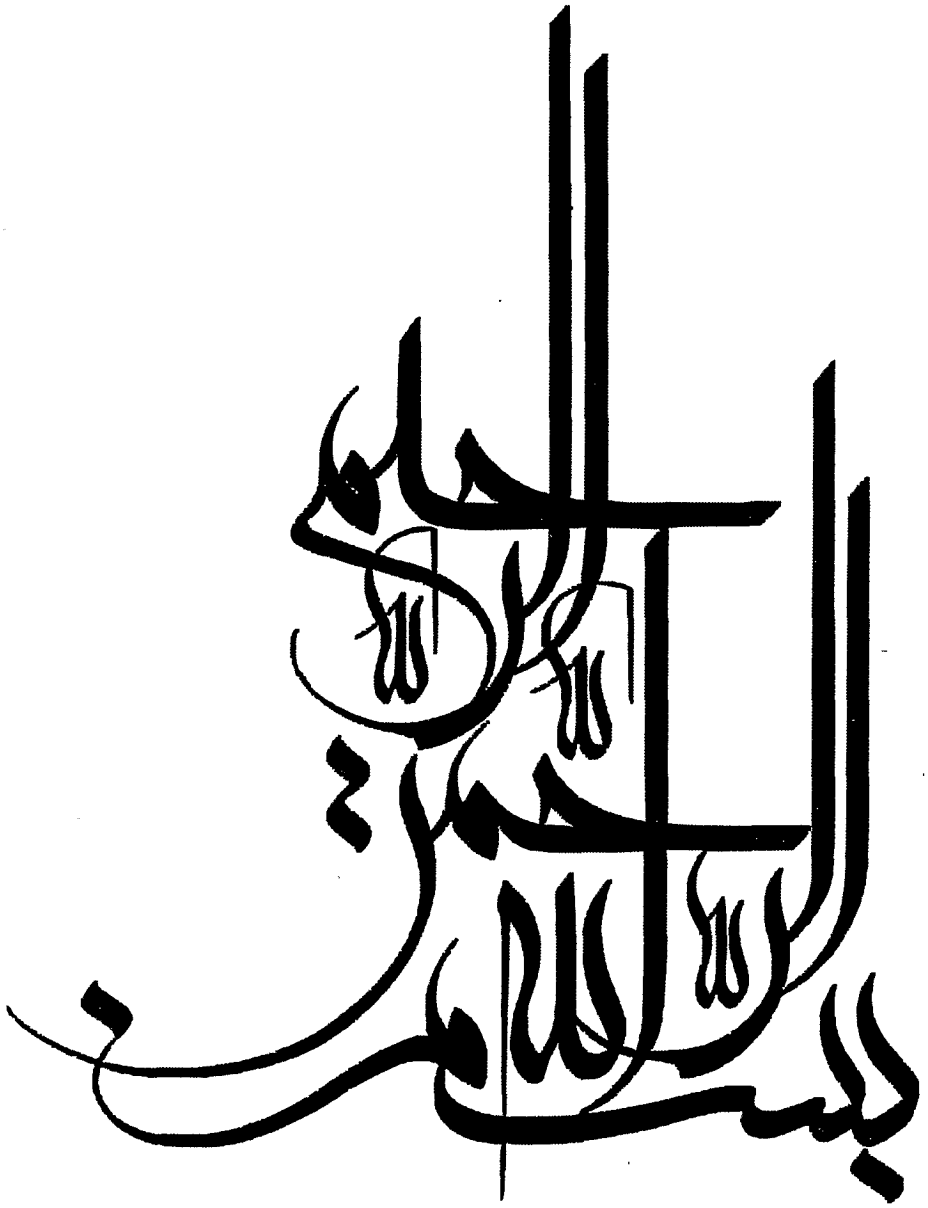


١٠٨٨١٧

۸۷/۱۰۹۸۹۰
۸۸/۱/۱۲

دانشگاه شهید باهنر کرمان
دانشکده فنی و مهندسی
گروه مواد و متالورژی

پایان‌نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت از مواد

بررسی تأثیر عملیات سطحی لیزری بر خواص خوردگی آلیاژ Ti-6Al-4V

استاد راهنما :
دکتر عبدالحمید جعفری

استاد مشاور :
دکتر رضا شجاع رضوی

۱۳۸۷/۱۲/۲۷

مولف:
علیرضا حاتمی منفرد

شهریور ۸۷

۱۰۸۸۱۷

دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد به

بخش مهندسی مواد و متالورژی

دانشکده فنی و مهندسی

دانشگاه شهید باهنر کرمان

تسلیم شده است و هیچگونه مدرکی به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمی شود.

دانشجو: علیرضا حاتمی منفرد

استاد راهنما : دکتر عبد الحمید جعفری

داور اول: دکتر مریم احتشام زاده

داور دوم: دکتر امیر صرافی

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه: مهندس اطهره دادگری نژاد

حق چاپ محفوظ و مخصوص به دانشگاه می باشد.

دانشگاه شهید باهنر
کرمان
اداره تحصیلات تکمیلی

تقدیم به مادر مهربانم

تشکر و قدر دانی

منت خدای را عزّ وجل که طاعتش موجب قربت است و به شکر اندرش مزید نعمت. برخود واجب می دانم که از جناب آقای دکتر عبد الحمید جعفری به جهت راهنماییهای بی دریغ و بی بدیل ایشان که روشنگر این راه ناهموار بود تشکر نمایم، و نیز از زحمات جناب دکتر رضا شجاع رضوی که در انجام این تحقیق مرا یاری نمودند سپاسگزاری نمایم، چرا که تشریک مساعی این دو بزرگوار باعث غنای علمی این اثر گردیده است.

