

کاربردهای زیستی پوشش‌های نانوساختار بر پایه کربن

سارا خمسه^{۱*}، ایمان علی بخشی^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۲- شرکت اطلس پوشش محافظ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۶۸۸۱۵-۸۴۱

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۳/۱۰ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۵/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۵/۲۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۹/۰۷/۰۷

چکیده

تعمیر و جایگزینی بافت‌ها و اندام‌های بیمار و آسیب دیده انسانی با استفاده از قطعات روز به روز در حال افزایش است. طول عمر و زیست‌سازگاری بالا، دو عامل اصلی در فرآیند طراحی و ساخت قطعات مورد استفاده در پژوهشی (نظیر ایمپلنت‌های زیستی)، محسوب می‌شوند. یکی از بزرگ‌ترین مشکلات قطعات مورد استفاده در پژوهشی سایش می‌باشد. بهمنظور بهبود مقاومت سایشی، می‌توان از پوشش‌های محافظتی استفاده نمود. از سوی دیگر، بیشتر قطعات زیستی فلزی بوده و احتمال آزاد شدن یون‌های فلزی خطرناک از سطح آن‌ها و ورود آن‌ها به بدن وجود دارد که این پوشش محافظ می‌تواند به عنوان سدی در برابر آزاد شدن و نفوذ یون‌ها به بافت بدن عمل نمایند. نتایج تحقیقات متعدد نشان داده است که پوشش‌های نانوساختار پوشش‌های الماس‌گون کربنی (Diamond-Like Carbon (DLC)) توانایی ایجاد این خواص را بر سطح قطعات زیستی دارند. پوشش‌های الماس‌گون کربنی به دلیل وجود نواحی گرافیتی بر سطح خود، ضریب اصطکاک بسیار پائینی داشته و مقاومت سایشی پوشش‌ها را بهبود می‌بخشدند. از طرفی با کنترل شرایط اعمال آن‌ها، می‌توان پوشش‌هایی با خواص مکانیکی خوب و سختی بالا (حدود الماس) را به دست آورد که خواص تریبولوژی سطح را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود خواهند بخشید. این پوشش‌ها به روش‌های متعددی نظیر لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار (PVD) و لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار (CVD) تهیه می‌شوند و با اضافه کردن عناصری نظیر نیتروژن، مس و نقره می‌توان خواص ویژه‌ای را بر سطح آن‌ها بوجود آورد. مقاله حاضر در برگیرنده مطالعات انجام شده در حوزه استفاده از پوشش‌های نانوساختار الماس‌گون کربنی (DLC) در کاربردهای پژوهشی نظیر ارتوپدی، سامانه قلبی عروقی، چشم پزشکی (لتزهای تماسی) و دندانپزشکی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های الماس‌گون کربنی، زیست‌پژوهشی، زیست‌سازگاری، روش‌های تهیه.

چکیده تصویری



تصویری از موقعیت مفصل زانو و موقعیت قرارگیری پروتز زانو.

Biomedical Applications of Nanostructured Carbon-Based Coatings

Sara Khamseh, Eiman Alibakhshi

1- Department of Nanomaterials and Nanocoatings, Institute for Colour Science and Technology, P. O. Box: 16765-654, Tehran, Iran.

2- Atlas Protecting Coating Company, P. O. Box: 1668815-841, Tehran. Iran.

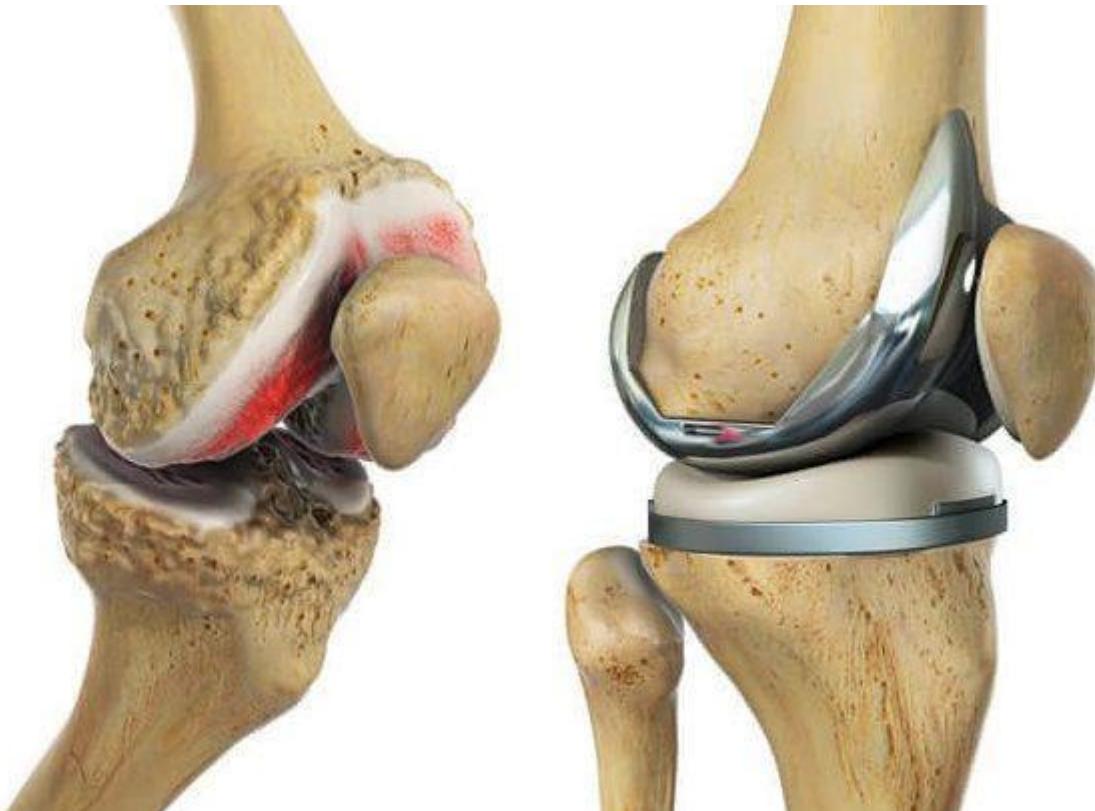
Abstract

The repair and replacement of diseased tissues and injured organs of humans is increasing day by day. Long lifetime and high biocompatibility are two main factors in the process of designing and manufacturing components used in medicine (such as biological implants). Wear is one of the biggest problems with the parts used in medicine. The protective coatings can be used to improve the wear resistance. On the other hand, most of the biodegradable parts are metallic, and there is a possibility that dangerous metal ions will be released from their surface and enter the body. Protective coatings can be used as a barrier against the release and penetration of ions affect the body's tissues. Numerous studies have shown that nanostructured diamond-like carbon coatings (DLC) have the ability to create these properties on the surface of biological components. These coatings are produced with several methods, such as the physical vapor barrier layer (PVD) and the chemical vapor barrier chemical layer (CVD), and by doping elements of nitrogen, copper and silver, unique properties can be created on their surface. The present paper includes studies in the field of using diamond carbon nanostructured coatings such as (DLC) in medical applications such as orthopedics, cardiovascular system, ophthalmology and dentistry.

Keywords

Diamond-like carbon coatings, Biomedical, Biocompatibility, Synthesis methods.

Graphical abstract



Schematic of the knee joint position and the position of the knee prosthesis.

