

# بررسی و مقایسه خواص سایشی پوشش های مختلف بر پایه هیدروکسی آپاتیت، اعمال شده به روش الکتروفوریتیک بر روی آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V

علیرضا عراقی<sup>۱\*</sup>، محمد جعفر هادیان فرد<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دکتری، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

\*araghi.alirezaa@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۶/۰۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۰۷)

## چکیده

در این تحقیق پوشش های تک لایه اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، تک لایه هیدروکسی آپاتیت (HA)، دو لایه  $HA-TiO_2$  و پوشش با ساختار تغییرات تدریجی  $HA/TiO_2$  به روش الکتروفوریتیک بر روی آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V اعمال گردیدند. مقاومت به ضربه پوشش های مختلف پس از عملیات تفت جوشی به وسیله رها سازی گلوله فولادی از ارتفاع های مختلف بر روی سطح پوشش، اندازه گیری شد. بررسی مقاومت به سایش پوشش های مختلف، توسط آزمون سایش به روش پین بر روی دیسک و در محلول رینگر انجام پذیرفت. در این آزمون نیروی اعمالی ۰/۵ N و مسافت طی شده برای سایش ۵۰ m بود. سطح نمونه ها پس از این آزمون توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از نرم افزار ImageJ به منظور شبیه سازی توپوگرافی سطح سایش استفاده گردید. نتایج نشان داد که پوشش با ساختار تغییرات تدریجی اکسید تیتانیوم/هیدروکسی آپاتیت از مقاومت به ضربه مطلوب تری در مقایسه با پوشش تک لایه HA و دو لایه  $HA-TiO_2$  برخوردار است. همچنین بررسی مکانیزم سایش پوشش های مختلف نشان داد که تمامی پوشش های بررسی شده دارای مکانیزم خراشان می باشند. اما بررسی دقیق تر بر روی پوشش با ساختار تغییرات تدریجی تایید کننده حضور مکانیزم دوم در سایش این پوشش بود. به طوریکه مکانیزم جدایش (delamination) نیز به مکانیزم خراشان اضافه گردید. مقایسه میزان کاهش وزن پوشش های بررسی شده پس از آزمون سایش نشان داد که پوشش با ساختار تغییرات تدریجی از شرایط مطلوب تری در مقایسه با پوشش تک لایه هیدروکسی آپاتیت برخوردار است.

## واژه های کلیدی:

الکتروفوریتیک، مقاومت به سایش، هیدروکسی آپاتیت، ساختار تغییرات تدریجی.

## ۱- مقدمه

مورد توجه قرار گرفته است. معمولاً ایمپلنت های متحمل بار از فلزاتی مانند تیتانیوم خالص تجاری یا آلیاژهای آن نظیر

در سال های اخیر ایجاد یک جزء پیوندی (implant) سازگار با بدن انسان، با هدف کاهش زمان بهبودی در علم بیومواد بسیار

پوشش هیدروکسی آپاتیت استفاده از روش الکتروفوریتیک می باشد که مشکلات اشاره شده را به دنبال نخواهد داشت و از مزایای ایجاد پوشش با ضخامت یکنواخت، قابلیت پوشش بر روی زیرلایه‌های پیچیده و آهنگ پوشش دهی سریع بر خوردار است [۵۱]. ولی عیب این روش آن است که ایجاد پوشش عاری از ترک بسیار مشکل می‌باشد. که این مشکل نیز با بهینه سازی پارامتر های پوشش دهی قابل بر طرف کردن است [۱-۲ و ۵]. از طرف دیگر پوشش هیدروکسی آپاتیت اعمال شده با این روش، از چسبندگی بالایی با زیر لایه فلزی برخوردار نمی باشد که این موضوع از دیگر معایب این روش پوشش دهی است [۷]. نتایج بسیاری از تحقیقات انجام شده نشان می دهد که با ایجاد تغییراتی از قبیل کامپوزیت کردن، اضافه کردن لایه میانی مناسب و ... در پوشش هیدروکسی آپاتیت می توان خواص این پوشش را بهبود بخشید. به طوریکه مقاومت به خوردگی و سازگاری زیستی بیشتری حاصل گردد. علاوه بر این با ایجاد چنین تغییراتی در پوشش هیدروکسی آپاتیت، خواص مکانیکی و چسبندگی این پوشش نیز بهبود می یابد. بنابراین می توان با استفاده از این روش ها به خواص بهینه ای از پوشش هیدروکسی آپاتیت دست یافت [۵-۸]. به عنوان مثال گزارش شده است که با اعمال یک لایه میانی از  $TiO_2$  بر روی زیر لایه آلیاژ تیتانیوم، استحکام چسبندگی پوشش هیدروکسی آپاتیت تقریباً به میزان ۳ برابر بهبود یافته است [۶-۹].