قطعا انجام هر فعالیت علمی نیاز به ابزار کار آمد و راهبرانی با تجربه دارد که در این راستا از جناب آقای دکتر مهدوی استاد گروه فیزیک دانشگاه صنعتی شریف و جناب آقای عباس آذریان مسئول آزمایشگاه لیزر دانشگاه صنعتی شریف، جناب آقای دکتر کرباسی استاد گروه مهندسی پزشکی دانشگاه اصفهان و جناب آقای دکتر نعمت اللهی استاد دانشگاه علوم پزشکی دانشگاه شهید با هنر کرمان کمال تشکر را دارم. کمال تشکر را دارم. همچنین از زحمات سرکار خانم مهندس دادگری نژاد و سر کار خانم مهندس بقایی در مرکز تحقیقات مواد دانشگاه شهید با هنر کرمان تشکر می نمایم. در پایان تشکر ویژه ای از دوستان عزیزم آقایان سید جواد دانش و احسان خردمند، که همواره در این مقطع تحصیلی همیار وهمراه من بودند، دارم.

ازدست و زبان که براید کز عهده شکرش بدر آید

علیرضا حاتمی منفرد

شهریور ۸۷

چکیده

عملیات سطحی لیزری یکی از روشهای مناسب برای بهبود خواص سطحی تیتانیم و آلیاژهای آن است که به دلیل خواص منحصر به فرد و سهولت در اجرا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. بهبود مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری، از اهداف اصلی این فرآیند است. در این تحقیق هدف بررسی خواص خوردگی نمونه های لیزر شده با لیزر های نانوثانیه و مطالعه تاثیرپارامترهای لیزر برآن بود . بدین منظور از یک لیزر Nd-YAG پالسی با انرژی متغییر بین ۳۰۰ تا ۱۳۰۰ میلی ژول استفاده شد و برای رسیدن به بهترین شرایط عملیات و ایجاد یک پوشش با کیفیت مناسب و بدون ترک پارامترهای لیزر از قبیل زمان دوام پالس، دانسیته انرژی لیزر، نرخ جاروب، طول موج، اتمسفر گازی و دما را تغییر داده شد. سپس برای بررسی ترکیب و ساختار سطح از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آزمایش تفرق اشعه ایکس استفاده گردید که نتایج حاصل تشکیل لایه نیترید تیتانیم نازک را در سطح ثابت کرد. برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه ها نیز از دستگاه پتانسیو استات EG&G مدل 263A استفاده شد و منحنی های پلاریزاسیون، نایکوئیست، بد و بد – فاز نمونه ها بدست آمد. محلول مورد استفاده در این آزمایش ها محلول ۰/۹ درصد نمک طعام و دمای آزمایش ۲۵ درجه سانتیگراد بود. سپس برای بررسی زیست سازگاری نمونه ها، آزمایش امپد انس الکترو شیمیایی و پلاریزاسیون خطی در محلول رینگر، دمای ۳۷ درجه سانتیگراد و۷/۴ =pH در یک دوره چهار روزه انجام شد. سپس در روز آخر و به منظور بررسی حساسیت نمونه ها به حفره دار شدن، آزمایش پلا ریزاسیون سیکلی انجام شد. در نهایت و برای بررسی سمیت نمونه ها، تعدادی از آنها در محیط سلولی قرار گرفت تا رفتار سلولها بررسی شود. در نهایت مشخص شد که پوشش های بدون ترک ایجاد شده توسط لیزر، به دلیل وجود لایه نیترید تیتانیم از مقاومت به خوردگی بهتری برخوردارند. از طرفی حساسیت به حفره دار شدن در طول زمان نیز در این نمونه ها بسیار کمتر است. در نهایت با بررسی محیط سلولی مشخص شد که پوشش ایجاد شده سمی نیست ولی برای کاربردهای پزشکی آزمایشهای بیشتری نیاز است.

کلمات کلیدی: آلیاژ Ti-6Al-4V، عملیات سطحی لیزری، مقاومت به خوردگی، زیست سازگاری.