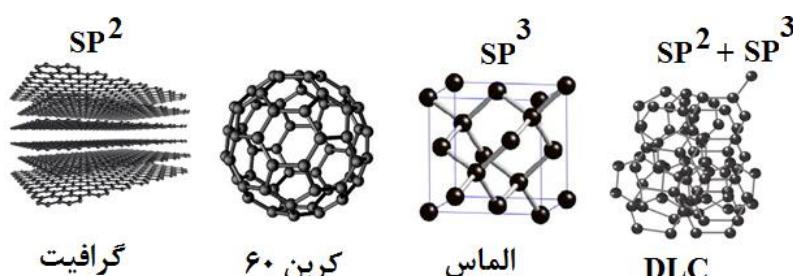
۱- مقدمه

چهار اتم همسایه از طریق اربیتال‌های اتمی sp^3 متصل هستند. به نظر می‌رسد بخاطر سختی بالای کربن، در شرایط سایشی، مرز مشترک آن با سطح گرم می‌شود و کربن‌های سطحی، تشکیل هیدروکربن می‌دهند و این هیدروکربن‌ها نقش روانکار را بازی کرده و اصطکاک و سایش را کاهش می‌دهند. الماس و پوشش‌های آن دارای کاربردهای فراوانی می‌باشند [۵-۸]. الماس طبیعی بسیار گران قیمت می‌باشد، بنابراین پوشش‌های بر پایه آن جایگزینی به صرفه برایش می‌باشند. پوشش‌های الماس با استفاده از روش لایه نشانی شیمیابی از فاز بخار (CVD) و در دمای زیرلایه 800 درجه سانتی‌گراد تهیه شده‌اند و چسبندگی خوبی بر سطح سیلیکون دارند، ولی بر سطح سایر زیرلایه‌ها به منظور بهبود چسبندگی به يك لایه میانی نیاز است. مشکل اصلی پوشش‌های الماس، زیری سطح آن‌هاست و روش‌های مختلفی جهت آماده‌سازی سطح آن‌ها به کار گرفته شده است که از میان آن‌ها روش لیزر موثر بوده و پوشش‌های الماس پس از آماده‌سازی، رفتار سایشی شبیه الماس حجیم داشتند [۹، ۱۰]. تلاش‌های زیادی جهت تهیه پوشش‌های زیست‌پژوهی کارآمد از الماس بلوری صورت گرفته است اما با توجه به ریزساختار رشد و ساختار آن‌ها، این پوشش‌ها زبر و تراشه‌ای شکل هستند. ساختار زبر و تراشه‌ای این پوشش‌ها منجر به نرخ بسیار بالای سایش آن‌ها می‌شود به‌طوری‌که روش‌های معمولی که برای آماده‌سازی این مدل از سطوح استفاده می‌شوند، بر سطح قطعات واقعی نظیر پروتز زانو، به دلیل شکل پیچیده آن‌ها، قابل استفاده نیستند. اشکال مختلف از اتصالات کربنی در شکل ۱ آورده شده است.

کربن بی‌شکل نظام ساختاری در برده طولانی ندارد و نظام ساختاری آن در مناطق کوچکی است که می‌تواند مخلوطی از پیوندهای sp^2 ، sp^3 (گرافیت) و sp^2 (الماس) باشد. چگونگی نظام ساختاری در برده کوتاه در ساختار کربن بی‌شکل به شدت بر خواص نهایی آن تاثیرگذار است. پوشش‌های کربن بی‌شکل سخت عموماً با عنوان الماس‌گون کربنی^۱ (DLC) شناخته می‌شوند. این پوشش‌ها سخنی بالایی دارند و در دسته مواد بی‌شکل نیمه‌پایدار قرار می‌گیرند و شامل فازهای میکرو یا نانوبلوری هستند. همانطور که می‌دانیم، پیوندهای بین اتمی کربن-کربن دو نوع است: شکل سه‌کنجی^۲ یا sp^2 که در گرافیت دیده می‌شود و شکل چهارکنجی^۳ یا sp^3 که در الماس دیده می‌شود.

^۱ Diamond-Like Carbon

کربن ماده‌ای ویژه با خواص فلزی و غیرفلزی است و به دو شکل بلوری و بی‌شکل وجود دارد [۱]. کربن بلوری در سه شکل الماس، گرافیت و خانواده فولرن^۱ وجود دارد. کربن فولرن شامل چامد با ساختار صفحه‌ای هستند و در مقابل، کربن فولرن شامل شبکه‌هایی محدود می‌باشد که ساختار صفحه‌ای ندارند. گرافیت ساختار صفحه‌ای شش‌تایی از کربن دارد که هر لایه با نیروهای ضعیفی به سایر لایه‌ها پیوند خورده است و خواص روانکاری فوق العاده‌ای دارد. در ساختار گرافیتی، اتم‌های کربن قرار گرفته در صفحات پایه، به صورت مثلثی با پیوندهای قوی کوالانسی با سه اتم کربن همسایه خود اربیتال‌های هیبریدی sp^2 پیوند برقرار کرده است و صفحات کربنی از طریق پیوندهای ضعیف و اندروالسی در کنار هم قرار گرفته‌اند. این صفحات در صورت اعمال نیرو، قادرند خود را در جهت تنفس وارد شده هماهنگ کرده و به آسانی بر روی هم سرخورده و حرکت کنند و همین حرکت باعث کاهش ضربی اصطکاک می‌شود. از سوی دیگر، به نظر می‌رسد که نیروهای قوی بین اتمی در هر یک از صفحات گرافیت، سبب مقاومت به سایش بالای آن می‌گردد. شرایط محیطی بر ضربی اصطکاک و مقاومت به سایش پوشش‌های گرافیتی موثر است به‌طوری‌که این پوشش‌ها در محیط‌های مرتبط ضربی اصطکاک و مقاومت به سایش کمتری دارند که علت آن جذب بخار آب و سایر گازها از محیط است که نیروهای بین صفحه‌ای را سبک نموده و سبب جابجایی راحت‌تر صفحات بر روی یکدیگر می‌شوند. ساختارهای کربن فولرن هم نقش موثری در کاهش ضربی اصطکاک و افزایش مقاومت به سایش دارند. یکی از مهم‌ترین شکل‌های کربن فولرن، کربن 60 (C_{60}) می‌باشد. ملکول‌های کربن 60 دارای تقارن کروی کامل بوده، بسیار پایدار هستند و به هیچ اتم دیگری برای رسیدن به پایداری شیمیابی نیاز ندارند. این ملکول‌ها با ملکول‌های کناری خود اتصال‌های ضعیفی برقرار می‌کنند و انرژی سطحی پایینی دارند و همین اتصالات ضعیف تأثیرات مثبتی بر ضربی اصطکاک و مقاومت به سایش آن‌ها دارند. این گروه از کربن‌ها دارای پتانسیل بالایی جهت کاربردهای مکانیکی و تریبولوژی هستند. در گزارش‌هایی، کربن فولرن بجای گرافیت و دی‌سولفید مولیبدن به روغن‌های معدنی اضافه شده است و نتایج حاکی از خواص خودروانکاری بهتر آن‌ها در مقایسه با گرافیت و دی‌سولفید مولیبدن می‌باشد [۲-۴]. الماس ساختار بلوری fcc دارد که در آن 4 اتم کربن اضافه وجود داشته که در موقعیت تتراهدرال قرار گرفته‌اند و با پیوندهای قوی کوالانسی به



شکل ۱- اشکال مختلف از اتصالات کربنی

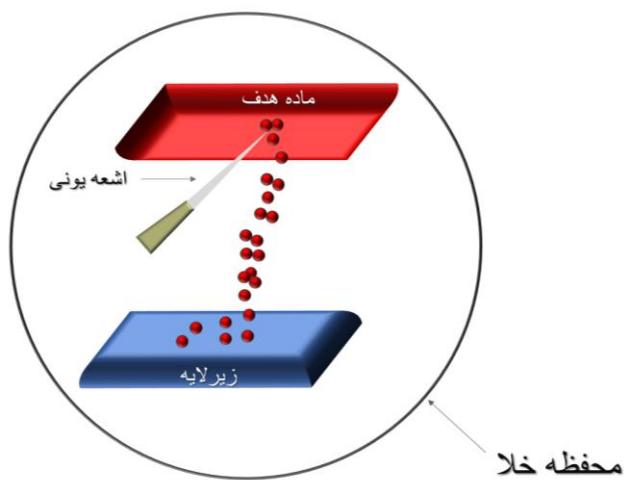
مقاله

گرفته است که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از:
لایه نشانی با استفاده از پرتو یونی
لایه نشانی با استفاده از لیزر پالسی
لایه نشانی با استفاده از قوس کاتدی تصفیه شده
کندوپاش مغناطیسی

لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار در محیط پلاسمای RF
کاشت یون با استفاده از منبع پلاسما

الگویی از روش لایه نشانی با استفاده از پرتو یونی در شکل ۲ نشان داده شده است. در روش لایه نشانی با استفاده از پرتو یونی، سطح مورد نظر، تحت خلا با یون‌های پرانرژی متان بمباران می‌شود. در اثر برخورد ذرات پرانرژی با سطح ملکول متان، این ملکول می‌شکند و قسمت عمده هیدروژن موجود در آن، آزاد می‌شود. با توجه به این که در این روش اتم‌ها با سرعت پائین به سطح می‌رسند، پوشش زبری بسیار کمی دارد [۱].

لیو^۱ و همکارانش [۱] سختی نوب برای پوشش الماس‌گون کربنی را ۶۰۰۰ کیلوگرم/میلی‌متر مربع گزارش کردند. سرعت سایش با استفاده از سوزن زیرکونیایی ارزیابی و زیر^{-۷} ۱۰ میلی‌متر مکعب/نیوتون متر و ضریب اصطکاک خشک در محدوده ۰/۱ تا ۰/۰۲ گزارش شده است. نمودار ضریب اصطکاک این پوشش‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. در روش لایه نشانی با استفاده از لیزر پالسی (شکل ۴)، منبع کربنی، گرافیت یا یک ماده پلی کربنات است که تحت خلا، با استفاده از لیزر تبخیر می‌شود. زمانی که منبع کربنی یک ماده پلی کربناتی است، به آن پوشش کربن الماس مانند هیدروژنه (a-C:H) می‌گویند. واودین^۲ و همکارانش [۲، ۳] پوشش‌های کربن الماس مانند را با استفاده از این روش تهیه کردند. مشخصات پوشش‌های تهیه شده با این روش در جدول ۱ نشان داده شده است.