یکی از موضوعاتی که در سال های اخیر نظر محققین را به خود جلب کرده، مواد با ساختار تغییرات تدریجی یا Functionally Graded Materials می باشد. FGM مخفف Functionally Graded Material می باشد. FGM ها مواد کامپوزیتی با ریز ساختار ناهمگن می باشند، که خواص آنها بطور تدریجی از یک سطح به سطح دیگر جسم تغییر می کند. به عنوان مثال ماده ای کامپوزیتی از دو ترکیب A و B را در نظر بگیرید به طوری که تغییر در درصد A و B از یک سطح به سطح دیگر به طور تدریجی صورت گیرد به گونه ای که یک سطح از جنس A خالص و سطح دیگر از B خالص است و بین دو سطح ترکیب

TiAlNb، Ti15Mo، Ti6Al4V و فولاد زنگ نزن 316L انتخاب می شوند که از نظر استحکام فشاری و کششی، چقرمگی و مقاومت به ضربه، برای کاربرد در مواضعی که نیاز به تحمل بار بالا دارند، دارای خواص مکانیکی مناسبی هستند و از نظر پایداری شیمیایی، در محیط های خورنده ای نظیر مایعات بدن نسبت به سایر فلزات و آلیاژها، از مقاومت به خوردگی مطلوبتری برخوردارند [۱-۴]. اما این فلزات هم، در محیط بدن به میزان اندک دچار تجزیه شیمیایی شده و همین امر باعث تحریک سیستم ایمنی بدن می شود. از طرف دیگر سرعت تشکیل استخوان جدید بر روی این ایمپلنت ها در داخل بدن بسیار اندک بوده و زمان بهبودی عضو آسیب دیده طولانی خواهد بود [۵]. به همین خاطر ایجاد یک پوشش زیست سازگار مناسب به منظور برطرف کردن نقایص اشاره شده، ایده ایست که در سال های اخیر مورد توجه بسیاری از محققین بیومواد قرار گرفته است [۱-۶]. بنابراین با ایجاد یک لایه پوشش زیست سازگار و زیست فعال، می توان علاوه بر استفاده از مزایای خواص مکانیکی مطلوب فلزات، از برهمکنش های ناخواسته اجتناب کرد و سرعت تشکیل استخوان را بهبود بخشید. برای این منظور، هیدروکسی آپاتیت که ماده معدنی اصلی استخوان می باشد، به عنوان بهترین انتخاب برای پوشش بر روی ایمپلنت های فلزی، در بسیاری از تحقیقات مورد استفاده قرار گرفته است [۱-۶]. علاوه بر خاصیت زیست سازگاری ماده هیدروکسی آپاتیت، سرعت تشکیل استخوان جدید بر روی این ماده در داخل بدن، بالا است. به عبارت دیگر این نوع پوشش علاوه بر زیست سازگاری، زیست فعال نیز می باشد و با اعمال این پوشش نقایص اشاره شده، به میزان قابل توجهی برطرف می گردد [۵]. هیدروکسی آپاتیت را می توان با روش های مختلفی از قبیل اسپری حرارتی، پلاسما، سل ژل، متالورژی پودر و... به عنوان پوشش بر روی زیر لایه مورد نظر اعمال نمود. اما اکثر این روش ها مشکلات خاصی از قبیل تجزیه حرارتی هیدروکسی آپاتیت، ناهمگنی در ساختار، تغییر در ساختار زیر لایه، مورفولوژی سطح و ترکیب را به همراه دارند. یکی از بهترین حالات برای اعمال

زیر لایه آلیاژ تیتانیوم ابتدا تا سمباده شماره ۱۰۰۰ سمباده زده شد و سپس با اتانول کاملاً شستشو داده شد و در فرآیند پوشش دهی به روش الکتروفوریتیک به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گرفت. از ورق فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به ابعاد  $۳۰ \times ۳۰ \times ۰/۵$  به عنوان آند استفاده گردید.

در تحقیق حاضر چهار نوع پوشش مختلف بر روی زیر لایه اعمال و خواص آنها با یکدیگر مقایسه گردیده است. این چهار نوع پوشش عبارتند از: (۱) پوشش تک لایه HA (۲) پوشش تک لایه  $TiO_2$  (۳) پوشش دولایه  $TiO_2$ -HA (۴) پوشش چهار لایه با ساختار تغییرات تدریجی  $TiO_2$ \HA. در ادامه مراحل ایجاد هر یک از این پوشش ها ارائه شده است.