فهرست مطالب

۱- مقدمه ۱

۲- کلیات ۵

۲-۱ تیتانیم و آلیاژهای آن ۶

۲-۱-۱ طبقه بندی آلیاژهای تیتانیم ۷

۲-۱-۲ کاربردهای پزشکی ۸

۲-۱-۲-۱ برهم کنش بافت و بیو متریال(Biomaterial) ۹

۲-۱-۲-۲ خواص و ساختار سطحی آلیاژهای تیتانیم ۱۰

۲-۱-۲-۳ نیترید تیتانیم ۱۱

۲-۲ لیزر و کاربرد آن در مهندسی سطح ۱۴

۲-۲-۱ اصول فیزیکی لیزر ۱۴

۲-۲-۲ ساختمان لیزر ۱۵

۲-۲-۳ برهم کنش لیزر و سطح ۱۸

۲-۲-۴ عملیات سطحی لیزری ۱۹

۲-۲-۴-۱ ذوب سطحی ۲۱

۲-۲-۴-۲ آلیاژ سازی ۲۱

۲-۲-۴-۳ سخت کردن توسط شوک ۲۲

۲-۲-۴-۴ تشکیل ترموشیمیایی پوشش ۲۲

۳- مروری برتحقیقات گذشته ۲۳

۳-۱ تأثیر پارامترهای مختلف لیزر بر ساختار آلیاژ ۲۴

۳-۲ تأثیر عملیات سطحی لیزری بر خواص مکانیکی سطح آلیاژ ۳۹

۳-۳ تأثیر عملیات سطحی لیزری بر مقاومت به خوردگی آلیاژ ۴۴

۳-۴ تأثیر عملیات سطحی لیزری بر زیست سازگاری آلیاژ ۵۳

۴- روش تحقیق ۶۳

۴-۱مواد و آماده سازی ۶۴

۴-۲ عملیات لیزری ۶۴

۴-۳ آزمایش الگوی تفرق اشعه ایکس ۶۴

۴-۴ بررسی نمونه ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ۶۵

۴-۵ آزمایش تعیین میکروسختی ۶۵

۴-۶ مطالعات خوردگی توسط آزمونهای الکتروشیمیایی ۶۶

۴-۷ بررسی زیست سازگاری نمونه های لیزر شده ۶۶

۵- نتایج ۶۸

۵-۱ تأثیر پارامترهای عملیات سطحی لیزری بر مورفولوژی سطح ۶۹
۵-۲ بررسی ترکیب و ساختار سطح پس از عملیات سطحی لیزری ۷۳
۵-۳ بررسی ضخامت و سختی پوشش نیترید تیتانیم ۷۶
۵-۴ بررسی مقاومت به خوردگی آلیاژ پس از عملیات سطحی لیزری ۷۷
۵-۴-۱ بررسی اثر زمان دوام پالس لیزر بر مقاومت به خوردگی آلیاژ ۷۷
۵-۴-۲ بررسی اثر انرژی لیزر بر مقاومت به خوردگی آلیاژ ۷۹
۵-۴-۳ بررسی اثر نرخ جاروب بر مقاومت به خوردگی آلیاژ ۸۱
۵-۴-۴ بررسی اثر اتمسفر گازی و دما بر مقاومت به خوردگی آلیاژ ۸۲
۵-۴-۵ بررسی اثر طول موج لیزر بر مقاومت به خوردگی آلیاژ ۸۳
۵-۵ شبیه سازی مکانیزم خوردگی ۸۵
۵-۶ بررسی زیست سازگاری آلیاژ پس از عملیات سطحی لیزری ۸۸
۶- بحث ۹۳
۶-۱ تأثیر پارامترهای عملیات سطحی لیزری بر مورفولوژی سطح ۹۴
۶-۲ بررسی ترکیب و ساختار سطح پس از عملیات سطحی لیزری ۹۹
۶-۳ بررسی ضخامت و سختی پوشش نیترید تیتانیم ۱۰۲
۶-۴ بررسی مقاومت به خوردگی آلیاژ پس از عملیات سطحی لیزری ۱۰۲
۶-۵ شبیه سازی مکانیزم خوردگی ۱۰۶
۶-۶ بررسی زیست سازگاری آلیاژ پس از عملیات سطحی لیزری ۱۰۸
۷- نتیجه گیری ۱۱۰
منابع و مراجع ۱۱۲

فصل اول

مقدمه

انسان از همان زمان کشف فلز تا کنون همواره در پی بهبود خواص فلزات و آلیاژها و دستیابی به آلیاژهای جدید برای کاربرد در مصارف مختلف بوده است و بدین منظور از روشها و تکنیکهای مختلفی برای استخراج، ذوب، شکل دهی و اصلاح خواص آنها بهره گرفته است. تا جائیکه که امروزه مواد ساخت بشر قادرند در محیطهای بسیار پیچیده مانند بدن انسان به خوبی کار کنند. این روند همچنان ادامه دارد و نیاز صنایع مختلف برای استفاده از مواد جدید با خواص بهتر از قبل، رو به افزایش است. تیتانیم از جمله این مواد است که نیاز صنایع هوائی به مواد با نسبت استحکام به وزن بالا در دمای بالا، محرک اصلی توسعه آن در ۵۰ سال گذشته بوده است.

تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص منحصر به فرد خود از جمله نسبت استحکام به وزن بالا، استحکام خستگی بالا، مدول الاستیک پایین، شکل پذیری و قابلیت ماشینکاری خوب ، مقاومت به خوردگی عالی و پایداری خواص در دمای بالا کاربردهای زیادی در صنایع هوافضا ، شیمیایی ، پتروشیمی، دریایی و اتومبیل سازی پیدا کرده است. از سال ۱۹۶۰ نیز به دلیل زیست سازگاری(Biocompatibility) خوب کاربردهای زیادی در پزشکی به خصوص تعویض بافتهای سخت پیدا کرده است.

هرچند این آلیاژها نسبت به آلیاژهای متداول مانند فولاد زنگ نزن و آلیاژهای پایه کبالت که امروزه در پزشکی مورد استفاده قرار می گیرند برتری دارند، اما تمام احتیاجات کلینیکی را بر طرف نمی کند. برای مثال آلیاژ Ti-6Al-4V که از پر کاربردترین آلیاژهای مورد استفاده در کاشتنی های پزشکی(Implant) است، به علت سمیت وانادیوم و آلومینیوم نمی تواند به مدت طولانی در بدن بماند. همچنین سطح آلیاژهای تیتانیم زیست خنثی(Bioinert) است، که باعث محدود شدن چسبندگی استخوان بر روی کاشتنی می شود. از طرفی در کاربردهای پزشکی علاوه بر خواص معمول آلیاژها، موارد دیگری از قبیل توپوگرافی(Topography) و انرژی سطح نیز که نقش مهمی در چسبندگی سلولهای استخوانی به سطح کاشتنی دارد، در نظر گرفته می شود. در نتیجه سطح مواد نقش مهمی در پاسخ محیط بیولوژیک به ماده کاشتنی مصنوعی دارد و به دلیل حساسیت بالای کاربردهای پزشکی، معمولا سطح طبیعی کاشتنی مناسب نیست. در این راستا مهندسی سطح یکی از مؤثرترین روشها برای اصلاح خواص سطحی این آلیاژهاست.

