فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۲، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۴۰۲

افزایش مقاومت به خوردگی فولاد ۳۱۶L توسط لایه نازک کربن آمورف جهت کاربرد در کاشتنی‌های پزشکی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

سعید مرساق دزفولی[۱]، محمدرضا نورانی[۲]، سید حجت‌اله حسینی[۳]*، رمضانعلی طاهری[۴]، لیلا سیاوشی[۵]

[۱] دانشجوی دکتری، پژوهشکده نانوبیوتکنولوژی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج)، تهران، ایران

[۲] استاد، پژوهشکده نانوبیوتکنولوژی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج)، تهران، ایران

[۳] استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، تهران، ایران

[۴] دانشیار، پژوهشکده نانوبیوتکنولوژی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج)، تهران، ایران

[۵] کارشناسی ارشد، پژوهشکده نانوبیوتکنولوژی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه‌الله (عج)، تهران، ایران

* nnshosseini@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ دی ۱۴۰۲

پذیرش: ۱۳ اسفند ۱۴۰۲

صفحه ۴۵ تا صفحه ۵۴

در دسترس در نشانی:
www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:
۲۷۸۳-۳۰۰۳

چکیده:

در این پژوهش، پوشش کربن شبه‌الماس با هدف ارزیابی و افزایش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در محلول شبیه‌ساز بدن (SBF)، توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی ایجاد گردید. سپس جهت مشخصه‌یابی ساختار و بررسی رفتار خوردگی پوشش کربن شبه‌الماس ایجاد شده از آزمون‌های رامان، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) و نیروی اتمی (AFM) و آزمون‌های الکتروشیمیایی استفاده شد. نتایج حاصل از آنالیز رامان نشان از تشکیل پوشش کربنی با مشخصه‌های شبه‌الماسه با نسبت پایین ID/IG بود. مشاهدات FESEM و AFM از سطح پوشش کربن شبه‌الماس نشان‌دهنده تشکیل پوششی پیوسته و بدون ترک با ضخامت تقریبی ۵۰۰ nm و زبری سطح ۹ nm برروی سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L بود. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، کاهش قابل توجه در چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) فولاد ۳۱۶L توسط پوشش کربن شبه‌الماس را نشان داد. همچنین نتایج به‌دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان از بالا بودن مقاومت انتقال بار و افزایش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L با ایجاد پوشش کربن شبه‌الماس بود.

کلیدواژه:

کربن شبه‌الماس، فولاد ۳۱۶L، محلول شبیه‌ساز بدن، رسوب‌دهی پرتو یونی.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1402.0.0.8.9

۱- مقدمه

دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب در آلیاژهای فلزی منجر به کاربرد آن‌ها در ترمیم و یا بازسازی بافت استخوانی به‌صورت ایمپلنت شده است [۱]. به‌کارگیری فولادهای

