-x} ایجاد می‌شود.



شکل ۳- نمودار فازی Ti-N

سووینسکا[1] و همکارانش [۱۰] ریز ساختار، توپوگرافی، چسبندگی پلاکت‌ها بر روی نانو کریستال TiN که بر روی تیتانیوم Ti-6Al-4V به دو روش پلاسمایی کم دما[2] و پلاسمای کاتدی[3] پوشش داده شده است را مورد بررسی قرار داده‌اند. مقایسه این دو روش نشان می‌دهد که لایه ایجاد شده به روش اول همگن تر[4] بوده و انرژی سطحی کمتری نسبت به روش دوم دارد. همچنین ارزیابی‌های بیولوژیکی نشان می‌دهد که ایجاد فیبرینوژن بیشتر، چسبندگی کمتر پلاکت‌ها، تجمع کمتر پلاکت‌ها و تعداد پلاکت‌های فعال در سطح کمتر از روش دوم و خود تیتانیوم است. در نتیجه لایه نیتریدی ایجاد شده به روش پلاسمایی مطلوب‌تر است [۱۰].

دی سوزا[5] و همکارانش [۱۲] با اعمال روش نیتروژن‌دهی پلاسمایی تخلیه نورانی با جریان DC بر روی تیتانیوم خالص تجاری در اتمسفر حاوی۶۰٪ نیتروژن و۴۰ ٪ هیدروژن در دو دمای ۶۷۳ K و ۸۷۳ K به مدت ۱ و۳ ساعت بررسی‌های خود را انجام داده‌اند. از جهت افزایش سختی و مدول الاستیک نمونه نیتروژن‌دهی شده در ۸۷۳ K به مدت ۳ ساعت بهترین عملکرد را دارد. با اعمال اکسیداسیون آندی زیست سازگاری را نیز افزایش دادند. در جدول (۵) سختی و مدول الاستیک را در شرایط مختلف نشان می‌دهد [۱۲].

[1] Agnieszka Sowi´nska
[2] Low-temperature plasma
[3] Cathode potential plasma
[4] Smoother
[5] Gelson Biscaia de Souza

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

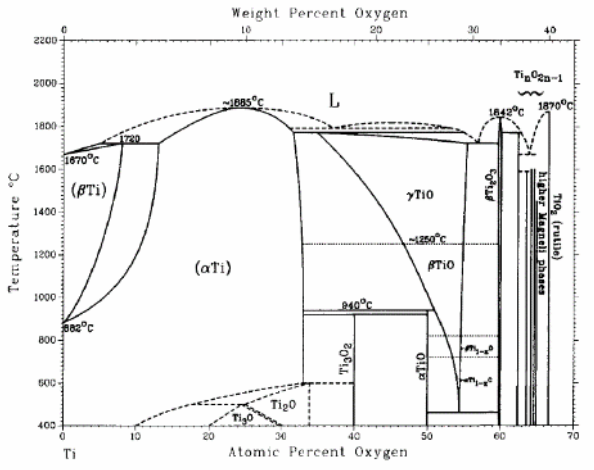
جدول ۵- زبری، سختی، مدول الاستیک، ضخامت لایه اکسیدی [۱۲]

Sample	Rq (nm)	Hardness (GPa) at 100 nm	Elastic modulus (GPa) at 100 nm	Scratch hardness (GPa) at 200 mN	Anodic layer thickness (μm)
Untreated	22 ± 5	4.8 ± 0.6	172 ± 17	16 ± 2	2.3 ± 0.3
673 K – 1 h	35 ± 3	5.4 ± 0.7	150 ± 14	21 ± 4	–
673 K – 3 h	36 ± 3	5.7 ± 0.9	143 ± 15	31 ± 6	2.2 ± 0.2
873 K – 1 h	39 ± 5	10.9 ± 1.3	177 ± 21	35 ± 7	–
873 K – 3 h	59 ± 7	14.7 ± 1.9	197 ± 31	37 ± 7	0.9 ± 0.2