یکی از کاربردی ترین روشهای اصلاح سطح در مورد تیتانیم و آلیاژهایش ایجاد یک لایه نازک نیترید تیتانیم بر روی سطح است که علاوه بر بهبود خواص مکانیکی و شیمیایی سطح، باعث زیست سازگاری بهتر این آلیاژها می شود. نیتروژن حلالیت زیادی در آلیاژهای تیتانیم دارد و به عنوان یک عنصر بین نشین می تواند در عملیات سطحی تیتانیم بکار آید.

روشهای زیادی برای نیتراسیون تیتانیم متداول است که از آن جمله می توان به رسوب شیمیایی بخار(CVD)، رسوب فیزیکی بخار(PVD)،کاشت یون(Ion Implantation) و نیتراسیون پلاسمایی (Plasma Nitriding) اشاره کرد. هر کدام از این روشها کاربردها، مزایا و معایب مربوط به خود را دارند، اما به طور کلی زمان بالا و یا دمای بالای پروسه، چسبندگی کم پوشش، محدودیت ابعادی نمونه ها و هزینه بالای تجهیزات از جمله معایب این روشهاست.

نیتراسیون گازی لیزری (Laser Gas Nitriding) از روشهای نوین مورد استفاده برای نیتراسیون تیتانیم و آلیاژهایش می باشد که در چند سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. از آنجایی که عنصر تیتانیم نسبت به جذب نیتروژن تمایل بسیار بالایی دارد، نیتراسیون لیزری می تواند یک راهکار انعطاف پذیر برای کنترل ترکیب ، ساختار و ابعاد ناحیه حرارت دیده باشد. در این روش سطح ماده با استفاده از پرتو لیزر ذوب شده و همزمان گاز نیتروژن دمیده می شود، بدین ترتیب یک لایه نیترید با پیوند متالورژیکی مناسب با زیر لایه ایجاد می شود.

مزیت عمده نیتراسیون لیزری نسبت به سایر روشها در این است که علاوه بر بهبود خواص مکانیکی و شیمیایی، قادر به تغییر توپوگرافی و انرژی سطح نیز می باشد که باعث بهبود برهم کنش بافت و کاشتنی می شود. از سوی دیگر به دلیل سرعت سرد کردن بسیار بالا(10^6 درجه سانتی گراد در ثانیه) ساختار بدست آمده از این روش بسیار همگن است که این مسئله باعث بهبود مقاومت به خوردگی می شود. همچنین این پروسه نسبت به روشهای معمول بسیار سریعتر است و می توان یک محل را به صورت انتخابی پوشش داد و به خاطر زمان کم برهم کنش پرتو لیزر با سطح، فقط سطح نمونه تحت تاثیر قرار می گیرد، بدون اینکه در بالک خواص تغییر کند. این خواص موجب شد تا در چند سال اخیر تحقیقات گسترده ای به منظور صنعتی شدن این روش در سراسر دنیا انجام شود.

نکته دیگر در مورد لیزر زمان دوام پالس است که میتواند از چند فمتوثانیه تا چند میلی ثانیه متغییر باشد. در زمان دوام پالس کم انرژی لیزر در یک لایه سطحی متمرکز شده و دمای سطح بسیار بالا می رود و باعث تبخیر در سطح می شود. از این لیزرها در پزشکی بیشتر استفاده می شود زیرا ناحیه تحت تاثیر حرارت(HAZ) بسیار کوچکی دارند و فقط ساختار یک لایه بسیار نازک از سطح تغییر می کند. نوع لیزر، انرژی لیزر، طول موج لیزر، سرعت حرکت پرتو لیزر بر روی سطح، فرکانس و دمای سطح از دیگر پارامترهای موثر در نیتراسیون گازی لیزری است که زمینه تحقیقات محققین در چند سال اخیر بوده است.

در این بررسی ها مشخص شد که در صورت انتخاب شرایط مناسب عملیات سطحی لیزری، می توان سختی و خواص سایشی، مقاومت به خوردگی و زیست سازگاری آلیاژ Ti-6Al-4V را بهبود بخشید.

همچنین می توان از لایه نیترید به عنوان یک لایه میانی استفاده کرد تا باعث بهبود چسبندگی لایه بعدی شود.

لیزرهای Nd-YAG، Co2 و اگزیمر از جمله لیزرهای متداول مورد استفاده در عملیات نیتراسیون لیزری می باشند. در این تحقیق با استفاده از لیزر پالسی Nd-YAG با زمان دوام پالس ۶ نانو ثانیه و ماکزیمم انرژی ۱۳۰۰ میلی ژول، سطح را ذوب شد و برای تشکیل لایه نیترید تیتانیم این عملیات در محفظه اشباع از نیتروژن انجام گردید. با تغییر پارامترهای مختلف بهترین شرایط برای نیتراسیون گازی لیزری مشخص گردید و مورفولوژی سطح، خواص خوردگی و زیست سازگاری توسط آزمون های مختلف بررسی شد.

فصل دوم

کلیات

۲-۱ تیتانیم و آلیاژهای آن

تیتانیم از عناصر نادر است که امروزه کاربرد فراوانی در صنعت پیدا کرده است. این عنصر اولین بار در انگلیس توسط گرگور(Gregor) در سال ۱۷۹۰ کشف شد.[۱].