زنگ‌نزن، آلیاژهای مبتنی بر کبالت و تیتانیوم در کاربردهای ارتوپدی و دندان‌پزشکی موفقیت‌آمیز بوده است [۱]. استحکام بالا و شکل‌پذیری عالی بیومواد فلزی، مقاومت بالا در برابر ترک‌خوردگی و تحمل بار در طولانی مدت را تضمین می‌کند. با این وجود، مشکلات اصلی این ایمپلنت‌ها شامل خوردگی و سایش مکانیکی است [۱-۲]. انجام عملیات سطحی و ایجاد پوشش، می‌تواند جایگزینی برای جلوگیری از خوردگی و افزایش مقاومت در برابر سایش مکانیکی باشد [۱-۴]. کربن شبه‌الماس (DLC)[1] با ترکیبی از خواص شیمیایی و مکانیکی ایده‌آل از جمله ضریب اصطکاک کم، سختی بالا، خنثایی شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی و زیست‌سازگاری بالا، فرصت‌هایی را برای کاربرد در کاشتنی‌های پزشکی فراهم کرده است [۳-۷]. در پژوهشی، هوانگ گزارش داد که فیلم‌های DLC مقاومت در برابر خوردگی فولاد را بهبود می‌بخشند زیرا به‌عنوان یک مانع فیزیکی در برابر محیط خوردگی عمل می‌کنند [۴]. آن‌ها همچنین بیان کردند که لایه‌های DLC مقاومت در برابر فرایند آندی را افزایش داده و فعالیت کاتالیزوری الکترود را کاهش می‌دهد. بنابراین پایداری زیرلایه فولادی را در محیط خوردگی افزایش و نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد. این پوشش‌ها همچنین عایق الکتریکی بوده و در برابر واکنش‌های الکتروشیمیایی مقاومت می‌کنند. هدف از پژوهش حاضر، بررسی رفتار خوردگی پوشش کربن شبه‌الماس در سرم بیولوژیکی SBF[2] ایجاد شده توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی و همچنین افزایش مقاومت به خوردگی فولاد ۳۱۶L جهت کاربرد در کاشتنی‌های پزشکی می‌باشد. یکی از عوامل موثر بر ساختار و عملکرد پوشش‌های کربن شبه‌الماس، تکنیک رسوب‌دهی و شرایط آن می‌باشد [۶، ۷]. پوشش‌های کربن شبه‌الماس توسط فرایندهای مختلفی از جمله رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار (CVD)، قوس کاتدی فیلتر شده (FCAD)، اسپاترینگ، پرتو یون و ... ایجاد می‌شود [۶-۸]. در این میان بسیاری از تحقیقات ثابت کرده‌اند که فیلم‌های DLC می‌توانند برای بهبود خواص تریبولوژیکی ایمپلنت‌های ارتوپدی مورد استفاده قرار گیرند [۱، ۵]، اما گزارشات بسیار اندکی از محققان بر روی مقاومت به خوردگی فیلم‌های DLC در محیط شبیه‌ساز بدن منتشر شده است که عمدتا توسط فرایندهای رسوب‌دهی شیمیایی از فاز بخار می‌باشند [۹-۱۰]. در این میان فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی مورد استفاده در این پژوهش از مزایایی همچون انرژی بالای یونی، میزان یونیزاسیون بالا، دمای پایین پوشش‌دهی و ... برخوردار است. این ویژگی‌ها در تشکیل لایه کربن آمورف با مشخصه‌های شبه‌الماسه و تشکیل پیوندهای الماسه (sp^3) تاثیر به‌سزایی دارد [۸]. بنابراین در این تحقیق به ایجاد و بررسی عملکرد خوردگی پوشش کربن شبه‌الماس توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی در محلول شبیه‌ساز بدن پرداخته شده است.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از فولاد پزشکی زنگ‌نزن ۳۱۶L به‌عنوان زیرلایه جهت اعمال پوشش کربن شبه‌الماس استفاده شد. نمونه‌ها توسط سنباده‌های ۸۰ تا ۳۰۰۰ صیقل داده شد و سپس در حمام آلتراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه با دمای ۴۰°C و فرکانس ۴۰ kHz در محلول استون شست‌وشو شدند. پس

[1] Diamond-like carbon

[2] Simulated Body Fluid

از آماده‌سازی نمونه‌ها، پوشش کربن شبه‌الماس با استفاده از فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی بر روی زیرلایه فولادی اعمال شد. در این پژوهش از گاز استیلن (C_2H_2) به‌عنوان پیش‌ماده گازی هیدروکربنی برای ایجاد پوشش DLC با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده گردید. در ادامه جهت بررسی مشخصه‌های ساختاری و مورفولوژیکی پوشش کربن شبه‌الماس ایجاد شده، از آنالیزهای رامان، FESEM و AFM استفاده شد. سپس جهت بررسی رفتار خوردگی پوشش اعمالی در محلول SBF، از آزمون‌های الکتروشیمیایی امپدانس و پلاریزاسیون استفاده گردید. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ اسکن یک میلی‌ولت و ۱۰۰۰ میلی‌ولت قبل و بعد از پتانسیل مدار باز، مطابق با استاندارد ISO 10993-15 مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمون امپدانس الکتروشیمیایی با محدوده فرکانس از ۱۰۰ KHZ تا ۱۰ MHz در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که تمامی تست‌های الکتروشیمیایی به وسیله دستگاه پتانسیواستات مدل parstat 2273 که به یک سل سه الکترودی شامل الکترود کار (نمونه‌های مورد آزمایش)، الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترود کمکی متصل بود، انجام شد. در جدول ۱ ترکیب محلول SBF مورد استفاده در این پژوهش آورده شده است.

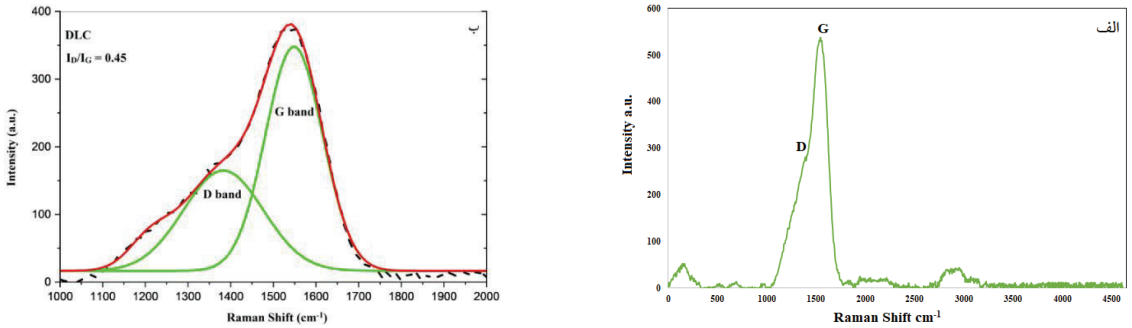
جدول ۱- ترکیب محلول شبیه‌ساز بدن (SBF)