شکل ۲- الگویی از روش لایه نشانی با استفاده از پرتو یونی.

در ساختار پوشش‌های نانوساختار کربن الماس مانند (DLC) هر دو نوع پیوند sp^3 و sp^2 وجود داشته و خواص نهایی این پوشش‌ها به شدت تابع نسبت پیوندهای sp^3 به sp^2 است. این پوشش‌ها شامل شبکه‌ای تصادفی از اتم‌های کربن با پیوندهای کووالانسی هستند که در قالب مخلوطی از اربیتال‌های تتراغونال (sp^3) و تریگونال (sp^2) شکل گرفته اند. به عنوان مثال، هر چه نسبت sp^3/sp^2 بیشتر باشد پوشش سختی و تردیت^۳ بالاتری دارد و هر چه این نسبت کمتر باشد، مقاومت به سایش پوشش بهبود می‌یابد و خواص زیست‌سازگاری بهتری را نشان می‌دهد [۱۱-۱۳]. اگر چه این پوشش‌ها را به نام الماس‌گون کربنی می‌شناسیم ولی آن‌ها نظم بلوری و سختی بالای الماس را ندارند و دارای ساختاری بی‌نظم می‌باشند. ساختار ویژه این پوشش‌ها، این اجازه را می‌دهد تا سایر عناصر به راحتی وارد ساختار پوشش شده و خواص ویژه‌ای در آن ایجاد کنند که این پوشش‌ها را جهت کاربردهای ویژه نظری کاربردهای پژوهشی مناسب می‌سازد [۱۱-۱۳]. بنابراین، این پوشش‌ها قابلیت طراحی بسیار گسترده‌ای را دارند و با موفقیت توسط روش‌های تحت خلا بر سطح انواع زیرلایه‌ها در دمای اتفاق، تهیه شده‌اند و نتایج بدست آمده نشان داده است که چسبندگی این پوشش‌ها بر سطح زیرلایه‌هایی که قابلیت شکل‌دهی فاز کاریبید را دارند (Si, Fe, Ti) بیشتر است [۱۱-۱۵]. پوشش‌های الماس‌گون کربنی به جهت خواص ویژه‌ای نظری سختی بالا، مقاومت به سایش و خوردگی خوب و خواص نوری ویژه بسیار مورد توجه هستند و کاربردهای گسترده‌ای در پوشش‌های تریبولوژی و کاربردهای الکترونیکی، نوری و زیست‌فناوری دارند [۱۱-۱۶]. پوشش‌هایی محافظتی که به منظور استفاده در قطعات ارتقایی، قلب و عروقی و سایر کاربردهای زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید سختی بالا (۱۵ تا ۴۰ گیگاپاسکال) و سایش کمی داشته و همچنین، کاملاً زیست سازگار باشند. پوشش‌های DLC به شرط کنترل شرایط تهیه و دستیابی به ریزساختار بهینه، دارای تمامی خواص بالا می‌باشند [۱۲-۱۴].

با توجه به روش‌های تهیه این خانواده از پوشش‌ها، عنصر هیدروژن در اغلب موارد در ساختار آن‌ها وجود دارد و تا ۴۰ درصد اتمی وارد ساختار کربنی شده و در نواحی از شبکه کربنی که چگالی الکترونی کمتری دارند، جای DLC وجود هیدروژن در ساختار پوشش‌های تاثیر زیادی بر خواص مکانیکی و تریبولوژی آن‌ها دارد. سایر اضافه شونده‌های معمول به ساختار این پوشش‌ها عبارتند از: نیتروژن، سیلیکون، گوگرد، تنگستن، تیتانیم، نقره و مس. امروزه اصلاح سطحی از طریق اعمال پوشش‌های محافظت، به طور فزاینده‌ای، در حال تبدیل شدن به یک روش محبوب به منظور بهبود خواص سطحی مواد زیست‌پژوهی و ایمپلنت‌ها، می‌باشد. در میان روش‌های مختلف اصلاح سطحی، روش‌های بر پایه پلاسما، به دلیل عملکرد خوب و هزینه پایین توجه زیادی را به سمت خود جلب نموده‌اند [۱۱-۱۳].

۲- روش‌های لایه نشانی پوشش‌های نانوساختار الماس گون کربنی (DLC)

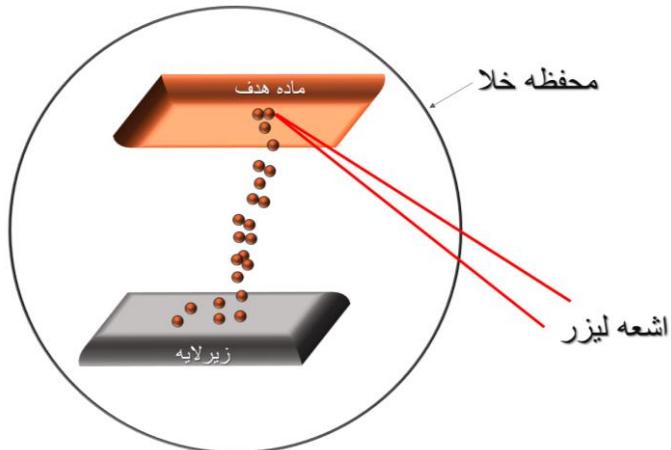
روش‌های زیادی جهت تهیه لایه‌های نازک نانوساختار الماس گون کربنی (DLC) با استفاده از پیش ماده‌های مختلف کربن‌دار، مورد استفاده قرار

¹ Liu

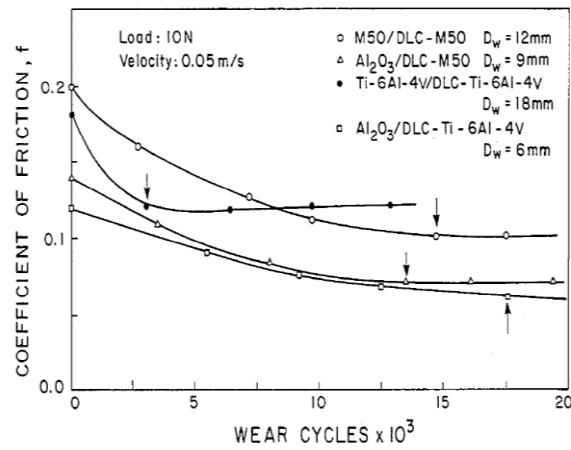
² Voevodin

جدول ۱- جنس ماده هدف، اتمسفر فرآیند و خواص مکانیکی و سایشی انواع پوشش‌های پایه کربنی در مقایسه با پوشش TiC [۷].

جنس ماده هدف و شرایط محیطی فرآیند لیزر پالسی	پوشش نهایی	سختی (گیگاپاسکال)	ضریب اصطکاک	محدوده سرعت سایش ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$)
گرافیت تحت خلا 10^{-5} پاسکال	DLC	۶۰	۰/۰۸	$10^{-8}-10^{-9}$
پلی کربنات تحت خلا 10^{-5} پاسکال	H:DLC	۱۵	۰/۰۷	$10^{-5}-10^{-6}$
تحت نیتروژن $0/5$ پاسکال	TiCN	۴۲	۰/۲۴	$10^{-5}-10^{-6}$



شکل ۴- الگویی از روش لایه نشانی با استفاده از لیزر پالسی.



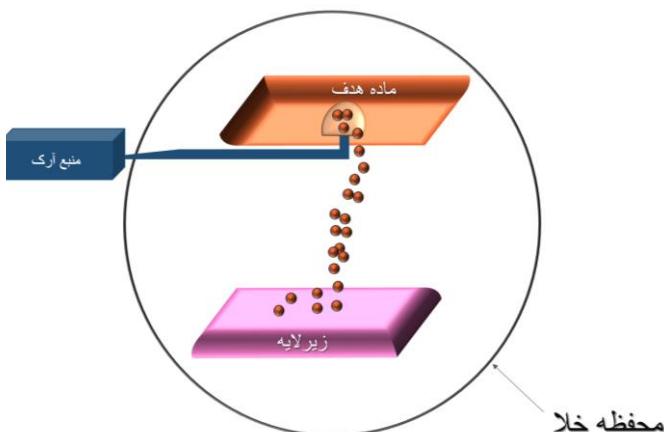
شکل ۳- رابطه بین ضریب اصطکاک و چرخه سایش پوشش‌های پایه کربنی [۱۱].