تیتانیم و آلیاژهای آن به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، استحکام خستگی مناسب، شکل پذیری و ماشین کاری خوب کاربرد گسترده ای در ساخت قطعات مختلفی مانند قطعات هوافضائی، شیمیایی، پتروشیمی، دوچرخه، عینک، موتور و ... پیدا کرده است. این آلیاژها علاوه بر خواص مکانیکی خوب، مقاومت به خوردگی بسیار بالایی در اتمسفر و آب دارند و این باعث شده که همواره به عنوان یکی از گزینه های اصلی برای کاربرد در محیط های خورنده مطرح باشند.نرخ خوردگی در شرایط اتمسفری ۰,۰۴ میلی متر در سال است و در بین سایر فلزات ساختمانی از نظر مقاومت در مقابل آب دریا مشابه ندارد.این فلز در مقابل بسیاری از اسیدها و محلولهای نمکی نیز مقاوم است، با این وجود در محیط های احیایی که لایه اکسیدی ناپایدار بوده و نمی تواند مجددا تشکیل شود خورده می شود. به علاوه زیست سازگاری مناسب تیتانیم باعث کاربرد روز افزون آن در صنایع پزشکی، به خصوص در تعویض بافت های سخت گردیده است. برخی از خواص فیزیکی تیتانیم در جدول ۲-۱ آمده است[۳-۱].

جدول ۲-۱. خلاصه ای از خصوصیات فیزیکی تیتانیم[۱].

Property	Value
Atomic number	22
Atomic weight (g/mol)	47.90
Crystal structure	
Alpha, hexagonal, closely packed	
c (Å)	4.6832 ± 0.0004
a (Å)	2.9504 ± 0.0004
Beta, cubic, body centered	
a (Å)	3.28 ± 0.003
Density (g cm^{-3})	4.54
Coefficient of thermal expansion, α, at 20 °C (K^{-1})	8.4×10^{-6}
Thermal conductivity (W/(m K))	19.2
Melting temperature (°C)	1668
Boiling temperature (estimated) (°C)	3260
Transformation temperature (°C)	882.5
Electrical resistivity	
High purity (μΩ cm)	42
Commercial purity (μΩ cm)	55
Modulus of elasticity, α, (GPa)	105
Yield strength, α, (MPa)	692
Ultimate strength, α, (MPa)	785

از سوی دیگر تیاتنیم خواص سایشی ضعیفی به خصوص در تماس با سطوح متحرک، که از آن جمله می توان به ضریب اصطکاک بالا،سایش چسبان شدید(Adhesive wear) ، حساسیت به فرسایش(Fretting wear) ، و تمایل زیاد به جوش خوردگی سطحی(Seizing) اشاره کرد. همین طور آلیاژهای تیتانیم هنگامی که در معرض سطوح متحرک و تحت فشار قرار می گیرد، دچار کندگی(Galling) شده و بنابراین مقاومت به سایش خراشان(Abrasive wear) و چسبان خیلی ضعیفی از خود نشان می دهد [۲].

۲-۱-۱ طبقه بندی آلیاژهای تیتانیم

تیتانیم دارای برخی مشخصه های ویژه است که آن را از سایر فلزات سبک متمایز کرده و در عین حال متالورژی فیزیکی آلیاژهای آن را هم پیچیده و هم جالب کرده است.

۱- تیتانیم در دمای ۸۲۲ درجه سانتی گراد تحت یک واکنش آلوتروپیک قرار گرفته و از ساختار شش وجهی متراکم فاز آلفا به ساختار مکعبی مرکز دار فاز بتا که تا دمای ذوب آن پایدار است، تبدیل می شود. از این تغییر فازی می توان انتظار داشت که آلیاژهای با ریز ساختار آلفا، بتا و یا مخلوط آلفا/بتا را بتوان بدست آورد و همانند فولاد امکان بکارگیری عملیات حرارتی جهت ایجاد دامنه های وسیعتری از انواع فازهای قابل حصول را فراهم نمود. عناصری که ترجیحاً در فاز آلفا حل می شوند دمای استحاله آلفا به بتا را افزایش می دهند به عنوان عناصر پایدار کننده فاز آلفا شناخته می شوند. آلومینیوم، نیتروژن، اکسیژن، کربن و گالیم ازجمله این عناصرند. عناصری مانند وانادیوم، مولیبدن، کروم و هیدروژن نیز پایدار کننده فاز بتا است.

۲- تیتانیم فلز واسطه ای است که دارای یک پوسته ناقص در ساختمان الکترونی است و این امر باعث می شود که اغلب عناصر جانشینی که دارای ضریب اندازه در محدوده٪ ۲۰± هستند تشکیل محلول جامد بدهد.

۳- تیتانیم و آلیاژهای آن با بسیاری از عناصر بین نشین از جمله اکسیژن، کربن، نیتروژن و هیدروژن واکنش می نماید و این واکنش ها در دماهای خیلی پائین تر از دمای ذوب این مواد انجام می گیرد[۳]. در دمای معمولی تیتانیم یک لایه اکسید ۳ تا ۷ نانو متری دارد که دلیل مقاومت به خوردگی بالای تیتانیم است، اما این لایه به راحتی توسط اصطکاک از بین می رود. کاربید و نیترید خواص تریبولوژی و سختی را خیلی بیشتر افزایش می دهد. از تشکیل هیدرید جلوگیری می شود زیرا اثر مضری بر روی خواص مکانیکی دارد[۴].

آلیاژهای تیانیم بر اساس فاز غالب تشکیل دهنده آنها به آلیاژهای آلفا، شبه آلفا، آلفا-بتا و بتا تقسیم می شوند.آلیاژهای آلفا و شبه آلفا مقاومت به خوردگی فوق العاده ای دارند. آلیاژهای بتا نیز خواص بی

همتا مانند مدول الاستیک پایین و مقاومت به خوردگی عالی دارند. آلیاژهای آلفا- بتا تلفیق مناسبی از خواص ترمو مکانیکی هر دو فاز آلفا و بتا را دارند.