Ion	Concentration (mmol/dm^3)
Na^+	۱۴۲
K^+	۵
Mg^{2+}	۱٫۵
Ca^{2+}	۲٫۵
Cl^-	۱۴۷٫۸
HCO_3^-	۴٫۲
HPO_4^{2-}	۱
SO_4^{2-}	۰٫۵

۳- نتایج و بحث

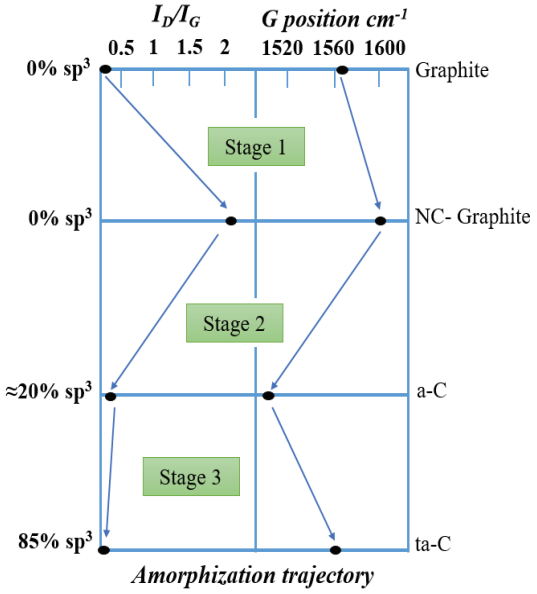
۳-۱- نتایج آنالیز رامان

یکی از روش‌ها جهت بررسی مشخصه‌های ساختاری پوشش‌های کربن شبه‌الماس، آنالیز رامان می‌باشد. در این آنالیز تغییرات نظم بلوری در پوشش‌های کربن آمورف با توجه به شکل طیف، شدت و محل پیک‌های D و G بیان می‌شود. موقعیت و شدت هر کدام از این پیک‌ها مشخصات جالب توجهی از ساختار کربنی را ارائه می‌دهد. وجود پیک‌های G و D در پوشش کربنی نشان از تشکیل فاز DLC دارد. پیک G مربوط به پیوندهای sp^2 به‌صورت حلقه و شاخه است، در حالی که پیک D مربوط به عیوب بین صفحه‌ای در ساختار گرافیت است. در طیف رامان به علت حساسیت بیش‌تر آنالیز به مکان‌های پیوندی sp^2 نسبت به پیوندهای sp^3 در کربن آمورف، کاهش پیوندهای sp^2 به‌عنوان معیاری برای افزایش پیوندهای sp^3 در نظر گرفته می‌شود [۶-۱۰]. در شکل ۱ طیف آنالیز رامان از پوشش کربن شبه‌الماس ارائه شده است. منحنی طیف رامان با استفاده از تابع گوسین فیت شده (شکل ۱-ب) و دو قله G و D از یکدیگر تفکیک شده‌اند. طیف رامان حاصل از پوشش کربنی، دو پیک G و D را نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل کربن شبه‌الماس می‌باشد. همچنین اندازه نسبت I_D/I_G در طیف رامان حاصله، برابر با ۰/۴۵ بوده که عدد پایینی را در طیف پوشش‌های کربنی نشان می‌دهد [۹، ۱۰]. این امر گویای بالا بودن مشخصه‌های شبه‌الماسه در پوشش ایجاد شده توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی است. پایین بودن نسبت I_D/I_G نشان از وجود گروه‌های زنجیره‌ای زیاد است که این پدیده همراه با افزایش مقدار پیوندهای sp^3 است [۶-۱۰].



شکل ۱- الف) طیف رامان و ب) طیف فیت شده رامان از پوشش کربن شبه‌الماس

تشکیل ساختار کربن شبه‌الماس را می‌توان با مدل سه‌مرحله‌ای پیشنهاد شده توسط فراری توضیح داد [۷، ۱۱]. در شکل ۲، مدل سه‌مرحله‌ای از روند تغییرات ساختاری گرافیت به کربن شبه‌الماس به‌صورت طرحواره نشان داده شده است.