در صد سیلیکون و اکسیژن خواهد بود. با استفاده از این روش می‌توان با انتخاب عناصری نظیر گوگرد، نیتروژن و یا فلورین، ضریب اصطکاک پوشش‌ها را کاهش داد. پوشش‌های کربنی تهیه شده با این روش دارای زبری پایینی هستند ولی به خاطر وجود هیدروژن در ساختارشان، به سختی پوشش‌های سخت کربنی بی نظم نیستند ولی سختی آن‌ها همچنان قابل رقابت با پوشش‌های سختی نظیر نیترید تیتانیم و آلومینا است [۱۱]. در روش لایه نشانی با استفاده از قوس کاتدی (شکل ۵)، می‌توان از ماده هدف گرافیتی استفاده و پوشش‌های الماس‌گون کربنی بسیار سخت بدون هیدروژن تهیه نمود [۴].

سرعت سایش با استفاده از سوزن یا قوت ارزیابی و زبر 10^{-9} میلی‌متر مکعب/نیوتن متر گزارش شده است. مشکل اصلی روش لایه نشانی با استفاده از لیزر پالسی این است که قطراتی از ماده هدف در اثر انرژی لیزر کنده شده و بر سطح پوشش ایجاد زبری می‌کنند و این زبری به آسانی قابل از بین بردن نیست. از طرفی پوشش‌های کربنی تهیه شده با این روش دارای تنفس داخلی بالایی هستند.

مدبر^۱ و همکارانش [۱۷] پوشش‌های الماس‌گون کربنی را با استفاده از این روش تهیه کردند. نتایج حاصل نشان داد که دمای زیرلایه تاثیر به سزایی بر ریزساختار و خواص پوشش نهایی دارد. در گزارشی دیگر، پوشش‌های DLC تهیه شده با استفاده از روش لیزر پالسی که در دماهای زیرلایه بالاتر تهیه شده بودند بیشتر شکل گرافیتی داشتند و مقاومت الکتریکی کمتر و پهنای باند نوری کوچکتری داشتند [۱۸].

یکی از ساده‌ترین روش‌های تهیه پوشش‌های DLC، انجام هم‌زمان بمباران یونی و متراکم‌سازی ترکیباتی است که فشار بخار پایین دارند. قطع شدن پیوندهای C-H باعث آزاد شدن هیدروژن در خلا می‌شود و در ادامه لایه کربنی هیدروژن دار شکل می‌گیرد. بر مبنای ماده پیش‌ساز کربنی مورد استفاده، می‌توان پوشش‌های کربنی حاوی عناصر اضافه شونده را تهیه کرد. به عنوان مثال، اگر از فروسن به عنوان پیش‌ماده استفاده شود، پوشش DLC حاوی مقادیر کمی از آهن خواهد بود و یا اگر از پیش‌ماده سیلوکسان استفاده شود، پوشش کربنی حاوی چند



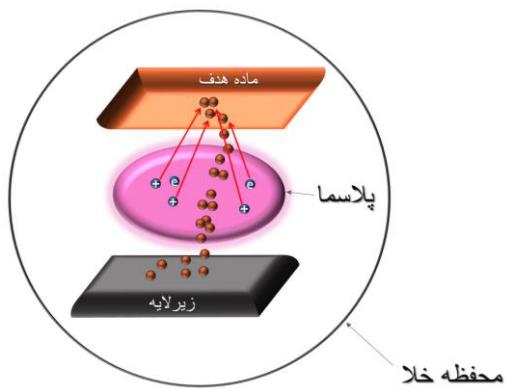
شکل ۵- الگویی از روش لایه نشانی با استفاده از قوس کاتدی.

^۱ Modabber

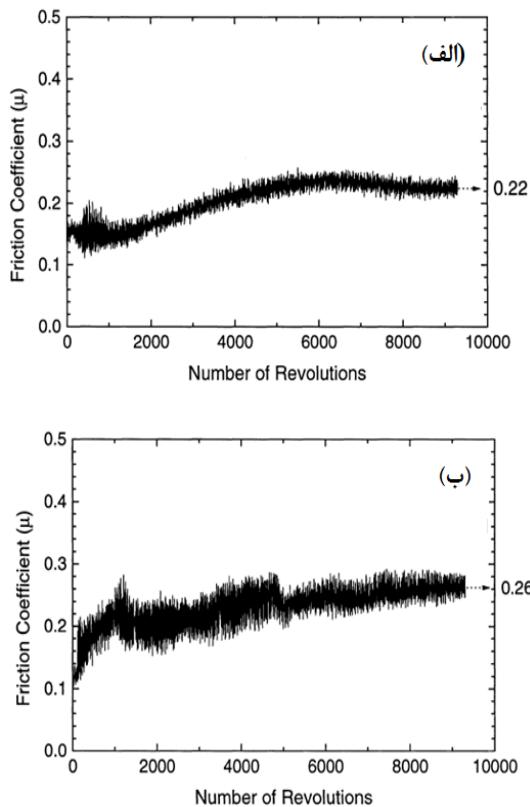
مقاله

(شکل ۸)، نویسندها این اختلاف را به تفاوت نسبت کربن به هیدروژن و تفاوت میزان sp^3 پوشش‌ها نسبت دادند. ایاموتو و همکارانش [۲۳] پوشش‌های الماس گون کربنی را با استفاده از روش لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار تهیه کردند و نتایج حاصل نشان داد، زمانی که از گاز متان به عنوان منبع کربنی استفاده می‌شد، پوشش‌ها در مقایسه با گاز استیلن خواص مکانیکی بهتری دارند.

۳- خواص تریبولوژی پوشش‌های الماس گون کربنی
در بسیاری از کاربردهای زیست پزشکی سرعت سایش و ضریب اصطکاک پوشش محافظت بایستی بسیار پایین باشد.



شکل ۶- الگویی از روش لایه نشانی با استفاده از کندوپاش.



شکل ۷- مقایسه ضریب اصطکاک پوشش‌های CN_x /اعمال شده بر سطح زیرلایه‌های (الف) تیتانیمی و (ب) زیرکونیایی [۲۱].

این پوشش‌ها همگن بوده و زبری سطح بسیار پایینی دارند. زو^۱ و همکارانش [۱۹]، این پوشش‌ها را با استفاده از روش قوس کاتدی تهیه و زبری سطح آن‌ها را برابر با 4×10^{-4} نانومتر و تنفس داخلی آنها در محدوده ۷ تا ۱۰ گیگاپاسکال و سختی بالای آن‌ها موجب افت سختی پوشش‌ها مناسب ولی تنفس داخلی بالای آن‌ها موجب افت چسبندگی خواهد شد. در گزارشی دیگر، پوشش‌های DLC با استفاده از سامانه قوس کاتدی تهیه شدند و اثر ضخامت بر خواص مختلف این پوشش‌ها مورد بررسی قرار گرفت [۱۹]. پوشش‌های با ضخامت بیشتر، زبری سطح کمتر و خواص مکانیکی بهتری را از خود نشان دادند.

در روش کاشت یون با استفاده از پلاسماء، پلاسمای پالسی خاصی تحت خلا تشکیل می‌شود و قطعه موردنظر داخل آن غوطه‌ور می‌شود. پالس‌های پلاسمای یون‌های کربنی شتاب می‌دهند و آن‌ها را به سمت زیرلایه پرتاب می‌کنند [۶]. پوشش‌های کربنی بدست آمده با این روش، هیدروژن نداشته، تنفس داخلی بالای دارند و سخت هستند. سختی برابر با 45×10^{-4} گیگاپاسکال همراه با ضریب اصطکاک پایین برای این پوشش‌ها گزارش شده است [۲۰]. روش دیگری که جهت لایه نشانی پوشش‌های کربنی مورد استفاده قرار می‌گیرد، روش کندوپاش است (شکل ۶). روش کندوپاش یکی از روش‌های لایه نشانی فیزیکی از فاز بخار است [۱۵، ۱۶، ۱۱]. پنگ^۲ و همکارانش [۱۰]، از روش کندوپاش حریان مستقیم، جهت لایه نشانی پوشش‌های کربنی بدون هیدروژن استفاده کردند. به‌منظور تهیه این پوشش‌ها، تارگت گرافیتی تحت گاز آرگون کندوپاش شد و پوشش‌هایی با زبری پایین و با ضخامت ۲ میکرومتر بدست آمد. روش کندوپاش، روشی معمول جهت لایه نشانی پوشش‌های کربنی و کربن نیتریدی (CN_x) بر سطح حافظه‌های مغناطیسی می‌باشد. به‌منظور تهیه پوشش‌های کربن نیتریدی، گاز نیتروژن به عنوان گاز واکنشی، همراه با گاز آرگون وارد محفظه لایه نشانی می‌شود.