امروزه آلیاژهای آلفا- بتا مهمترین آلیاژهای تیتانیم محسوب می شوند که از بین آنها آلیاژ Ti-6Al-4V نیمی از کل فروش آلیاژهای تیتانیم در اروپا و آمریکا را تشکیل می دهد. به همین دلیل از دهه ی ۱۹۵۰ میلادی تا کنون تحقیقات گسترده ای در رابطه با این آلیاژ صورت گرفته است [۳-۲]. در جدول ۲-۲ خواص مکانیکی برخی از آلیاژهای تیتانیم آمده است.

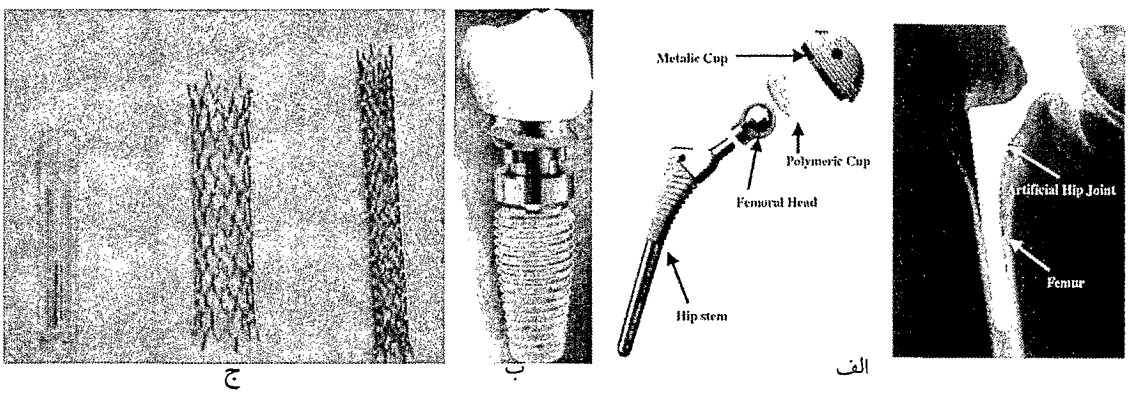
جدول ۲-۲ . خواص مکانیکی تیتانیم و برخی از آلیاژهای آن[۱].

Alloy designation	Microstructure	Elastic modulus E (GPa)	Yield strength, YS (MPa)	Ultimate strength UTS (MPa)
cpTi	α	105	692	785
Ti–6Al–4V	α/β	110	850–900	960–970
Ti–6Al–7Nb (protasul-100)	α/β	105	921	1024
Ti–5Al–2.5Fe	α/β	110	914	1033
Ti–12Mo–6Zr–2Fe (TMZF)	Metastable β	74–85	1000–1060	1060–1100
Ti–15Mo–5Zr–3Al	Metastable β	82	771	812
	Aged β + α	100	1215	1310
Ti–0/20Zr–0/20Sn–4/8Nb–2/4Ta+ (Pd, N, O)	α/β	N/A	726–990	750–1200
Ti–Zr	Cast α′/β	N/A	N/A	900
Ti–13Nb–13Zr	α′/β	79	900	1030
Ti–15Mo–3Nb–0.3O (21SRx)	Metastable β + silicides	82	1020	1020
Ti–35Nb–5Ta–7Zr (TNZT)	Metastable β	55	530	590
Ti–35Nb–5Ta–7Zr–0.4O (TNZTO)	Metastable β	66	976	1010
Bone	Viscoelastic composite	10–40	–	90–140

۲-۱-۲ کاربردهای پزشکی

بیومتریال ماده ای مصنوعی است که برای تعویض بخشی از بدن انسان یا موجود زنده یا به منظور کار کردن در تماس نزدیک با بافت زنده استفاده می شود. استفاده از بیومتریالها از سال ۱۸۶۰ و ظهور تکنیک جراحی تمیز پیدا شد. استحکام، چقرمگی و انعطاف پذیری از مزایای بیومتریالها و احتمال خوردگی و چگال بودن از معایب استفاده از بیومتریالها است[۵].

بعد از صنایع هوایی که ۸۰ درصد از الیاژهای تیتانیم را مصرف می کند صنایع پزشکی مهمترین مصرف کننده این الیاژها در چند دهه اخیر بوده است. بیشترین کاربرد آلیاژهای تیتانیم در تعویض بافتهای سخت است که بر اساس موقعیت و کاربرد کاشتنی، از مواد مختلفی استفاده می شود. همچنین از آلیاژهای تیتانیم در کاربردهای قلبی و عروقی نیز استفاده می شود. در شکل ۲-۱ تعدادی از این کاشتنی ها نشان داده شده است[۱].



شکل ۲-۱. نمونه ای از یک الف) اتصال مصنوعی مفصل ران ب) دندان مصنوعی ج) استنت(Stent) [۱].

به دلیل حساسیتهای بالا در پزشکی، آلیاژهای مورد استفاده در این شاخه باید خواص منحصر به فردی داشته باشند تا بتوان با اطمینان از آنها در بدن انسان استفاده کرد. این خواص با عباراتی مانند زیست سازگاری، زیست فعالی(Bioactive) و ... تعریف می شود، بدین منظور آشنایی با این مفاهیم ضروریست.