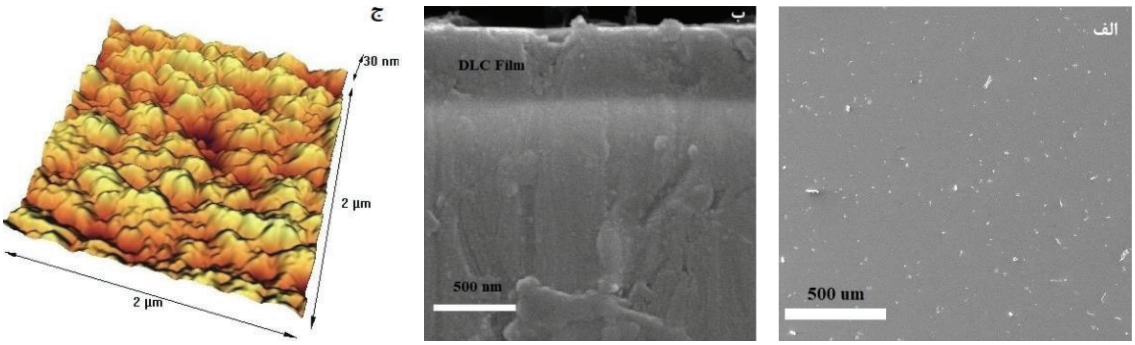


شکل ۲- مدل سه‌مرحله‌ای از روند تغییرات ساختاری گرافیت به کربن آمورف

براساس نظر محققینی مانند هو، فراری، روبرتسون و همکارانشان و با توجه به تعریف قله‌های D و G در طیف رامان، با کاهش نسبت I_D/I_G تعداد حلقه‌ها در هر خوشه کاهش می‌یابد. افزایش بی‌نظمی در ساختار کربن از ساختار گرافیت خالص به کربن آمورف تتراهدرال قابل تقسیم به سه‌مرحله می‌باشد (علامت فلش جهت تغییرات ساختاری با تغییر درصد پیوندهای sp^2 را نشان می‌دهد). در مرحله اول، ساختار کاملا گرافیتی به سمت گرافیت نانوساختار حرکت می‌کند. در مرحله دوم، گرافیت نانوساختار به سمت کربن آمورف (a-C) با درصد بالای sp^2 رفته و در مرحله سوم، کربن آمورف با درصد بالای پیوندهای sp^2 به سمت کربن آمورف با درصد بالای sp^3 حرکت می‌کند.

۳-۲- نتایج آنالیز FESEM و AFM

جهت بررسی ضخامت، مورفولوژی و زبری سطح پوشش کربن شبه‌الماس ایجاد شده توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی از میکروسکوپ‌های FESEM و AFM استفاده شده است و نتایج آن در شکل ۳ آورده شده است. نتایج حاصل از آنالیز FESEM از سطح پوشش DLC نشان از ایجاد پوششی یکنواخت، پیوسته و عاری از ترک است. این امر تعامل مطلوب گونه‌های کربنی با زیرلایه فولادی ۳۱۶L را نشان می‌دهد. تصویر FESEM از مقطع پوشش DLC ضخامتی در حدود ۵۰۰ nm را نشان داده است.



شکل ۳- تصاویر الف و ب) FESEM و ج) AFM از سطح و مقطع پوشش کربن شبه‌الماس

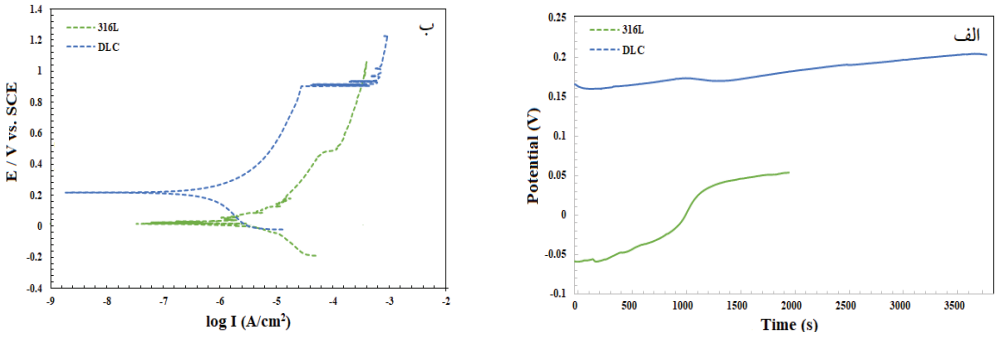
همچنین اندازه زبری سطح پوشش DLC ایجاد شده توسط آنالیز AFM برابر با ۹ nm است که نشان از صیقلی بودن پوشش ایجاد شده می‌باشد. پایین بودن زبری سطح پوشش کربن شبه‌الماس با اندازه خوشه‌های گرافیتی رابطه مستقیم دارد. هرچه پوشش زبری سطح کم‌تری داشته باشد، گویای تشکیل پوششی با ویژگی‌های شبه‌الماسه می‌باشد [۶].