برای اعمال پوشش تک لایه  $TiO_2$ ، ۱ گرم پودر اکسید تیتانیوم، ۰/۰۳ گرم ید، ۰/۲ گرم PEI با ۵۰ میلی لیتر استیل استون، به منظور ایجاد سوسپانسیون پایدار (سوسپانسیون شماره ۱ در جدول ۱) مخلوط شدند. سپس فرآیند EPD تحت ولتاژ ثابت ۲۰ ولت و به مدت زمان ۱۲۰ ثانیه صورت پذیرفت. پوشش تک لایه HA نیز از سوسپانسیون حاوی ذرات پودر HA (سوسپانسیون شماره ۴) و با شرایط مشابه برای فرآیند EPD ایجاد شد.

پوشش دو لایه  $TiO_2$ -HA توسط یک فرآیند دو مرحله ای انجام شد. ابتدا لایه اول (اکسید تیتانیوم) طی فرآیند EPD از سوسپانسیون شماره ۱ بر روی زیر لایه اعمال شد و سپس بدون وقفه مرحله دوم پوشش دهی با اعمال لایه دوم (هیدروکسی آپاتیت) از سوسپانسیون شماره ۴ انجام شد. به این ترتیب پوشش دولایه  $TiO_2$ -HA شامل لایه داخلی (لایه اول) از  $TiO_2$  و لایه خارجی (لایه دوم) از HA بر روی زیر لایه اعمال گردید. ولتاژ و زمان اعمال پوشش طی فرآیند EPD، برای هر یک از مراحل فوق به ترتیب ۲۰ ولت و ۶۰ ثانیه بود.

پوشش چهار لایه با ساختار تغییرات تدریجی  $TiO_2$ \HA طی چهار مرحله فرآیند EPD تولید گردید. به طوریکه هر یک از این مراحل بلافاصله و بدون وقفه پس از یکدیگر صورت گرفتند. ابتدا در مرحله اول لایه داخلی  $TiO_2$  از سوسپانسیون

کامپوزیتی از هردو می باشد. در تحقیق حاضر، این روش به عنوان روشی جدید که به کمک آن بتوان خواص مکانیکی و سایشی پوشش هیدروکسی آپاتیت را به طور همزمان بهبود بخشید، مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. به طوریکه پوششی از هیدروکسی آپاتیت و  $TiO_2$  بر روی زیر لایه Ti-6Al-4V به روش الکتروفوریتیک، به صورت تغییرات تدریجی از سطح زیر لایه تا سطح خارجی پوشش ایجاد گردد. ترکیب این پوشش به گونه ایست که به صورت تدریجی از ۱۰۰٪  $TiO_2$  در مجاورت زیر لایه تا ۱۰۰٪ هیدروکسی آپاتیت در سطح خارجی پوشش تغییر می کند. مقاومت به ضربه و مقاومت به سایش پوشش FGM اعمال شده و مقایسه خواص اشاره شده برای این نوع پوشش با سایر پوشش ها از قبیل پوشش تک لایه هیدروکسی آپاتیت، پوشش تک لایه  $TiO_2$  و پوشش دولایه هیدروکسی آپاتیت/ $TiO_2$ ، از بررسی های صورت گرفته در این تحقیق می باشد.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

در تحقیق حاضر، آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفت. این آلیاژ به صورت ورق به ضخامت ۱ mm، به ابعاد  $۸ \times ۳۰$  mm برش داده شد و به عنوان زیر لایه مورد استفاده قرار گرفت. به منظور اعمال پوشش با ترکیب و ساختارهای مختلف بوسیله فرآیند الکتروفوریتیک، پودر های هیدروکسی آپاتیت (merck، آلمان، مینگین اندازه ذرات  $\mu m$  ۱۸۰) و اکسید تیتانیوم (sigma-aldrich، آمریکا، مینگین اندازه ذرات  $\mu m$  ۸۵ به صورت فاز anatase) مورد استفاده قرار گرفت. همچنین استیل استون (sigma-aldrich، آمریکا) برای ایجاد محلول سوسپانسیون در فرآیند پوشش دهی به روش الکتروفوریتیک به کار برده شد. علاوه بر مواد اشاره شده، پلی اتیلن ایمین (PEI) و ید به ترتیب به عنوان پیوند دهنده (binder) و پخش کننده (dispersant) در محلول سوسپانسیون استفاده گردید.