برویتمان^۳ و همکارانش [۲۱]، از این پوشش‌ها به‌منظور کنترل ضریب اصطکاک بر سطح قطعات ارتودپدی بر پایه زیرکونیا استفاده نمودند. نمودار مقایسه ضریب اصطکاک پوشش‌های CN_x اعمال شده بر سطح زیرلایه‌های تیتانیمی و زیرکونیایی در شکل ۷ نشان داده شده است. لایه نشانی شیمیایی از فاز بخار (CVD) شامل تجزیه حرارتی پیش ماده‌ای مشخص می‌باشد و به‌فور به‌منظور پوشش دهی ابزارها و ادوات نیمه‌هادی استفاده می‌شود. با افزودن یک پلاسمای الکتریکی می‌توان دمای فرآیند را کاهش داد. این سامانه به راحتی جهت لایه نشانی پوشش‌های الماس گون کربنی مناسب است. اردمنیر^۴ و همکارانش [۲۲]، از چهار گاز مختلف شامل متان، اتان، استیلن و اتیلن به‌منظور تهیه پوشش‌های کربنی بر سطح استیلن استفاده کردند. پایین‌ترین ضریب اصطکاک و نرخ سایش برای گاز متان و بالاترین برای گاز استیلن بود

¹ Oh

² Peng

³ Broitman

⁴ Erdemir

تجربی به دست آمده در بهبود خواص مفصل‌های جایگزین ران با استفاده از پوشش‌های کربنی نتایج بسیار قابل قبولی در برداشته است. گزارش‌های متعدد در زمینه اصلاح سطحی مفصل‌های ران ساخته شده از CoCr، آلومینا و CoCr از طریق پوشش‌های الماس‌گون کربنی نتایج قابل قبولی را ارائه کرده‌اند [۳۱-۳۲]. به عنوان مثال تغییرات زبری سطح، ضریب اصطکاک و سرعت سایش آلیاژ CoCr بدون پوشش و پوشش داده شده با DLC در جدول ۲ نشان داده شده است [۲۸].

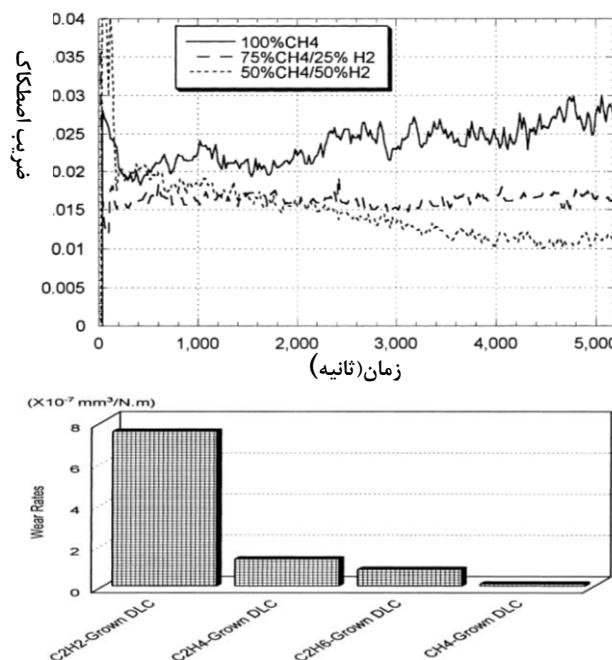
ناته^۱ و همکارانش [۳۲]، از ماشین شبیه ساز سایش زانو جهت مقایسه خواص پروتزهای تهیه شده از CoCr، آلومینا و CoCr پوشش داده شده با الماس‌گون کربنی استفاده کردند و نتایج نشان داد، میزان سایش قطعه پوشش داده شده ۴۰٪ کمتر از نمونه بدون پوشش است. تصویر کنديل زانو پوشش داده شده با DLC و مقایسه میانگین نرخ سایش کنديل زانوی پوشش داده شده با انواع پوشش‌های محافظ در شکل ۱۰ و جدول ۳ نشان داده شده است.

گروهی دیگر با شبیه‌سازی سایش در مفصل باسن، پروتزهای ساخته شده از فولاد ضدزنگ و آلیاژهای CoCrMo و Ti-6Al-4V با پوشش کربن الماس مانند را مورد مقایسه قرار دادند. نتایج حاصل نشان داد که سرعت سایش، بین ۳۰ تا ۶۰۰ برابر کمتر از پروتزهای بدون پوشش و سرعت خوردگی قطعات پوشش داده شده با کربن، در محلول ده درصد اسید هیدروکلریک، ۱۰۰۰ برابر کمتر بود. با مقایسه نتایج بالا این نکته مشخص می‌شود که منبع تهیه پوشش الماس‌گون کربنی بر خواص سایشی و زیستی سیلر موثر است و پوشش‌های تهیه شده با استفاده از گاز مثان خواص بهتری در مقایسه با پوشش‌های تهیه شده با استفاده از گاز استیلن دارند. نتایج حاصل از شبیه ساز مفصل باسن نشان می‌دهد که پوشش‌های کربنی در مقایسه با آلومینا، سایش را بر سطح پروتز تا نصف کاهش می‌دهند و در عین حال پوشش‌های کربنی، تردیت پوشش‌های سرامیکی (آلومینا) را ندارند. به علاوه، این پوشش‌ها خوردگی و خروج فلزات به داخل بدن را به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌دهند [۳۳، ۳۴].



شکل ۹- تصویری از موقعیت مفصل زانو و موقعیت قرارگیری پروتز زانو [۳۱].

^۱ On[~] ate



شکل ۱- ضریب اصطکاک و نرخ سایش پوشش‌های الماس‌گون کربنی تهیه شده تحت اتمسفرهای مختلف [۲۷]

نتایج تجربی و شبیه‌سازی‌های کامپیوتی نشان داده است که در حین آزمایش سایش، لایه رویی از پوشش‌های کربن بی‌شكل تبدیل به گرافیت می‌شود به طوری که صفحات پایه آن به موازات سطح قرار می‌گیرند. این تبدیل‌ها منجر به سرعت سایش پایین و ضریب اصطکاک کم (۰/۰۲) پوشش می‌گردد [۲۴]. صرف نظر از این که پیوندهای پوشش کربنی بی‌شكل، بیشتر از نوع گرافیتی یا الماسی باشند، سطح آن از لایه‌ای تک ملکولی از هیدروژن پوشیده شده است. این پوشش هیدروژنی تا فشار یک گیگاپاسکال را تحمل کرده و چسبندگی پوشش به سطح زیرلایه را تقویت می‌کند. یکی از عواملی که مقاومت به سایش پوشش‌های کربنی را کاهش می‌دهد، رطوبت است. علت این پدیده مشخص نیست ولی سازوکار پیشنهادی برای این است که ملکول‌های آب با هیدروژن پیوند داده و یک سطح فعال را شکل می‌دهند.

۴- کاربردهای ارتوپدی پوشش‌های الماس‌گون کربنی

قطعات ارتوپدی بر پایه پلی اتیلن بهوفور در ساخت جایگزین‌های زانو و باسن مورد استفاده قرار می‌گیرند. این قطعات جایگزین به جهت شرایط کارکرد خود، از ناحیه مفصل بشدت در معرض سایش قرار دارند (شکل ۹). شکل گیری برآدهای بسیار ریز از پلی اتیلن، منجر به آسیب دیدن بافت‌های بدن می‌شود. این ذرات بسیار ریز، با سازوکار بیگانه خواری منجر به زخم‌های التهابی و از بین رفتن بافت استخوان شده و منجر به درد و غیر ضدعفونی شدن پروتز می‌شوند. پوشش‌های کربن الماس مانند بهمنظور کنترل این اتفاقات بر سطح این پروتزها اعمال و نتایج خوبی به دست آمده است [۲۸-۲۵]. یکی از مشکلات پروتزهای سرامیکی مفصل زانو این است که مقاومت به شکست ترد پایینی دارند. در این شرایط اعمال یک پوشش سخت با ضریب اصطکاک پایین بر سطح آن می‌تواند بهترین راه حل باشد [۱۲-۱۴]. نتایج

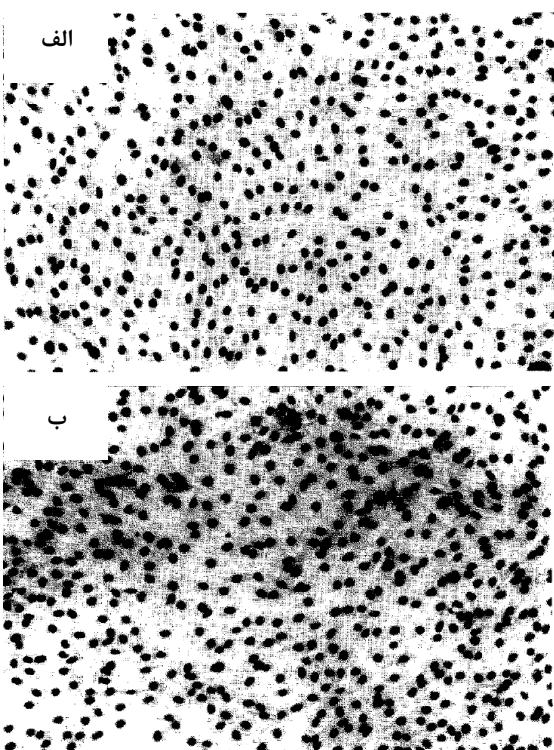
مقاله

جدول ۲ - مقایسه زبری سطح، ضریب اصطکاک و سرعت سایش آلیاژ $CoCr$ بدون پوشش و پوشش داده شده با DLC [۲۸]