۳-۳- نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی

به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های ایجاد شده، از روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)[1] در محلول شبیه‌ساز بدن نیز استفاده شد. پس از آماده‌سازی نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش‌های خوردگی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز (OCP) در محیط شبیه‌ساز بدن غوطه‌ور شد تا واکنش‌های آندی و کاتدی الکتروشیمیایی در آن به پایدارترین حالت ممکن خود برسند. در شکل ۴-الف نمودار پتانسیل مدار باز برحسب زمان برای فولاد زنگ‌نزن پزشکی ۳۱۶L و پوشش کربن شبه‌الماس نشان داده شده است. در هر دو نمونه، نمودارها با گذشت زمان به سمت پتانسیل‌های نجیب‌تر حرکت کرده است. این امر می‌تواند نشان‌دهنده وجود مقاومت فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در برابر عوامل خورنده الکترولیت و خواص حفاظتی پوشش کربن شبه‌الماس به‌عنوان عایق بیوسرامیکی بر روی زیرلایه و خاصیت محافظتی آن باشد.

با توجه به شکل۴-الف، پوشش کربن شبه‌الماس در منطقه نجیب‌تر قرار دارد و نمودار آن بالاتر از فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L بدون پوشش است. به‌طوری که پتانسیل مدار باز پوشش کربن شبه‌الماس پس از رسیدن به حالت تعادل برابر با ۰/۱۹ ولت است. مشاهده می‌شود که نمودار مربوط به پوشش کربن شبه‌الماس روند ملایمی را برای رسیدن به حالت تعادل طی کرده است که این امر می‌تواند نشان‌دهنده خواص حفاظتی و عدم نفوذ محلول خورنده به پوشش باشد. قابل ذکر است که صعودی بودن منحنی‌های پتانسیل مدار باز به معنای تشکیل خود به‌خودی لایه‌ای رویین (پسیو و غیرفعال) بر سطح مواد مختلف است که از خوردگی بیش‌تر آن‌ها ممانعت می‌کند. تفاوت محسوس در پتانسیل مدار باز اولیه (پتانسیل مدار باز در زمان صفر) و پتانیسل مدار باز در حالت شبه‌پایدار برای فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و پوشش کربن شبه‌الماس مشاهده می‌شود.

[1] Electrochemical Impedance Spectroscopy



شکل ۴- الف) نمودار پتانسیل مدار باز ب) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

این امر تفاوت لایه تشکیل شده بر سطح ماده در حالت قبل از غوطه‌وری به درون سل خوردگی و لایه رویین تشکیل شده بر سطح ماده در حالت بعد از غوطه‌وری در سل خوردگی را نشان می‌دهد. هر چه پتانسیل مدار باز اولیه (پتانسیل مدار باز در زمان صفر) مثبت‌تر باشد، لایه اکسیدی تشکیل شده در هوا، رفتار محافظتری از خود نشان می‌دهد و مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. در ادامه منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و پوشش کربن شبه‌الماس در شکل ۴-ب نشان داده شده است. در آزمون‌های خوردگی، I_{corr} به‌عنوان معیاری از نرخ خوردگی مورد بررسی قرار می‌گیرد [۴-۵، ۱۲]. از این رو پس از رسم نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و برون‌یابی شیب آندی و کاتدی تافل از منحنی‌های فوق می‌توان I_{corr} و E_{corr} را محاسبه نمود و رفتار خوردگی نمونه را مورد بررسی قرار داد. چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و پوشش کربن شبه‌الماس به کمک روش برون‌یابی تافل و با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ارائه شده در شکل ۴-ب مشخص گردید. این نتایج به همراه پتانسیل‌های خوردگی، در جدول ۲ گزارش داده شده است.

آنچه از نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۴ و جدول ۲ مشاهده می‌گردد این است که فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L نسبت به پوشش کربن شبه‌الماس از مقاومت به خوردگی پایین‌تر و نرخ خوردگی بیش‌تری برخوردار است. مشاهده می‌شود که پوشش کربن شبه‌الماس از مقاومت به خوردگی بسیار بیش‌تر، شدت جریان خوردگی بسیار کم‌تر و پتانسیل خوردگی نجیب‌تری برخوردار است. در واقع پوشش کربن شبه‌الماس همانند یک مانع فیزیکی در برابر نفوذ عوامل خورنده الکترولیت عمل کرده است. مشاهده این برتری در رفتار خوردگی از پوشش کربن شبه‌الماس می‌تواند ناشی از استحکام چسبندگی بالا و تراکم ساختاری ناشی از وجود پیوندهای الماسه اشباع شده sp^3 (خنثایی شیمیایی) در ساختار پوشش کربنی باشد. لذا این دو عامل منجر شده است که پوشش کربنی نسبت به نمونه فولادی بدون پوشش، پاسخ‌های الکتروشیمیایی بسیار بهتری در مواجهه با محیط خورنده SBF بدهد.