اعمال گردیدند. در نهایت در مرحله چهارم، لایه HA از سوسپانسیون شماره ۴ در جدول ۱ به عنوان لایه خارجی بر روی سه لایه قبلی اعمال شد.

شماره ۱ بر روی زیر لایه آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V اعمال شد. سپس طی مراحل دوم و سوم، دو لایه میانی کامپوزیتی  $TiO_2/HA$  با ترکیبات مختلفی از  $TiO_2$  و HA به ترتیب از سوسپانسیون های شماره ۲ و ۳ در جدول ۱، بر روی لایه اول

جدول (۱): مشخصات محلول های استفاده شده برای اعمال پوشش های مختلف به روش الکتروفوریتیک

شماره محلول سوسپانسیون	Acetylacetone (ml)	$TiO_2$ (g)	HA (g)	PEI (g/L)	Iodine (g/L)
۱	۵۰	۱	-	۴	۰/۶
۲	۵۰	۰/۶۵	۰/۳۵	۴	۰/۶
۳	۵۰	۰/۳۵	۰/۶۵	۴	۰/۶
۴	۵۰	-	۱	۴	۰/۶

بود و نمونه ها پس از عملیات تفت جوشی، تا دمای محیط در کوره سرد شدند.

مقاومت به ضربه پوشش های مختلف پس از عملیات تفت جوشی با توجه به استاندارد ASTM F3006-13 و به وسیله رها سازی گلوله فولادی به شعاع ۸۳ میلیمتر از ارتفاع های مختلف بر روی سطح پوشش، اندازه گیری شد [۱۳]. ارتفاعی که در آن، رها سازی گلوله به روی سطح باعث کنده شدن پوشش از سطح گردید، به عنوان معیاری برای مقاومت به ضربه پوشش انتخاب شد و با استفاده از رابطه زیر انرژی منجر به کنده شدن پوشش از سطح زیر لایه به عنوان نتایج حاصله از این بررسی گزارش گردید.

$$E=m.g.h \quad (1)$$

در این رابطه E انرژی منجر به شکست پوشش برحسب ژول، m جرم گلوله فولادی به همراه نگهدارنده آن بر حسب Kg، g شتاب جاذبه بر حسب  $m/s^2$  و h ارتفاع رها سازی گلوله برحسب متر می باشد.

ولتاژ و زمان اعمال پوشش طی فرایند EPD، برای هر یک از مراحل فوق به ترتیب ۲۰ ولت و ۳۰ ثانیه بود. بدین ترتیب مقدار HA در پوشش از ۰٪ در مجاورت زیر لایه تا ۱۰۰٪ در سطح خارجی پوشش تغییر می کند. لازم به ذکر است چگونگی انتخاب ترکیبات سوسپانسیون های استفاده شده، دردیگر مقاله محققان این تحقیق ارائه شده است [۱۱-۱۲]. پس از تهیه پوشش های خام به روش الکتروفوریتیک، هر یک از پوشش های خام در لوله های شیشه ای از جنس کوآرتز و تحت مکش پمپ خلاء کپسوله شدند. در این عملیات ابتدا انتهای لوله کوآرتز به وسیله شعله مسدود گردید. سپس نمونه خام در داخل لوله قرار داده شد و سر دیگر لوله به پمپ خلاء متصل و تحت مکش قرار گرفت. در انتها، در حالیکه نمونه در داخل لوله تحت شرایط خلاء قرار داشت، سر دیگر لوله کوآرتز به وسیله شعله مسدود شد. طی این عملیات نمونه خام پوشش داده شده در داخل لوله کوآرتز که دو سر آن مسدود شده و داخل آن شرایط خلاء بر قرار است، قرار می گیرد. پس از عملیات کپسوله کردن، نمونه های کپسوله شده در کوره الکتریکی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و طی مدت زمان ۱ ساعت، تحت عملیات تفت جوشی قرار گرفتند. سرعت گرمایش کوره ۲ درجه سانتی گراد بر دقیقه