۲-۳-۲- ایجاد لایه سرامیکی اکسید تیتانیوم

معمولا لایه TiO_2 به صورت طبیعی در سطح تیتانیوم وجود دارد و خاصیت زیست سازگاری به آن می‌دهد که می‌تواند در کاربردهای پزشکی استفاده شود از جمله ویژگی‌های TiO_2 می‌توان به غیر سمی[1] بودن و ضد التهابی بودن آن اشاره کرد، ولی لایه اکسیدی طبیعی خیلی نمی‌تواند این خواص را برآورده کند. چون ضخامت این لایه کم است (۳-۵nm) و ساختار آمورف دارد. برای افزایش ضخامت لایه اکسیدی و پایدار سازی آن می‌توان از روش‌های مختلفی استفاده کرد [۱۳]. در کل لایه چگال‌تر و ضخیم‌تر برای کاربردهای زیست سازگاری مناسب تر است و فاز روتیل[2] ترجیح بیشتری برای زیست سازگاری نسبت به فاز آناتاز[3] دارد. پس آندایزینگ یا اکسیداسیون باید فاز آمورف را به فاز کریستالی روتیل تبدیل کند و یا در کل، این فاز کریستالی را ایجاد کند [۱۴].

طبق نمودار فازی شکل (۴) در دماهای کمتر از ۵۵۰°C امکان تشکیل فازهای α-TiO، TiO_2، TiO_3 ، TiO_6 و Ti_xO_{2x-1} وجود دارد. جهت تشکیل فاز روتیل با شبکه کریستالی تتراگونال به دماهای بالاتری نیاز است[۱۵].



شکل ۴- نمودار فازی Ti-O

لینگ[4] و همکارانش [۱۶] بر روی لایه اکسیدی ایجاد شده بر روی تیتانیوم و نیترید تیتانیوم (که خود به روش PVD ایجاد شده است) به روش اکسیداسیون پلاسمایی با تخلیه DC تحت دمای ۵۰۰ °C به بالاتر و مدت زمان ۳۰ دقیقه مطالعه کرده‌اند. نتایج بهبود مقاومت به سایش وزیست سازگاری و نتایج XRD تشکیل فاز روتیل را نشان می‌دهد. همچنین سختی نمونه‌ها بعد اکسیداسیون تا ۷۰٪ افزایش یافته است که این افزایش برای نمونه TiN بیشتر است [۱۶].

[1] Non-toxic
[2] Rutile phase
[3] Anatase phase
[4] Y.X. Leng

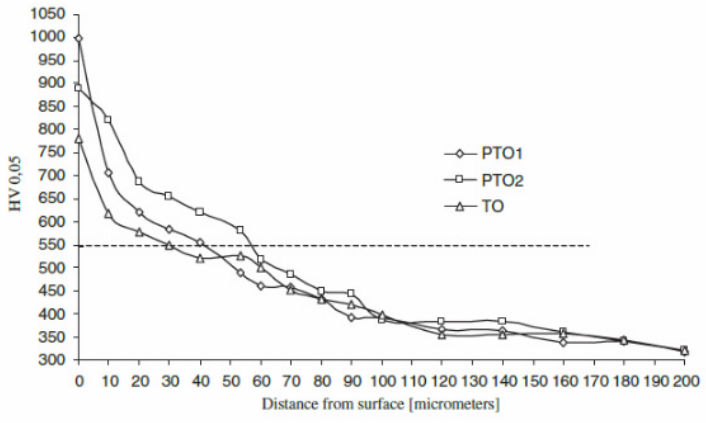
www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

نتایج تحقیقات کاسار[1] و همکارانش [۱۷] بهبود خواص زیست سازگاری و خواص چسبندگی و سختی Ti–6Al–4V با روش اکسیداسیون پلاسمایی[2] در دمای ۷۰۰°C به مدت ۴ ساعت را نشان می‌دهد [۱۷].

جانسویکز[3] و همکاران [۱۸] دو نوع اکسید را بر روی تیتانیوم Ti- 6Al-4V اعمال کردند، یکی در شرایط گاز $Ar+O_2$ و دمای K ۱۲۲۳ به صورت حرارتی و بدون پلاسما و دیگری در همین شرایط و وجود پلاسما. نتایج نشان داد که نفوذ در شرایط پلاسمایی بهتر است. در شکل (۵) می‌توان افزایش سختی ایجاد شده را مشاهده کرد[۱۸].