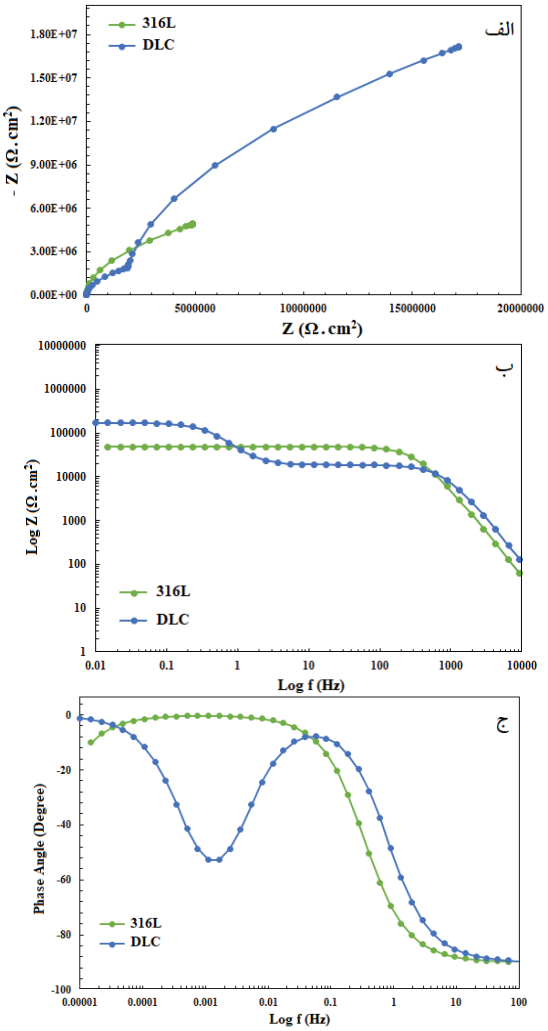
جدول ۲- نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

Sample	I_{corr} (μA/cm²)	E_{corr} (mV)	R_p (Ω.cm²)
316 L	۰,۰۰۴	۰,۰۲	۳۰,۳ E۶
DLC	۰,۰۰۰۷۳	۰,۲۱	۵۶,۲ E۶

قابل ذکر است که پوشش‌های سرامیکی برخلاف پوشش‌های پلیمری، همانند یک ماده دی‌الکتریک عمل می‌کنند و به‌طور تقریبی می‌توان گفت که این پوشش‌ها نفوذناپذیر هستند. بنابراین الکترولیت تنها از طریق نقص و ترک‌های موجود در پوشش می‌تواند به سطح زیرلایه فلزی برسد [۱۱-۱۳]. بنابراین، فعل و انفعالات واکنش‌های الکتروشیمیایی، در نقص‌هایی که از طریق الکترولیت در پوشش‌ها و بسترهای فلزی ایجاد می‌شود، صورت می‌گیرد. در ادامه، رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و پوشش کربن شبه‌الماس در محلول شبیه‌ساز بدن، توسط آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای نایکوئیست، بد و بد-فاز حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، به ترتیب در شکل ۵-الف، ۵-ب و ۵-ج نشان داده شده است. برای تحلیل داده‌های حاصل از منحنی‌های نایکوئیست و شبیه‌سازی رفتار خوردگی، بایستی نتایج به‌دست آمده را با یک مدار معادل الکتریکی، مطابقت داد. مدار معادل الکتریکی برای فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و پوشش کربن شبه‌الماس در شکل ۶-الف و ۶-ب نشان داده شده است.

مدار معادل الکتریکی ارائه شده در شکل ۶-الف، شامل المان‌های R_1 و R_2 و CPE_1 می‌باشد که به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت انتقال بار و المان فاز ثابت نمونه فولادی می‌باشد. همچنین مدار معادل الکتریکی ارائه شده در شکل ۶-ب، شامل المان‌های R_1، R_2، CPE_1 و R_3 و CPE_2 می‌باشد که به ترتیب بیانگر مقاومت محلول، مقاومت لایه پسیو، المان فاز ثابت لایه پسیو، مقاومت پوشش و المان فاز ثابت پوشش می‌باشند.