### ۳- نتایج و بحث

تصاویر بدست آمده از سطح سایش پوشش های مختلف در محلول رینگر در شکل ۲ ارائه شده است. با مشاهده این تصاویر ملاحظه می گردد که تمامی پوشش های بررسی شده با توجه به ساختار سطح سایش دارای سایش خراشان می باشند با این تفاوت که شیار های ایجاد شده در پوشش تک لایه  $TiO_2$  بسیار ریز تر از سایر پوشش ها است. به طوریکه در این پوشش با توجه به شکل ۲-ب خراش های ریزتری به چشم می خورد ولی در شکل های ۲-د، ۲-و و ۲-ط با حضور HA در ساختار پوشش، علاوه بر خراشهای ریز، خراش های عریض تری نیز روی سطح سایش حضور دارند. علت این مسئله با توجه به اندازه ذرات  $TiO_2$  و HA قابل توجه است. در پوشش تک لایه  $TiO_2$  در حین سایش ذرات ریز  $TiO_2$  از ساختار متخلخل پوشش جدا شده و در بین سطح پوشش و بین سایش قرار گرفته و سبب ایجاد این شیار ها می شوند. درحالیکه در پوشش دولایه HA- $TiO_2$ ، پوشش با ساختار تغییرات تدریجی و پوشش تک لایه HA، حضور ذرات درشت تر HA باعث می شود تا با جدا شدن و قرار گیری این ذرات در بین سطح پوشش و بین حین سایش، خراش های بزرگتری در سطح سایش ایجاد گردد. جدول ۲ زبری سطحی پوشش های مختلف قبل از آزمون سایش و میزان کاهش وزن این پوشش ها پس از آزمون سایش را نشان می دهد. مشاهده می شود که کمترین میزان کاهش وزن یا به عبارت دیگر بیشترین مقاومت به سایش در محلول رینگر متعلق است به پوشش تک لایه  $TiO_2$  که در مقایسه با سایر پوشش ها از سختی بالاتری ( $127/2 \pm 0/3$  MPa) نیز برخوردار است. این در حالیست که پوشش با ساختار تغییرات تدریجی و پوشش دو لایه HA- $TiO_2$  به ترتیب در جایگاه های بعدی از لحاظ مقاومت به سایش قرار دارند و پوشش تک لایه هیدروکسی آپاتیت دارای بیشترین نرخ سایش در مقایسه با سایر پوشش های ایجاد شده می باشد. با توجه به نتایج حاصل از آزمون سختی، پوشش تک لایه HA از کمترین مقادیر بر خوردار است (MPa)  $66/3 \pm 2/4$  که همین امر سبب کاهش مقاومت به سایش برای



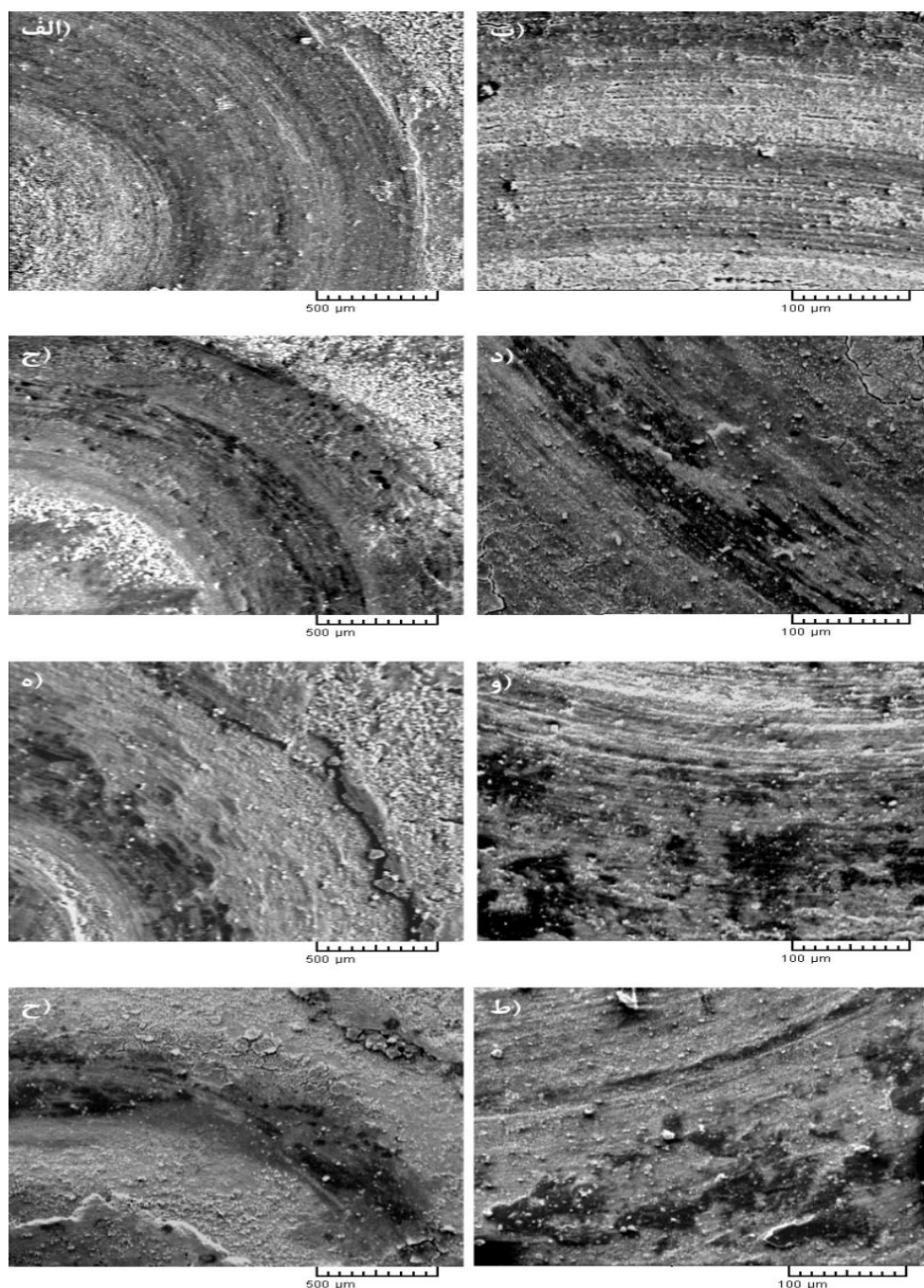
شکل (۱): نگهدارنده استفاده شده برای انجام زمون سایش در محلول رینگر، بر روی نمونه های پوشش داده شده