شکل ۵- سختی نمونه‌ها تحت شرایط اکسیداسیون متفاوت[۱۸]

۲-۳-۳- ایجاد لایه سرامیکی اکسی نیترید تیتانیوم

سطح اکسی نیترید تیتانیوم در بسیاری از صنایع کاربردی اهمیت زیادی دارند، زیرا خواص فیزیکی و شیمیایی آن بهتر از خواص نیترید تیتانیوم یا اکسید تیتانیوم است. برای ایجاد خواص شیمیایی و مکانیکی مطلوب، روش‌های اصلاح سطح مبتنی بر نفوذ مثل نیتروژن‌دهی، کربن‌دهی و اکسیداسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد. عمدتا این روش‌ها مقاومت به خوردگی و سایش را افزایش داده و موجب کاهش ضریب اصطکاک می‌شوند [۱۹]. همچنین اکسی نیترید تیتانیوم خواص نوری و الکترونیکی قابل توجهی دارد. این خواص به نسبت N\O بستگی دارد هر چه TiN_xO_y غنی از نیتروژن باشد، استفاده گسترده‌ای در پوشش‌های ضدانعکاسی و زیستی دارد و هر چه غنی از اکسیژن در رزیستورهای فیلم نازک[4] کاربرد دارد [۹].

ویرزچون[5] و همکارانش [۲۰] دو آزمایش بیولوژیکی و تریبولوژیکی را بر روی این نوع پوشش اکسی نیترید با روش تخلیه نورانی انجام دادند. این پوشش در دو مرحله ایجاد می‌شود. مرحله یک ایجاد نیترید تیتانیوم در دمای ۸۰۰°C در اتمسفر نیتروژن خالص و مرحله دوم ایجاد اکسی نیترید تیتانیوم در دمای ۶۵۰°C در اتمسفر نیتروژن و اکسیژن است. لایه نیتریدی خواص سطحی مثل خوردگی (جدول ۶)، سایش و سختی را بهبود داده و وجود نانوکریستال‌های روتیل طبق نتایج زیست سازگاری آن را تایید می‌کند [۲۰].

جدول ۶- نتایج خوردگی سه نوع نمونه در محلول رینگر [۲۰]

نمونه‌ها	پتانسیل خوردگی	دانسیته جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$)
Ti Grade 2	-۱۵۰	۰/۰۲۵
پوشش $TiN+Ti_2N+\alpha Ti(N)$	-۱۰	۰/۰۷۰
پوشش $TiO_2+Ti_2N+\alpha Ti(N)$	+۷۰	۰/۰۰۵

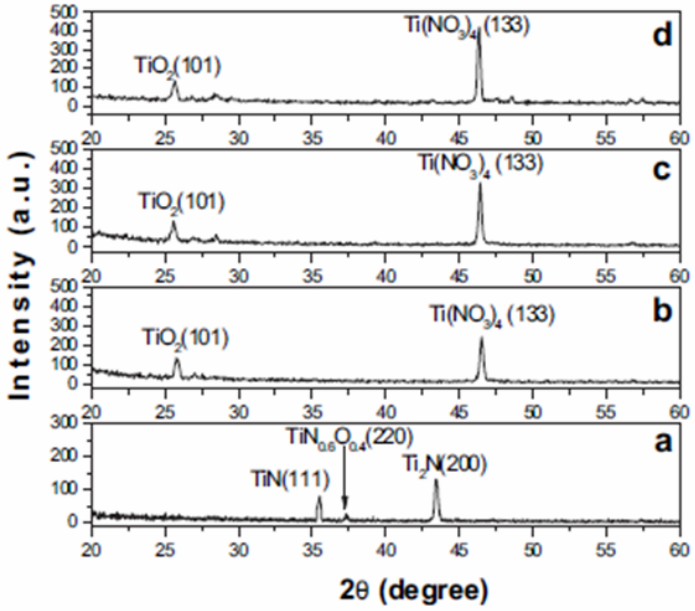
[1] G. Cassar
[2] Triode plasma oxidation treatments
[3] Bart"omiej Januszewicz
[4] Thin film resistors
[5] Tadeusz Wierzchoń