۲-۱-۲-۱ برهم کنش بافت و بیو متریال(Biomaterial)

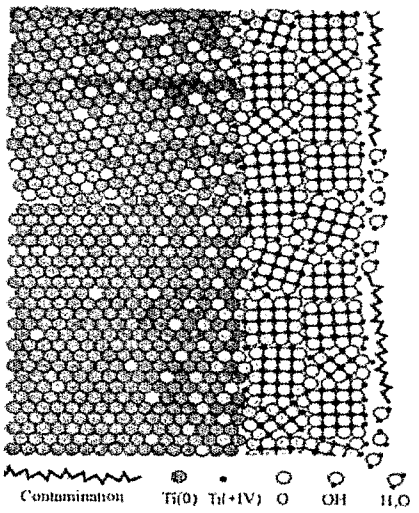
مایعات بدن دارای آب، اکسیژن حل شده، پروتئین و یونهای مختلف مثل کلر و هیدروکسید است؛ پس محیط مناسبی برای خوردگی است. از طرفی شرایط مایعات بدن در قسمتهای مختلف متفاوت است و ممکن است ماده ای در یک قسمت از بدن مقاوم باشد ولی در قسمت دیگری از بدن خورده شود. زیست سازگاری ضرورتی است که بیومتریال باید علاوه بر شرایط و خواص معمول جهت اجرای نقش خود دارا باشد. زیست سازگاری شامل پذیرش کاشتنی مصنوعی توسط بافت اطراف و به طور کلی توسط بدن انسان می باشد. این مواد ساختار اطراف خود را تحریک نمی کنند، حساسیت ایجاد نمی کنند، به ایجاد التهاب دامن نمی زنند و باعث سرطان نمی شوند[۵]. به عبارت دیگر زیست سازگاری یک ماده به پاسخ های میزبان و ماده در کاربرد های خاص بستگی دارد[۶].

به علت برهم کنش بیو متریال با بافت، خواص سطحی آن بسیار مهم است. اتم های سطح تمایل دارند با تغییر پیوند با مولکولهای فعال و کاهش انرژی، به سطح انرژی مطلوب برسند.از اینرو مورفولوژی(Morphology) سطح تاثیر زیادی در یکپارچگی(Integration) بافت و استخوان دارد و چسبندگی سلولهای استخوانی به توپوگرافی سطح، انرژی سطح و زبری وابسته است. تخلخل باعث ترغیب ررشد بافت و افزایش تثبیت کاشتنی می شود و سطوح شیار دار باعث جهت گیری منظم سلولها و هدایت تماس آنها می گردد. بارگذاری مکانیکی و تشکیل پلاسما بر روی سطح نیز با بالا بردن انرژی سطحی، به جذب و چسبندگی بیشتر کمک می کند[۹- ۶].

نکته دیگر در مورد کاربرد آلیاژهای تیتانیم زیست خنثی بودن آنهاست که باعث کاهش چسبندگی استخوان بر روی کاشتنی می شود؛ زیرا برای تشکیل استخوان ابتدا سلولهای زمینه(Matrix) که غیر معدنی هستند بر روی کاشتنی جذب می شوند و سپس این سلولها شروع به معدنی شدن می کنند و در نهایت استخوان شکل می گیرد. در مواد زیست خنثی معدنی شدن انجام نمی شود و در نتیجه کاشتنی با یک لایه غیر معدنی از استخوان جدا می شود که این امر باعث کاهش چسبندگی استخوان است. برای بهبود چسبندگی استخوان معمولاً یک پوشش زیست فعال سرامیکی بر روی سطح کاشتنی ایجاد می شود و یا سطح را باروشهای مکانیکی مانند زبر کردن و ایجاد حفرات اصلاح می کنند[۱۰و۱]. در برخی مواقع نیز به دلیل خستگی خوردگی که در مایعات بدن تحمل می کند، کاشتنی می شکند. از طرفی در آلیاژ Ti-6Al-4V ، آلومینیوم یک مخدر اعصاب قوی و وانادیوم یک ماده به شدت سمی است و به همین دلیل ماندن این آلیاژ به مدت طولانی در بدن خطرناک است[۱۱و۷] . به عنوان مثال علت یک بیماری مهلک عصبی که با اختلال در گفتار شروع شده و در ادامه منجر به زوال عقل و تشنج می شود، افزایش مقدار آلومینیوم در بافت مغز، ماهیچه و استخوان ذکر شده است[۱۲].

۲-۱-۲-۲ خواص و ساختار سطحی آلیاژهای تیتانیم

بسیاری از خواص تیتانیم ناشی از اکسید آن است. فیلم اکسیدی آمورف یا نانوکریستالی است که ۷-۳ نانومتر ضخامت دارد و عموماً TiO_2 است و نسبت اکسیژن به تیتانیم از سطح به عمق، از ۲ به ۱ تغییر می کند.هیدروکسید آب نیز با یون مثبت تیتانیم پیوند برقرار می کند و منجر به تشکیل یک لایه ضعیف جذب شده روی سطح می شود. به علاوه برخی اقسام آلی مثل هیدروکربنها نیز در لایه آخر جذب می شود. خواص فیلم رشد کرده روی تیتانیم در دمای اتاق در شکل ۲-۲ آمده است[۱].



شکل ۲-۲. نمای شماتیک از اکسید تیتانیم خالص [۱].

یون OH^- به یون فلزی می چسبد و بر اساس نوع یون فلزی خاصیت اسیدی یا بازی مـی دهـد. معمـولاً هیدروکسید یون چند ظرفیتی مانند تیتانیم آمفوتر است، یعنی هر دو خاصیت اسـیدی و بـازی را نـشان می دهد. معادله هیدرولیز تیتانیم در آب در زیر آمده است:

$$Ti-OH + H_2O \Leftrightarrow [Ti-O]^- + H_3O^+ \quad (۱)$$

$$Ti-OH + H_2O \Leftrightarrow [Ti-OH_2]^+ + OH^- \quad (۲)$$

واکنش (۱) منجر به تشکیل بار منفی و واکنش (۲) منجر به تشکیل بار مثبت روی سطح می شود. نقطـه ایزوالکتریک((Isoelectric point (IEP) ، pH ایست که در آن سطح بدون بـار اسـت و بـرای تیتـانیم بین ۶/۷-۵ است و در pH خنثی مقداری بار منفی روی سطح داریم. سطوح با بار منفی خون سازگارند و باعث لخته شدن خون نمی شوند[۶و۱].