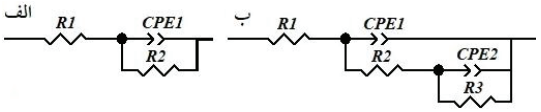
پارامترهای الکتروشیمیایی به‌دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نیز درجدول ۳، گزارش داده شده است. مطابق با نتایج به‌دست آمده در آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، در نمودارهای امپدانس فولاد ۳۱۶L، یک ثابت زمانی وجود داشته که این ثابت زمانی مربوط به خود نمونه فولادی است.



شکل ۵- نمودارهای الف) نایکوئیست ب) بد و ج) بد-فاز حاصل از آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و پوشش کربن شبه‌الماس

جدول ۳- نتایج حاصل از برازش داده‌های آزمون EIS

Sample	Rs ($\Omega.cm^2$)	Rcoat ($\Omega.cm^2$)	Rct ($\Omega.cm^2$)	CPEcoat ($\mu f.cm^{-2}s^{n-1}$)	n1	CPEdl ($\mu f.cm^{-2}s^{n-1}$)	n2
316 L	-۷۶۲۳		۵,۱ E۶		۰,۹	۰,۲۵۲۹ E-۹	
DLC	-۳۹۳۰	۱,۷۶ E۶	۲۲,۱۲ E۶	۰,۲۲۰۶ E-۹	۰,۹۲	۴۳,۱۷ E-۹	۰,۷۱



شکل ۶- مدار معادل الکتریکی برای الف) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L و ب) پوشش کربن شبه‌الماس

نمودارهای نایکوئیست به‌دست آمده در آزمون EIS نشان‌دهنده نیم‌دایره‌هایی است که مرکز آن‌ها در قسمت محور افقی می‌باشد و به آن حلقه امپدانس می‌گویند که افزایش قطر آن نشان‌دهنده مقاومت انتقال بار در فرکانس‌های پایین می‌باشد. این نیم‌دایره (حلقه امپدانس) مشخصه وجود یک المان فاز ثابت (CPE) در مدار معادل است [۵، ۱۳]. مقاومت انتقال بار که همان قطر نیم‌دایره‌ی نایکوئیست در فرکانس‌های پایین است، می‌تواند به‌عنوان معیاری برای اندازه‌گیری مقاومت به خوردگی سیستم باشد. با توجه به نمودار نایکوئیست پوشش کربن شبه‌الماس مشاهده می‌شود که این نمودار دارای دو نیم‌دایره بوده که این خود نشان‌دهنده شرایط لایه‌های سطحی با دو ثابت زمانی است که اولی مربوط به رفتار مقاومتی و خازنی لایه دوگانه الکتریکی و دیگری مربوط به رفتار مقاومتی و خازنی لایه پسیو ناشی از خوردگی پوسته‌های اکسیدی در فصل مشترک محلول و سطح پوشش است. در مدار معادل نشان داده شده در شکل ۶-ب ثابت زمانی مرتبط با فرکانس‌های بالا شامل R_1 و CPE_1 است که R_1 نشان‌دهنده مقاومت لایه اکسیدی تشکیل‌شده روی سطح پوشش و CPE_1 المان فاز ثابت مرتبط با لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک لایه اکسیدی/محلول است. ثابت زمانی دوم در فرکانس‌های کم شامل R_2 و CPE_2 است که R_2 مقاومت انتقال بار و CPE_2 المان فاز ثابت مرتبط با لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک پوشش/لایه اکسیدی است. در مجموع پارامترهای استخراج شده از نمودارهای نایکوئیست حاصل از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی حکایت از این دارند که پوشش کربن شبه‌الماس دارای مقاومت به خوردگی با ارائه بهترین رفتار پسیو است که این نتایج تطابق بسیار خوبی با نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و OCP دارد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی رفتار خوردگی پوشش کربن شبه‌الماس در محلول شبیه‌ساز بدن توسط فرایند رسوب‌دهی پرتو یونی پرداخته شد. نتایج کلی پژوهش حاضر به شرح زیر می‌باشد:

۱- نتایج آنالیز رامان حاصل از پوشش کربنی، دو پیک G و D را نشان داد که بیانگر تشکیل کربن شبه‌الماس بود. همچنین اندازه نسبت I_D/I_G در طیف رامان حاصله، برابر با ۰/۴۵ بود که عدد پایینی را در طیف پوشش‌های کربنی نشان داد.

۲- نتایج حاصل از آنالیزهای FESEM و AFM از سطح پوشش DLC نشان از ایجاد پوششی یکنواخت، پیوسته و

سطحی صیقلی با زبری nm ۹ بود.

۳- نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، کاهش قابل توجه در چگالی جریان خوردگی (I_{corr}) فولاد ۳۱۶L توسط پوشش کربن شبه‌الماس را نشان داد. همچنین نتایج به‌دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان از بالا بودن مقاومت انتقال بار و افزایش مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L با ایجاد پوشش کربن شبه‌الماس بود.