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

براهای[1] و همکاران [۲۱] لایه تیتانیوم نیترید و تیتانیوم اکسی نیترید را به روش کند و پاش مگنترونی با جریان DC بـر روی زیـر لایه Si در محدوده چگالی جریان ۱۰–۴۰mA/Cm^2 اعمال کردنـد. در چگـالی جریـان پـایین (۱۰mA/Cm^2) تمایـل بـه تـشکیل تیتانیوم نیترید بیشتر بوده که به رنگ طلایی است، اما در چگالی جریان‌های بالاتر اکـسی نیتریـد تیتـانیوم در رنـگ‌هـای آبـی، صورتی و سبز ایجاد شد. این تنوع رنگ علاوه بر ضخامت لایه ایجاد شده به جانشینی اتم‌هـای اکـسیژن در موقعیـت اتـم‌هـای نیتروژن در تیتانیوم نیترید بستگی دارد. سختی و مدول یانگ نیز با افزایش چگالی جریان از ۱۷/۴۹ GPa به ۷/۰۵ کاهش یافتـه است که این به دلیل تغییر جهت گیری کریستالی ناشی از حضور اکسیژن است. XRD شکل (۶) تشکیل فازهای مختلـف نیتریـد تیتانیوم و اکسی نیترید تیتانیوم را نشان می‌دهد.



شکل ۶– الگوی XRD نمونه‌ها در چگالی جریان‌های a) ۱۰mA/Cm^2، b) ۲۰mA/Cm^2، c) ۳۰mA/Cm^2 و d) ۴۰mA/Cm^2 [۲۱].

عبدالرحمن و همکارانش بر روی پنج نمونه تیتانیوم خالص تجاری که در پنج تـوان مختلـف بـین ۳۵۰–۵۵۰ وات بـا ۲۰ درصـد اکسیژن و ۸۰ درصد نیتروژن به روش پلاسما RF پوشش‌دهی شده است، مطالعه کرده‌اند و مقاومت به خوردگی در محلول رینگر مورد بررسی قرار گرفته اسـت. بـالاترین سـختی و مقاومـت بـه خـوردگی مربـوط بـه تـوان ۵۵۰ اسـت. نمـودار XRD فازهـای Ti_2N,TiON,TiO_2 و TiO را نشان می‌دهد و وجود روتیل را تایید می‌کند. تصاویر شکل (۷) نتایج را نشان می‌دهد [۱۹].

ویرزچو[2] و همکاران بر روی آلیاژ Ti_6Al_4V از روش دو مرحله‌ای نیتروژن دهی در دمـای ۶۸۰°C در اتمـسفر نیتـروژن خـالص بـه مدت ۴°C ساعت و فشار ۳mbar و سپس اکسیداسیون در مخلوطی از هوا و نیتروژن (۴ درصد حجمـی) بـه مـدت ۳۰ دقیقـه در همان دما استفاده کردند که تصویر TEM موید ایجاد لایه TiO_2+TiN+Ti_2N+αTi(N) (شکل ۸) بـوده طبـق نتـایج آورده شـده در جدول ۷ زبری سطح افزایش یافته است و همچنین تجمع پلاکت‌ها بر روی سـطح کـاهش مـی‌یابـد (شـکل ۹) کـه ایـن روش می‌تواند در ساخت دریچه قلب مصنوعی استفاده شود[۲۲].

جدول ۷– پارامترهای زبری لایه اکسی نیترید و آلیاژ تیتانیوم[۲۲]