سرعت سایش (mm^3/Nm)	ضریب اصطکاک	زبری سطح	شرایط ارزیابی	نوع نمونه
$1/76 \times 10^{-7}$	۰/۰۵	۰/۰۲ میکرومتر	نیرو: ۱۰ نیوتون سرعت: ۶ سانتی‌متر/ثانیه محیط: SBF	آلیاژ $Co-Cr-Mo$ بدون لایه
	۰/۰۵	۰/۰۶ میکرومتر	شعاع مسیر سایش: ۸ میلی‌متر تعداد چرخه ۱۲۰۰۰	
$2/02 \times 10^{-7}$	۰/۱۴±۰/۰۱	۰/۰۲ میکرومتر	نیرو: ۱۰ نیوتون سرعت: ۶ سانتی‌متر/ثانیه محیط: SBF	آلیاژ $Co-Cr-Mo$ پوشش داده شده با لایه DLC
	۰/۱۴±۰/۰۱	۰/۰۶ میکرومتر	شعاع مسیر سایش: ۷ میلی‌متر تعداد چرخه ۱۲۰۰۰	

جدول ۳ - مقایسه میانگین نرخ سایش کندیل زانوی پوشش داده شده با انواع پوشش‌های محافظ [۳۲]

میانگین سایش (میلی گرم)	جنس کندیل زانو
-۰/۰۶۹۰	$Co-Cr-Mo$
-۳/۵۳۱	پوشش $Co-Cr-Mo$ داده شده با TiN
-۰/۱۳	اصلاح شده با کاشت یون N^{+} $Co-Cr-Mo$
-۰/۱۵	پوشش $Co-Cr-Mo$ داده شده با DLC

شکل ۱۱- (الف) فیبروپلاست موش بر سطح بافت بدون پوشش و (ب) فیبروپلاست موش بر سطح بافت پوشش داده شده با DLC [۳۵]شکل ۱۰- تصویر کندیل زانو پوشش داده شده با DLC [۳۱]

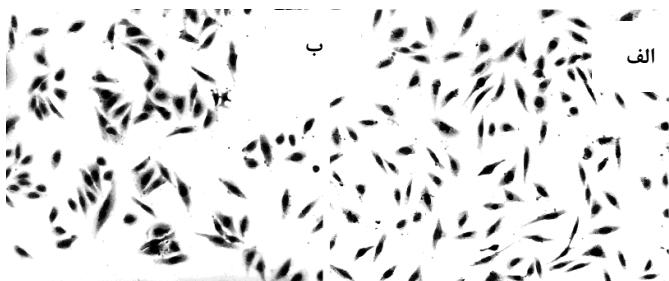
۵- زیست‌سازگاری پوشش‌های کربن الماس‌گون

برای هر پوششی که قرار است در آزمون‌های درون تنی (*in vivo*) مورد آزمایش قرار بگیرد، زیست‌سازگاری از اهمیت بالایی برخوردار است. تامسون^۱ و همکارانش [۳۵]، ماکروفازهای صفاقی و فیبرو پلاست‌های موش را بر سطح پوشش الماس‌گون کربنی قرار دادند و سطح LDH (lactate dehydrogenase) را با سنجش طول عمر سلول‌ها بررسی کردند و هیچ علامتی از سمیت سلولی مشاهده نشد. شکل ۱۱، فیبروپلاست موش بر سطح بافت بدون پوشش و با پوشش DLC را نشان می‌دهد.

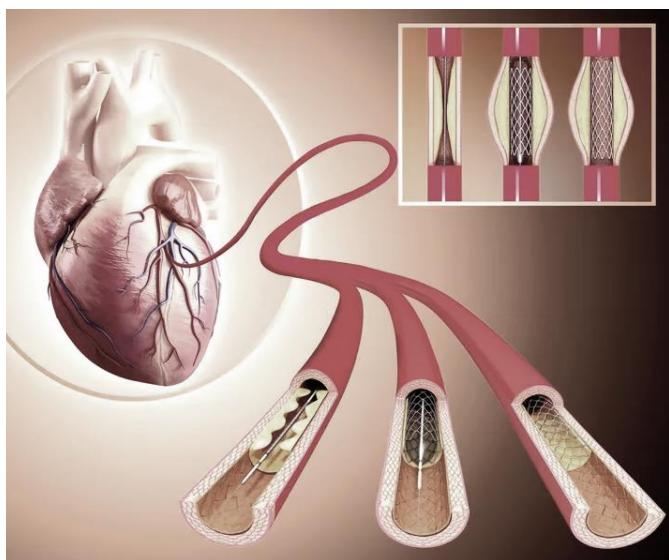
¹ Thompson

نشان داد که ورود کلسیم، منجر به بهبود خواص مکانیکی و چسبندگی شده و در عین حال سلول‌های استخوانی چسبندگی خوبی به این پوشش‌ها داشتند و در عین حال سرعت رشد سلولی بر سطح این پوشش‌ها بالا بود. در تحقیقی دیگر، پوشش‌های کامپوزیتی الماس‌گون کربنی با F و Si بر سطح پیچ‌های ارتوپدی اعمال شدند و نتایج حاکی از کاهش ضریب اصطکاک و کاهش نیروی چرخشی لازم جهت محکم کردن این پیچ‌ها در بافت استخوان بود [۴۰].

گوتنسون^۱ و همکارانش [۴۱]، آزاد شدن نیکل و مس به داخل پلاسمای بدن را از سطح دریچه‌های قلب مصنوعی پوشش داده شده با پوشش‌های کربنی بعد از یک دوره ۹۶ ساعته، با استفاده از طیف‌ستجی جذب اتمی مورد بررسی قرار دادند و نشان دادند که پوشش‌های کربنی، آزاد شدن یون‌های فلزی را به میزان بسیار بالایی کاهش می‌دهند [۴۰]. در گزارشی دیگر، سطح پلی‌یورتان با پوشش‌های کربنی پوشش داده شد و سازگاری با خون آن مورد بررسی قرار گرفت و نتایج بسیار خوبی گزارش شده است [۴۲].



شکل ۱۲- تصویری از شکل سلول‌های استئوپلاست بر سطح (الف: پلی‌استایرن، ب: پلی‌استایرن پوشش داده شده با DLC). [۳۸]



شکل ۱۳- تصویری از انواع استنت مورد استفاده در عروق قلب [۴۱].

^۱ Guttensohn

نتایج مشابهی توسط آلن^۲ و همکارانش [۳۶] با استفاده از ماکروفاز مغزی در محلول سرم گاوی بر سطح پوشش‌های الماس گون کربنی، گزارش شد. در این مطالعه رشد سلولی با استفاده از سلول‌های سینوویال انسانی صورت گرفت. این سلول‌ها بر سطح شیشه و پلی‌استایرن پوشش داده شده با الماس‌گون کربنی قرار گرفته و ۲۴ ساعت انکوبه شدند. نتایج نشان داد که سلول‌ها به خوبی رشد کرده بودند و هیچ ریزاساختار رشد غیرطبیعی مشاهده نشد. سلول‌ها بر سطح پوشش کربن الماس مانند سریع‌تر رشد کرده و چسبندگی بهتری داشتند. با تر [۳۷] آزمون‌های درون جانداری را با استفاده از پیچ‌های پوشش داده شده با الماس‌گون کربنی که در بافت نرم و استخوان ران گوسفند قرار داده شده انجام دادند. اتصال بین پوشش کربنی و بافت، بسیار بهتر از اتصال فلز با بافت بود که این امر احتمال عفونت را کاهش خواهد داد. آلن و همکارانش [۳۸]، در آزمون‌های درون تنی سیلندرهای ساخته شده با CoCr الماس‌گون کربنی پوشش دادند و در بخش‌های درون ماهیچه‌ای بدن موش قرار دادند. مطالعه‌های بافت‌شناسی نشان داد که این قطعات بعد از سه ماه مقاومت خوبی داشته‌اند. با توجه به نتایج خوب زیست‌سازگاری این آزمایشات، نویسنده‌گان اعلام کردند که آزمایش‌های بلندمدت حیوانی را بر روی ارزیابی مفصل زانوی مصنوعی پوشش داده شده با الماس‌گون کربنی آغاز کرده‌اند. تصویری از شکل سلول‌های استئوپلاست بر سطح پلی‌استایرن و پلی‌استایرن پوشش داده شده با DLC در شکل ۱۲ نشان داده شده است [۳۸].