مشاهده می شود که سطح مـواد نقـش مهمـی در پاسـخ محـیط بیولوژیـک بـه کاشـتنی دارد. در نتیجـه اصلاح سطح روش مناسبی است که می تواند با حفظ خواص مطلوب آلیاژهای تیتانیم خواص سـطحی آنها را بهبود دهد. در جدول ۳-۲ تعدادی از فرآیندهای متداول سـطحی بـرای کاشـتنی هـای تیتـانیمی آورده شده است.

۲-۱-۲-۳ نیترید تیتانیم

یکی از پوششهای متداول مورد استفاده برر وی کاشتنی تیتانیم، نیترید تیتانیم است که علاوه بر خواص مکانیکی و شیمیایی خوب، از زیست سازگاری عـالی نیـز برخـوردار اسـت. نیتریـد تیتـانیم از خـانواده فلزات انتقالی نسوز است که خواص هر دو ترکیب کووالانت و فلزی را دارد. هدایت الکتریکی خوب و اجرای عالی به عنوان یک لایه چسبنده، نیترید تیتانیم را به عنوان یک ماده مناسب بـرای کاربردهـای میکروالکترونیکی مطرح کرده است. همچنین نیترید تیتـانیم سـختی بـالایی دارد و در مقابـل سـایش و خوردگی مقاوم است و به دلیل زیست سازگاری خوب برای کاشتنی های ارتوپدی مناسب است و در پوشش سر پروتز مفصل ران بـرای بهبـود مقاومـت سایـشی و خـستگی اسـتفاده مـی شـود. در پوشـش کاشتنی های دندان و ابزار جراحی دندانپزشکی نیز از نیترید تیتانیم استفاده می شود[۱].

نیتروژن در α-Ti حلالیت خوبی دارد و نیتروژن بین نشین در شبکه باعث بالا رفتن استحکام مـی شـود. طبق دیاگرام تعادلی تیتانیم- نیتروژن که در شکل ۳-۲ آمده است در بالای ۱۲/۷ درصد وزنی نیتروژن فاز Ti_2N که ساختار تتراگونال دارد در دمای زیر ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد تشکیل می شود که سـختی آن حدود ۱۵۰۰ ویکرز است[۱۳].

جدول ۳-۲. تعدادی از فرآیندهای متداول سطحی برای کاشتنی های تیتانیمی[۱].

Surface modification methods	Modified layer	Objective
Mechanical methods		
Machining Grinding Polishing Blasting	Rough or smooth surface formed by subtraction process	Produce specific surface topographies; clean and roughen surface; improve adhesion in bonding
Chemical methods		
Chemical treatment		
Acidic treatment	<10 nm of surface oxide layer	Remove oxide scales and contamination
Alkaline treatment	~1 μm of sodium titanate gel	Improve biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
Hydrogen peroxide treatment	~5 nm of dense inner oxide and porous outer layer	Improving biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
Sol–gel	~10 μm of thin film, such as calcium phosphate, TiO_2 and silica	Improve biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
Anodic oxidation	~10 nm to 40 μm of TiO_2 layer, adsorption and incorporation of electrolyte anions	Produce specific surface topographies; improved corrosion resistance; improve biocompatibility, bioactivity or bone conductivity
CVD	~1 μm of TiN, TiC, TiCN, diamond and diamond-like carbon thin film	Improve wear resistance, corrosion resistance and blood compatibility
Biochemical methods	Modification through silanized titania, photochemistry, self-assembled monolayers, protein-resistance, etc.	Induce specific cell and tissue response by means of surface-immobilized peptides, proteins, or growth factors
Physical methods		
Thermal spray		
Flame spray Plasma spray HVOF DGUN	~30 to ~200 μm of coatings, such as titanium, HA, calcium silicate, Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2	Improve wear resistance, corrosion resistance and biological properties
PVD		
Evaporation Ion plating Sputtering	~1 μm of TiN, TiC, TiCN, diamond and diamond-like carbon thin film	Improve wear resistance, corrosion resistance and blood compatibility
Ion implantation and deposition		
Beam-line ion implantation PIII	~10 nm of surface modified layer and/or ~μm of thin film	Modify surface composition; improve wear, corrosion resistance, and biocompatibility
Glow discharge plasma treatment	~1 nm to ~100 nm of surface modified layer	Clean, sterilize, oxide, nitride surface; remove native oxide layer

در مقادیر بالاتر نیتروژن و در یک رنج وسیع TiN با شبکه مانند NaCl با سختی ۳۰۰۰ ویکرز تشکیل می شود. خارجی ترین لایه تشکیل شده یک لایه نازک TiN است و در زیر آن فاز Ti_2N تشکیل می شود و در زیر این لایه محلول جامد تیتانیم غنی از نیتروژن را داریم. البته این در صورتی است که زمان لازم برای واکنش بین تیتانیم و نیتروژن وجود داشته باشد تا هر سه منطقه تشکیل شود. نیتراسیون در هوا امکان پذیر نمی باشد زیرا تمایل اکسیژن به تشکیل TiO_2 از هر دو ترکیب نیترید شده بیشتر است [۱۳].

نیتراسیون به روشهای متعددی انجام می شود که از آن جمله می توان به رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار، نیتراسیون پلاسمایی، کاشت یون و پروسه های حرارتی اشاره کرد. روش های فوق همگی در صنایع مختلف کاربرد داشته و مزایا و معایب مربوط به خود را دارند.