به منظور بررسی مقاومت به سایش پوشش های ایجاد شده، بر روی نمونه ها آزمون سایش در محلول رینگر انجام شد. نمونه مورد نظر مطابق شکل ۱ در نگهدارنده قرار گرفت و محلول رینگر در داخل نگهدارنده ریخته شد. سپس آزمون سایش بر روی آن انجام گردید. نمونه های پوشش داده شده قبل و بعد از انجام آزمون وزن شدند و میزان کاهش وزن نمونه ها به عنوان معیار مقاومت به سایش ارائه گردید. این آزمون به روش پین بر روی دیسک انجام پذیرفت. در این آزمون نیروی اعمالی N ۰/۵، مسافت طی شده برای سایش ۵۰ m و سرعت چرخش پین بر روی سطح پوشش ۰/۰۱ m/s بود. سطح نمونه ها پس از این آزمون توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین از نرم افزار ImageJ به منظور شبیه سازی توپوگرافی سطح سایش استفاده گردید. همچنین، زبری سطحی پوشش های ایجاد شده توسط دستگاه زبری سنج مدل Mitutoyo SurfTest.201 اندازه گیری شد و مقادیر بدست آمده بر حسب میکرومتر گزارش شد.

مقایسه سختی پوشش های مختلف توسط آزمون میکروسختی سنج تحت نیروی اعمالی ۱۰۰ gf و مدت زمان اعمال نیرو ۱۵ s انجام شد. این آزمون برای هر نمونه ۵ مرتبه انجام و میانگین مقادیر اندازه گیری شده به عنوان عدد سختی ویکرز ارائه گردید.

این پوشش شده است. این در حالیست که پوشش دو لایه HA- $TiO_2$  و پوشش با ساختار تغییرات تدریجی به ترتیب با سختی  $91/6 \pm 9/4$  MPa و  $102/5 \pm 5/5$  MPa در جایگاه های بعدی قرار دارند. با توجه به نتایج حاصله، خواص سایشی پوشش تک لایه HA با اعمال یک لایه میانی از  $TiO_2$  بهبود یافته [۶-۸ و ۱۴] و بیشترین میزان بهبود متعلق به پوشش با ساختار تغییرات تدریجی است.