یکی از مهم‌ترین کاربردهای زیستی پوشش‌های کربنی، کاربردهای قلبی و عروقی آن‌ها می‌باشد. شکل ۱۳ تصویری از انواع استنت مورد استفاده در عروق قلب را نشان داده است. در اولین نسل از دریچه‌های قلب پوشش داده شده با الماس‌گون کربنی، نتایج خوب بود ولی مشکلی اصلی آن‌ها، از بین رفتگ پوشش در اثر تنفس بالای موجود در آن به جهت وجود عیوب ساختاری غیرقابل رویت بود. به منظور حل این مشکل، پوشش‌های کربنی کامپوزیت شده با فلزات مورد استفاده قرار گرفتند و از روش‌های لایه‌نشانی دقیق مثل روش‌های بر پایه پلاسمما به منظور لایه نشانی مناسب استفاده شد.

سمیت ناشی از آزاد شدن یون‌های فلزی از سطح ایمپلنت‌ها به داخل خون یکی از مشکلات عده ایمپلنت‌های فلزی می‌باشد. به عنوان مثال در گزارشی، فولاد زنگ نزن NiCr18 با پوشش کامپوزیتی کربن الماس مانند/سیلیکون (DLC/Si) پوشش داده شد [۲۸، ۳۷]. نتایج ارزیابی آن‌ها نشان داد که این پوشش‌ها جهت کاربرد بر سطح دریچه‌های قلب مصنوعی، انتخاب بسیار مناسبی هستند و علاوه بر ایجاد مقاومت به سایش و خوردگی خوب بر سطح این دریچه‌ها، هیچ سمیتی در بدن ایجاد نمی‌کنند [۲۸]. لیو^۳ و همکارانش [۳۹]، پوشش‌های الماس‌گون کربنی که با کلسیم کامپوزیت شده بود را تهیه نمودند. نتایج حاصل

¹ Allen

² Butter

³ Liu

مقاله



شکل ۱۵ - تصویری از پروتز دندانی پوشش داده شده.

۶- نتیجه‌گیری

در طی چند دهه گذشته پوشش‌های الماس، به صورت محدود در زیست پژوهشی استفاده شده‌اند و هم‌اکنون پوشش‌های الماس‌گون کربنی (DLC) به عنوان متنوع‌ترین و مفیدترین پوشش زیستی، جایگاه ویژه خود را در زیست‌پژوهشی پیدا کرده‌اند. سختی پوشش‌های الماس‌گون کربنی، بالاتر از اغلب سرامیک‌ها می‌باشد، از نظر شیمیایی پایدار بوده و ضریب اصطکاک پائینی دارند. پوشش‌های الماس‌گون کربنی به جهت وجود نواحی گرافیتی بر سطح خود، ضریب اصطکاک بسیار پائینی داشته و مقاومت سایشی پوشش‌ها را بهبود می‌بخشند. از طرفی با کنترل شرایط اعمال آن‌ها، می‌توان پوشش‌هایی با خواص مکانیکی خوب و سختی بالا (حدود الماس) را بدست آورد که خواص تریبوولوژی سطح را به میزان قابل ملاحظه‌ای بهبود خواهند بخشید. چنین خواصی، این پوشش‌ها را به گزینه مناسبی جهت کاربردهای ارتوپدی تبدیل کرده است. در صورت طراحی مناسب و لایه نشانی کنترل شده این پوشش‌ها بر یک سطح صیقلی، آن‌ها دارای ضریب اصطکاک سطحی معادل آلومنیا و زیرکونیا پولیش شده خواهند بود و احتمال خطر ترک‌خوردنی و شکست مواد ترد سرامیکی را نخواهند داشت. نتایج پژوهش‌های مختلف در زمینه زیست‌سازگاری و رشد سلولی بر سطح این گروه از پوشش‌ها نتایج قابل قبولی را ارائه داد. سازگاری با خون این پوشش‌ها در حد ماده شناخته شده کربن LTI بود که در ساخت دریچه‌های قلب مورد استفاده قرار می‌گیرد. قطعات لایه‌نشانی شده با پوشش‌های DLC در شرایط آزمایشگاهی سازگاری مناسبی با خون از خود نشان دادند. در یک جمع‌بندی کلی می‌توان گفت پوشش‌های الماس‌گون کربنی دارای پتانسیل بالایی جهت کاربردهای زیست پژوهشی می‌باشند. با اعمال این پوشش‌ها بر سطح قطعات جایگزین نظریه جایگزین‌های مفاصل و دریچه‌های قلب، عملکرد قطعه بهبود می‌یابد و بیماران امنیت و راحتی بیشتری را تجربه خواهند کرد.

تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نماید.

در کاربردی دیگر از این پوشش‌ها، الینسون^۱ و همکارانش [۴۳]، پوشش‌های الماس‌گون کربنی با ضخامت بین ۲۰ تا ۲۰۰ نانومتر را بر سطح لنزهای تماسی نرم و سخت اعمال کردند. آلودگی میکروبی لنزهای تماسی (شکل ۱۴) از مشکلات اساسی آنهاست و هدف این گروه کاهش شکل‌گیری زیست لایه بر سطح آن‌ها با استفاده از پوشش‌های هوشمند الماس‌گون کربنی بود. نتایج ارزیابی‌های آن‌ها نشان داد که لنزها شامل هیچگونه آلودگی میکروبی نبودند. در گزارشی دیگر، پوشش‌های الماس‌گون کربنی با استفاده از پلاسمای جریان رادیویی (RF) بر سطح سیم‌های راهنمای پژوهشی اعمال شدند و نتایج حاصل نشان داد که پوشش‌ها چسبندگی خلی خوبی داشته و ضریب اصطکاک آن‌ها بسیار پایین‌تر از پوشش‌های پلی تترافلوروواتیلن (PTFE) است [۴۴].

ضخامت بالا تاثیر به سزایی بر انعطاف سیم‌ها داشتند [۴۴]. در جراحی چشم، جراح نیاز دارد تا قرنیه را طوری بخیه بزند که کره چشم کمترین تغییر شکل را پیدا کند و در این شرایط فشار سوزن از اهمیت بالایی برخوردار است. نتایج حاصل از تحقیقات باطری و همکارانش [۴۵] نشان داد، زمانی که سطح سوزن‌های بخیه با پوشش‌های الماس‌گون کربنی پوشش داده می‌شوند فشار لازم جهت فرو بردن آن در قرنیه ۳۰٪ کاهش یافته و احتمال خطر صدمه به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. افوقلو^۲ و همکارانش [۴۶]، پوشش‌های کامپوزیتی شامل پوشش‌های الماس‌گون کربنی و Ta را به منظور استفاده در پروتزهای دندانی (شکل ۱۵) تهیه کردند و نتایج موفقیت‌آمیزی به دست آوردند.



شکل ۱۴ - تصویری از لنز چشمی تماسی.