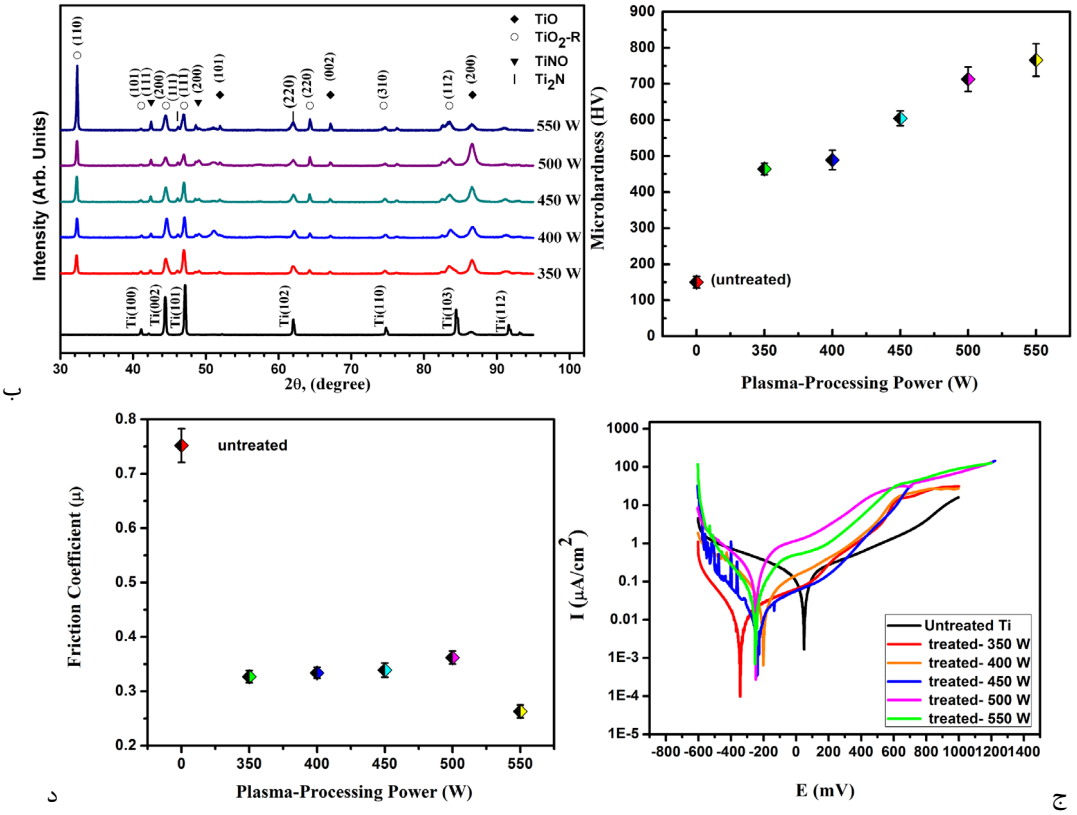
Parameter [µm]	Ti6Al4V	TiO_2 layer
Ra	0.035	0.673
Rq	0.045	0.886
Rz	0.363	8.19