مراجع

[1]. R. Hauert, K. Thorwarth, G. Thorwarth, "An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications", Surface & Coatings Technology, 233 (2013) 119–130.

[2]. M. Sabzi, S. Moeini Far, S. Mersagh Dezfuli, "Characterization of bioactivity behavior and corrosion responses of hydroxyapatite-ZnO nanostructured coating deposited on NiTi shape memory alloy", Ceramics International, 44 (2018) 21395-21405.

[3]. G. Gotzmann, J. Beckmann, C. Wetzel, B. Scholz, U. Herrmann, J. Neunzehn, "Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications", Surface & Coatings Technology, 311 (2017) 248-256.

[4]. G.F. Huang a, Zhou Lingping b, Huang Weiqing a, Zhao Lihua a, Li Shaolu b, Li Deyi, "The mechanical performance and anti-corrosion behavior of diamond-like carbon film", Diamond and Related Materials, 12 (2003) 1406-1410.

[5]. Wei Yanga, Dapeng Xua, Yu Gaoa, Lin Hua, Peiling Keb, Jian Chen, "Microstructure, adhesion, in vitro corrosion resistance and tribological behavior of (Si:N)-DLC coated pure Ti", Diamond & Related Materials, 92 (2019) 109-116.

[6]. C. Donnet and A. Erdemir, "Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications", Advanced Materials Research, (2007), 1-147.

[7]. J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", Materials and Science Engineering: R: Reports, (2002) 129–281.

[8]. S. Aisenberg, R. Chabot. "Ion-beam deposition of thin films of diamond like carbon", Journal of applied physics, (1971) 2953-2958.

[9]. L. Zhengyu, Y. Pingmei, M. Chenglong, C. Xueqian, Zh. Guangan, X. Qunji, "Corrosion behavior of Si-DLC film in simulant solutions containing CO_2-H_2S-Cl^-", Surface & Coatings Technology, 478 (2024) 130455.

[10]. O. Burak Istanbullu, G. Akdogan, Increased body fluid repellency and electrochemical corrosion resistance of intravascular stent materials by ICP-CVD-based DLC thin-film deposition, Diamond and Related Materials, 138 (2023) 110251.

[11]. Y. Lifshitz, "Diamond-like carbon-present status", Diamond and Related Materials, 8 (1999) 1659-1676.

[12]. J. Robertson, "The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C: H", Diamond Related Material, 3 (1994) 361-368.

[13]. A.C. Ferrari, and J. Robertson, "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon", physical review B, 61 (2000) 14095-14107.

[14]. S. M. Dezfuli, M. Sabzi, "Effect of yttria and benzotriazole doping on wear/corrosion responses of alumina-based nanostructured films", Ceramics International, 44 (2018), 20245-20258.

[15]. S. Mersagh Dezfuli1, A. Shanaghi, and S. Baghshahi, "Effect of Al_2O_3 and Y_2O_3 on the corrosion behavior of ZrO_2–benzotriazole nanostructured coatings applied on AA2024 via a sol–gel method", International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials 25 (2018) 1344-1353.

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 12, No. 3, 2023

Increasing of Corrosion Resistance of 316L Steel by Amorphous Carbon Thin Film for Use in Medical Implants

Saeid Mersagh Dezfuli[1], Mohammad Reza Nourani[1], Seyed Hojatollah Hosseini[2]*, Ramezan Ali Taheri[1], Leila Siavashi[1]

[1] Nanobiotechnology Research Center, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Tehran, Iran
[2] Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Tehran, Iran

* nnshosseini@mut.ac.ir

Abstract: In this research, the diamond-like carbon coating was created by ion beam deposition with the aim of evaluating and increasing the corrosion resistance of 316L stainless steel in solution of simulated body fluid (SBF). Analyzes of the Raman Spectroscopy, field emission electron microscope (FESEM), atomic force (AFM) and electrochemical analyzes were used to characterize the structure and investigate the corrosion behavior of diamond-like carbon coating. The results of Raman analysis showed the formation of diamond-like carbon with a low I_D/I_G ratio. FESEM and AFM observations of the diamond-like carbon coating surface showed the formation of a continuous and crack-free coating with thickness of 500 nm and surface roughness of 9 nm on the surface of 316L stainless steel. The results of potentiodynamic polarization test showed a significant reduction in the corrosion current density (I_{corr}) of 316L steel by the diamond-like carbon coating. The results of electrochemical impedance test showed high load transfer resistance and increased corrosion resistance of 316L stainless steel by diamond-like carbon coating.
Keywords: Diamond like carbon, 316L steel, SBF solution, Ion beam deposition.