¹ Elinson

² Efeoglu

-مراجع-

1. Y. Liu, A. Erdemir, E.I. Meletis, "A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films", *Surf. Coat. Technol.* 82, 48-56, **1996**.
2. A.A. Voevodin, M.S. Donley, J.S. Zabinski, "Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review", *Surf. Coat. Technol.* 92, 42-49, **1997**.
3. Q. Wei, J. Sankos, J. Narayan, "Structure and properties of novel functional diamond-like carbon coatings produced by laser ablation", *Surf. Coat. Technol.* 146-147, 250-257, **2001**.
4. S. Xu, B. K. Tay, H. S. Tan, L. Zhong, S. R. F. Silva, W. I. Milne, "Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy", *J. Appl. Phys.* 79, 7234-7240, **1996**.
5. P. Lu, Y.K. Chou, "Analysis of acoustic emission signal evolution for monitoring diamond-coated tool delamination wear in machining", *Machining and machine-tools Research and Development Woodhead Publishing Reviews: Mechanical Engineering Series*. 1-28, **2013**.
6. M. Chandran, "Synthesis, Characterization, and applications of diamond films", *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Chapter Six, Carbon Nano-Objects, 183-224, **2019**.
7. R. J. Narayan, R. D. Boehm, A. V. Sumant, "Introduction to medical applications of diamond particles and surfaces, Diamond-Based Materials for Biomedical Applications, Woodhead Publishing Series in Biomaterials", 3-24, **2011**.
8. W. Ahmed, H. Sein, M. Jackson, C. Rego, I. U. Hassan, K. Subramani, J. Yazdani, "Surface Engineering of Dental Tools with Diamond for Improved Life and Performance", Chapter 15, *Emerging Nanotechnologies in Dentistry Processes, Materials and Applications Micro and Nano Technologies*, 239-272, **2012**.
9. S. Anders, A. Anders, I. E. Brown, B. Wei, J. W. Ager, K. M. Yu, "Effect of vacuum arc deposition parameters on the properties of amorphous carbon thin films", *Surf. Coat. Technol.* 68-69, 388-393, **1994**.
10. X. L. Peng, Z. H. Barber, T. W. Clyne, "Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques", *Surf. Coat. Technol.* 138, 23-32, **2001**.
11. S. Khamseh, E. Alibakhshi, B. Ramezanzadeh, M. Ganjaee Sari, A. Kazemi Nezhad, "Developing a Graphite like Carbon:Niobium thin film on GTD-450 stainless steel substrate", *Appl. Surf. Sci.* 511, 145613, **2020**.
12. P. Brouki Milan, S. Khamseh, P. Zarrintaj, B. Ramezanzadeh, M. Badawi, S. Morisset, H. Vahabi, M. R. Saeb, M. Mozafari, "Copper-enriched diamond-like carbon coatings promote regeneration at the bone-implant interface", *Heliyon*. 6, Doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03798, **2020**.
13. M. R. Derakhshandeh, M. J. Eshraghi, M. Javaheri, S. Khamseh, M. Ganjaee Sari, P. Zarrintaj, M. R. Saeb, Masoud Mozafari, "Diamond-like carbon-deposited films: a new class of biocorrosion protective coatings", *Surf. Innov.* 6, 266-276, **2018**.
14. M. R. Derakhshandeh, M. J. Eshraghi, M. Javaheri, S. Khamseh, M. Ganjaee Sari, P. Zarrintaj, M. R. Saeb, Masoud Mozafari, "Diamond-like carbon thin films prepared by pulsed-DC PE-CVD for biomedical applications", *Surf. Innov.* 6, 167-175, **2018**.
15. S. Khamseh, E. Alibakhshi, M. Mahdavian, M. R. Saeb, H. Vahabi, N. Kokanyan, P. Laheurte, "Magneton-sputtered copper/diamond-like carbon composite thin films with super anti-corrosion properties", *Surf. Coat. Technol.* 333, 148-157, **2018**.
16. K. A. H. Al Mahmud, M. A. Kalam, H.H. Masjuki, H. M. Mobarak, N. W. M. Zulkifli, "An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology", *Crit. Rev. Solid State*. 40, 90-118, **2015**.
17. A. Modabber Asl, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamat, M. Jannesari, "Correlations between microstructure and hydrophobicity properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films", *Superlattice Microst.* 81, 64-79, **2015**.
18. K. Honglertkongsakul, P.W. May, B. Paosawatyanyong, "Electrical and optical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation", *Diamond Relat. Mater.* 19, 999-1002, **2010**.
19. B. Y. Oh, Y. S. Park, "Characteristics of diamond-like carbon films fabricated by using a filtered vacuum arc system for dye-sensitized solar cells", *J. Korean. Phys. Soc.* 75, 586-590, **2019**.
20. F.Z. Cui, X.L. Qing, D.J. Li, J. Zhao, "Biomedical investigations on CNx coating", *Surf. Coat. Technol.* 200, 1009-1013, **2005**.
21. E. Broitman, W. Macdonald, N. Hellgren, G. Radnoczi, Z. Czigany, A. Wennerberg, M. Jacobsson, L. Hultman, "Carbon nitride films on orthopedic substrates", *Diamond Relat. Mater.* 9, 1984-1991, **2000**.
22. A. Erdemir, J.B. Nilufer, O.C. Eryilmaz, G.R. Fenske, "Friction and wear performance of diamond-like carbon films grown in various source gas plasmas", *Surf. Coat. Technol.* 120-121, 589-593, **1999**.
23. Y. Iwamoto, K. Takenami, R. Takamura, M. Inoue, Y. Hirara, H. Akasaka, N. Ohtake, "Preparation of DLC films on inner surfaces of metal tubes by nanopulse plasma CVD", *Surf. Coat. Technol.* 380, 125062, **2019**.
24. Y. Liu, E.I. Meletis, "Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear", *J. Mater. Sci.* 32, 3491-3495, **1997**.
25. P. Ashtijoo, S. Bhattacherjee, R. Sutarto, Y. Hu, Q. Yang, "Fabrication and characterization of adherent diamond-like carbon based thin films on polyethylene terephthalate by end hall ion beamdeposition", *Surf. Coat. Technol.* 308, 90-97, **2016**.
26. F. F. He, W. Q. Bai, L. L. Li, X. L. Wang, Y. J. Xie, G. Jin, J. P. Tu, "Enhancement of adhesion by a transition layer: Deposition of a-C film on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) by magnetron sputtering", *Appl. Surf. Sci.* 364, 280-287, **2016**.
27. N. Harrasser, S. Jüssen, A. Obermeir, R. Kmethyl, B. Stritzker, H. Gollwitzer, R. Burgkart, "Antibacterial potency of different deposition methods of silver and copper containing diamond-like carbon coated polyethylene", *Biomater. Res.* 17, 20, **2016**.
28. V. Saikko, T. Altroos, O. Calonius, J. Keranen, "Wear simulation of total hip prostheses with polyethylene against CoCr, alumina and diamond-like carbon", *Biomater.* 22, 1507-1514, **2001**.
29. D. Sheeba, B.K. Tay, S.P. Lau, L.N. Nung, "Tribological characterisation of diamond-like carbon coatings on Co-Cr-Mo alloy for orthopaedic applications", *Surf. Coat. Technol.* 146-147, 410-416, **2001**.
30. D. Sheeba, B.K. Tay, L.N. Nung, "Tribological characterisation of surface modified UHMWPE against DLC-coated Co-Cr-Mo", *Surf. Coat. Technol.* 190, 231-237, **2005**.
31. T. Xu, L. Pruitt, "Diamond-like carbon coatings for orthopaedic applications: an evaluation of tribological performance", *Mater. Med.* 10, 83-90, **1999**.
32. J.I. Onate, M. Comin, I. Braceras, A. Garcia, J.I. Alava, "Wear reduction effect on ultra-high-molecular-weight polyethylene by application of hard coatings and ion implantation on cobalt chromium alloy, as measured in a knee wear simulation machine", *Surf. Coat. Technol.* 142-144, 1056-1062, **2001**.

مقاله

33. R. Lappalainen, A. Anttila, H. Heinonen, "Diamond coated total hip replacements", *Clin. Orthop. Relat. Res.* 352, 118-127, **1998**.
34. J. P. Hirvonen, R. Lappalainen, J. Koskinen, A. Anttila, T.R.Jervis, M. Trakula, "Tribological characteristics of diamond-like films deposited with an arc-discharge method", *J. Mater. Res.* 5(1990), 2524.
35. L. A. Thompson, F. C. Law, N. Rushton, J. Franks, "Biocompatibility of diamond-like carbon coating", *Biomater.* 12, 37-40, **1991**.
36. M. Allen, F. Law, N. Rushton, "The effects of diamond-like carbon coatings on macrophages, fibroblasts and osteoblast-like cells in vitro", *Clin. Mater.* 17, 1-10, **1994**.
37. R. S. Butter, A. H. Lettington, "Diamond-like carbon for biomedical applications", *J. Chem. Vapor Depos.* 3, 182-192, **1995**.
38. M. Allen, B. Myer, N. Rushton, "In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond-like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications", *J. Biomed. Mater. Res.* 58, 319-328, **2001**.
39. D. Liu, H. Ma, Y. Liang, L. zheng, "In vitro and in vivo biocompatibility and bio-tribological properties of the calcium/amorphous-C composite films for bone tissue engineering application", *Colloids Surf. B. Biointerfaces.* 188, **2020**.
40. C. Jongwannasiri, T. Charasseangpaisarn, S. Watanabe, "Preliminary testing for reduction of insertion torque of orthodontic mini-screw implant using diamond-like carbon films", *J. Phys. Conf. Ser.* 1380, 012062, **2019**.
41. K. Gutensohn, C. Beyrhen, M. Brockmann, J. Bau, P. Keuhnl, "10th Congress on Thrombosis", 24, Porto, May, **2000**.
42. A. Alanazi, C. Nojiri, T. Noguchi, T. Kido, Y. Komatsu, K. Hirakuri, A. Funakubo, K. Sakai, "Improved Blood Compatibility of DLC Coated Polymeric Material", *Asaio J.* 440-443, **2000**.
43. V. Elinson, V. V. Sleptsov, A. N. Laymin, A. D. Moussina, "Barrier properties of carbon films deposited on polymer-based devices in aggressive environments", *Diamond Relat. Mater.* 8, 2103-2109, **1999**.
44. J. McLaughlin, B. Meenan, P. Maguire, J. Jamieson, "Properties of diamond like carbon thin film coatings on stainless steel medical guidewires", *Diamond Relat. Mater.* 5, 486-491, **1991**.
45. R.S. Butter, A.H. Lettington, *J. Chem. Vapor Depos.* 3, 182, **1995**.
46. I. Efeoglu, O. Baran, G. Urvasizoğlu, A. Keleş, M. Atatol, Y. Totik, Ü. Ertaş, "The Structural Properties of Ta Doped DLC Coatings for the dental applications using HiPIMS", *Solid State Sci. Technol.* 27,68-74, **2019**.