[1] P.K. Barhai
[2] T.Wierzcho

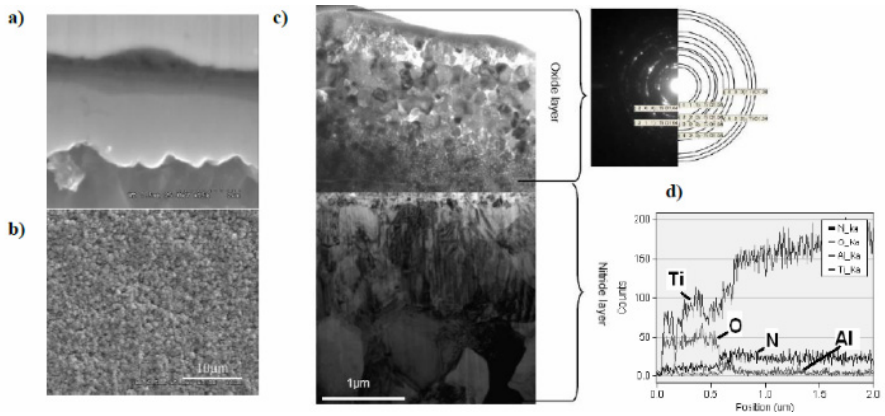
www.SID.ir

Archive of SID

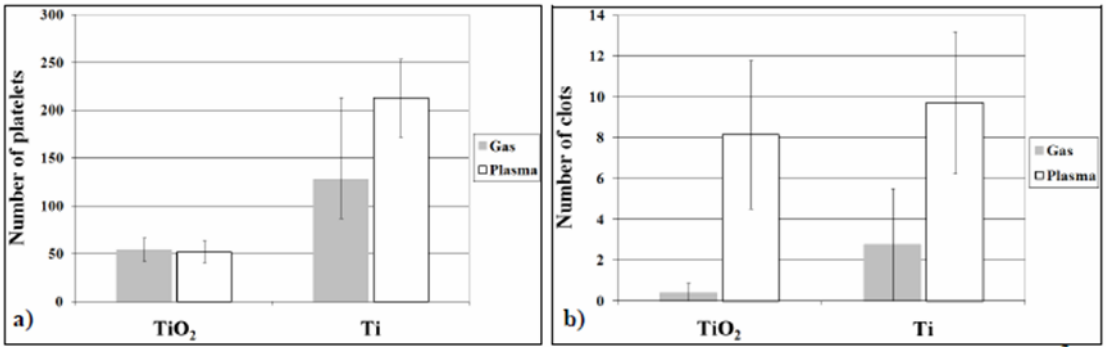
Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021



شکل ۷– الف) الگوی XRD نمونه‌ها، ب) مقایسه سختی نمونه‌ها و ج) مقایسه چسبندگی سطح نمونه‌ها، د) نمودار پلاریزاسیون نمونه‌ها[۱۹].



شکل ۸– مورفولوژی و ریز ساختارلایه TiO_2+TiN+Ti_2N+αTi(N) ایجاد شده بر زیرلایه Ti6Al4V: a) تصویر TEM از مقطع عرضی، b) تصویر TEM از سطح، c) بزرگنمایی بالاتر از یه منطقه خاص، d) آنالیز خطی WDS از مقطع عرضی[۲۲]



شکل ۹– a) تعداد پلاکت‌های خون، b) پلاکت‌های تجمع یافته بر سطح آلیاژ تیتانیوم و اکسی نیترید بعد از دو ساعت غوطه‌وری بر روی دو نوع نمونه استریل شده سطح در شرایط گازی و پلاسمایی[۲۲]

www.SID.ir

Archive of SID

Downloaded from jicers.ir at 11:10 +0430 on Sunday August 22nd 2021

۳- نتیجه‌گیری

آلیاژهای تیتانیومی جز زیست سازگارترین و پرمصرف‌ترین آلیاژها در میان بیو مواد فلزی در صنعت کاشتنی‌ها می‌باشد. طی تحقیقات مشاهده شده است که این آلیاژ دارای مشکلاتی از قبیل رهایش یون‌های سمی مانند وانادیوم در محیط فیزیولوژیکی بدن در طولانی مدت است که سبب بروز مشکلات و بیماری‌هایی مثل آلزایمر و نوروپتی است. همچنین این آلیاژ در مکان‌های تحت بار و سایش، مقاومت به خوردگی کمی از خود نشان داده و در نهایت موجب به وجود آمدن پدیده نامطلوب شل شدگی کاشتنی در بدن می‌شود. برای جلوگیری از دو پدیده سایش و خوردگی و همچنین افزایش زیست سازگاری می‌توان از پوشش سرامیکی اکسی نیترید تیتانیوم که به روش پلاسمایی ایجاد می‌شود استفاده کرد. از بین تمام روش‌های موجود از روش‌های پلاسمایی به جهت زمان فرایند کمتر، مصرف کمتر انرژی، ایجاد لایه نفوذی یکنواخت (قابلیت ایجاد پوشش بر روی سطوح پیچیده را دارد) و قابلیت کنترل ضخامت لایه سطحی، ساختار و ترکیب فازی و مطالعه کمتر نسبت به سایر روش‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

مراجع

[1] S. Mandl, B. Rauschenbach, Improving the biocompatibility of medical implants with plasma immersion ion implantation, Surf. Coat. Technol. 156 (2002) 276–283

[۲] فتحی، م؛ مرتضوی، و: خواص و کاربرد پزشکی بیومواد فلزی. انتشارات ارکان، اصفهان، ۱۳۸۲.

[۳] کاربرد نانو پوشش‌های سخت و مقاوم در صنعت، مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانوپوشش، ویرایش سوم،۱۳۹۶.