این پوشش شده است. این در حالیست که پوشش دو لایه HA- $TiO_2$  و پوشش با ساختار تغییرات تدریجی به ترتیب با سختی  $91/6 \pm 9/4$  MPa و  $102/5 \pm 5/5$  MPa در جایگاه های بعدی قرار دارند. با توجه به نتایج حاصله، خواص سایشی پوشش تک لایه



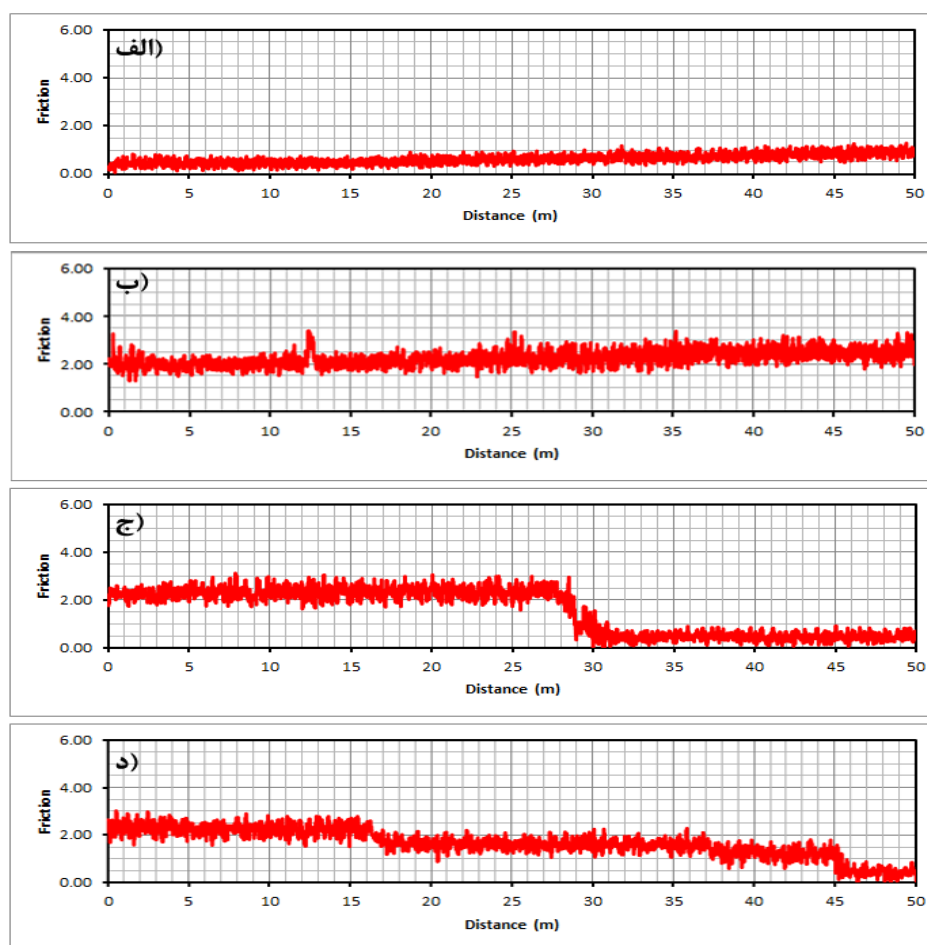
شکل (۲): تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح سایش پوشش های: (الف و ب): تک لایه  $TiO_2$ ، (ج و د): تک لایه HA، (ه و و): دو لایه HA- $TiO_2$ ، و (ح و ط): با ساختار تغییرات تدریجی HA/ $TiO_2$

جدول (۲): میزان کاهش وزن، نرخ سایش و زبری سطح برای پوشش های مختلف بررسی شده

نوع پوشش	میزان کاهش وزن (g)	نرخ سایش (mg/m.N)	زبری سطحی پوشش ( $\mu\text{m}$ )
تک لایه HA	۰/۰۰۲۷	۰/۱۰۸	۰/۹۸
تک لایه $\text{TiO}_2$	۰/۰۰۱۷	۰/۰۶۸	۰/۳۱
دو لایه HA- $\text{TiO}_2$	۰/۰۰۲۱	۰/۰۸۴	۱/۱۰
با ساختار تغییرات تدریجی HA/ $\text{TiO}_2$	۰/۰۰۱۹	۰/۰۷۶	۱/۲۴

میزان اصطکاک کمتری است و نوسانات آن باریک تر می باشد. اصطکاک با زبری سطح ارتباط مستقیم دارد به طوریکه هرچه زبری سطح بیشتر باشد، اصطکاک سطح بالاتر است.