[4] Aghajani H, Behrangi S. Plasma Nitriding of Steels, 1st ed, Springer International Publishing AG, Cham. (2017).

[5] A. Bogaerts, E. Neyts, r. Gijbels, J. V. D. mullenb, Gas discharge plasma and their applications. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 57(4) (2002) 609-658.

[6] B. O. Aronsson, J. Lausmaa, B. Kasemo, Glow discharge plasma treatment for surface cleaning and modification of metallic biomaterials, Journal of Biomedical Materials. 35 (1997) 49–73.

[7] ASM Hand book Vol. 4, Heat Treating. ASM International, United States of America. (1991).

[8] H. Nakajima, M. Koiwa, Diffusion in Titanium, ISIJ Int. 31 (1991) 757-766.

[9] H.C. Man, M. Bai, F.T. Cheng, Laser diffusion nitriding of Ti–6Al–4V for improving hardness and wear resistance, Appl. Surf. Sci. 258 (2011) 436– 441.

[10] B. Subramanian , C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 5014–5020.

[11] H.A. Wriedt, J.L. Murray, The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams (8)(4)(1987)379.

[12] G. B. de Souza, B. A. da Silva, G. Steudel, S. H. Gonsalves , C. E. Foerster, C. M. Lepienski, Structural and tribo-mechanical characterization of nitrogen plasma treated titanium for bone implants, Surf. Coat. Technol. 256 (2014) 30-36.

[13] Z.X. Chen, W.X. Wang, Y. Takao, T. Matsubara, L.M. Ren, Characterization and fatigue damage of TiO2 layer on spark-anodized titanium before and after hot water treatment, Appl. Surf. Sci. 262 (2012) 2– 7.

[14] Y.X. Leng, N. Huang, P. Yang, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wan, X.B. Tian,R.K.Y. Fu, L.P. Wang, P.K. Chu, Structure and properties of biomedical TiO2 films synthesized by dual plasma deposition, Surface and Coatings Technology 156 (2002) 295–300.

[15] T. Wierzcho´n, E. Czarnowska, J. Grzonka, A. Sowi´nska, M. Tarnowski, J. Kami´nski, K. Kulikowski, T. Borowski, K.J. Kurzydlowski, Glow discharge assisted oxynitriding process of titanium for medical application, Applied Surface Science (2014).

[16] Y.X. Leng, J.Y. Chen, P. Yang, H. Sun, N. Huang, Structure and properties of passivating titanium oxide films fabricated by DC plasma oxidation, Surface and Coatings Technology 166 (2003) 176–182.

[17] G. Cassar , J.C. Avelar-Batista Wilson, S. Banfield, J. Housden, A. Matthews, A. Leyland, Surface modification of Ti–6Al–4V alloys using triode plasma oxidation treatments, Surface & Coatings Technology 206 (2012) 4553–4561.

[18] B. Januszewicz, D. Siniarski, The glow discharge plasma influence on the oxide layer and diffusion zone formation during process of thermal oxidation of titanium and its alloys, Vacuum. 81 (2006) 215–220.

[19] F. M. El-Hossary, N. Z. Negm, A. M. Abd El-Rahman, M. Raaif, A. A. Abd Elmula, Properties of Titanium Oxynitride Prepared by RF Plasma, Advances in Chemical Engineering and Science. 5 (2015) 1-14.

[20] T. Wierzcho´n, E. Czarnowska, J. Grzonka, A. Sowi´nska, M. Tarnowski, J. Kami´nski, K. Kulikowski, T. Borowski, K.J. Kurzydlowski, Glow discharge assisted oxynitriding process of titanium for medical application, Applied Surface Science (2014).

[21] P.K. Barhai, Neelam Kumari, I. Banerjee, S.K. Pabi, S.K. Mahapatra, Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering, Vacuum 84 (2010) 896–901.

[22] T.Wierzchon, M.Ossowski, T.Borowski, J.Morgiel, E.Czarnowska, Oxynitrided Surface Layer Produced On Ti6Al4V Titanium Alloy Under Low Temperature Glow Discharge Conditions For Medical Applications, Applied Surface Science. 1315(2015) 1377-1382.

www.SID.ir