شکل ۳ میزان اصطکاک و تغییرات آن در حین سایش برای پوشش های مختلف را نشان می دهد. ملاحظه می گردد که پوشش تک لایه  $\text{TiO}_2$  در مقایسه به پوشش تک لایه HA دارای



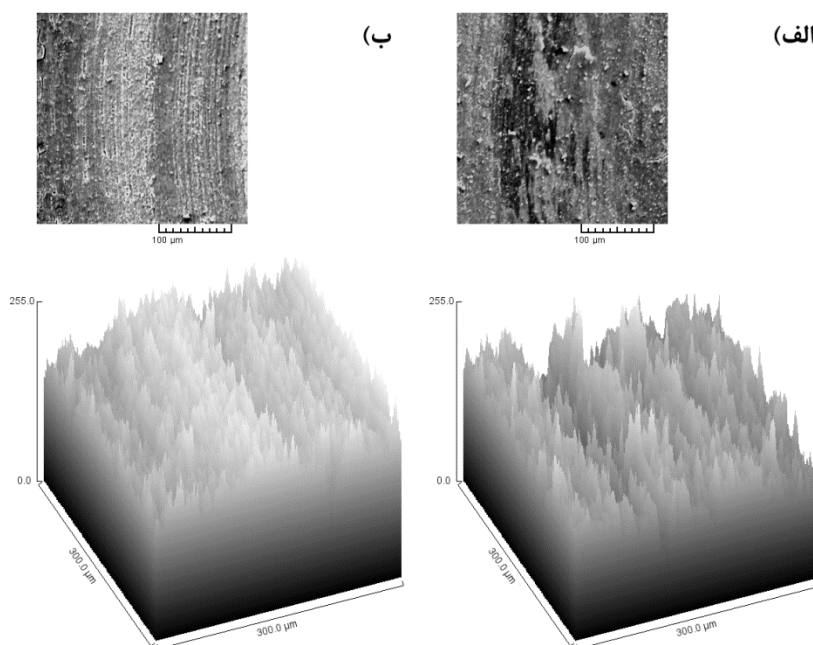
شکل (۳): اصطکاک بدست آمده از آزمون سایش برای پوشش های: (الف): تک لایه  $\text{TiO}_2$ ، (ب): تک لایه HA، (ج): دو لایه HA- $\text{TiO}_2$ ، و (د): با ساختار تغییرات تدریجی HA/ $\text{TiO}_2$

دو لایه HA- $\text{TiO}_2$ ، و پوشش با ساختار تغییرات تدریجی به علت حضور لایه HA در سطح رویی این پوشش ها، دارای زبری

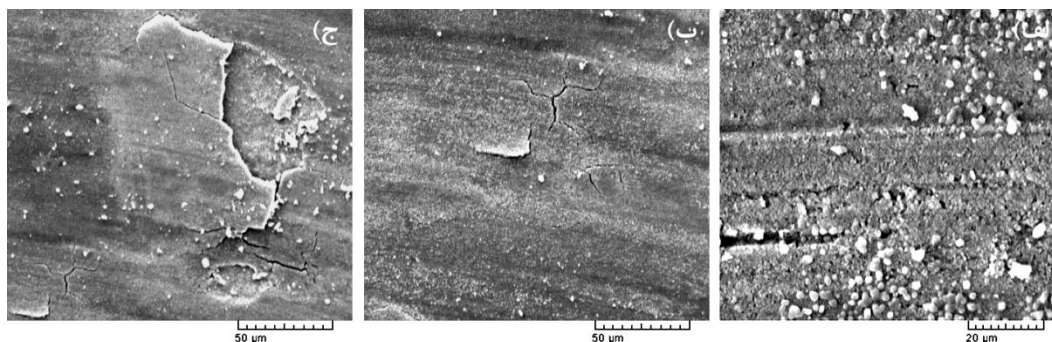
با توجه به نتایج بدست آمده از زبری سطح پوشش های مختلف (جدول ۲) مشاهده می شود که پوشش های تک لایه HA،

تک لایه  $TiO_2$  دارای پستی و بلندی های بیشتری است و شیار های موجود در سطح این پوشش عمیق تر و پهن تر می باشند. در حالیکه پوشش تک لایه  $TiO_2$  دارای شیار های نرم تر و یکنواخت تری است که منجر به اصطکاک کمتر برای این پوشش شده است.

تقریباً یکسانی بوده در حالیکه پوشش تک لایه  $TiO_2$  دارای زبری به مراتب کمتری است. به همین سبب اصطکاک پوشش اخیر کمترین مقدار را داراست. علاوه بر نتایج زبری سطحی، بررسی توپوگرافی سطح سایش توسط نرم افزار ImageJ (شکل ۴) نیز این مطلب را تایید می کند. مطابق شکل ۴ مشاهده می شود که سطح سایش پوشش تک لایه HA در مقایسه با پوشش



شکل (۴): شبیه سازی توپوگرافی سطح سایش با نرم افزار ImageJ برای: (الف): پوشش تک لایه HA و (ب): پوشش تک لایه  $TiO_2$



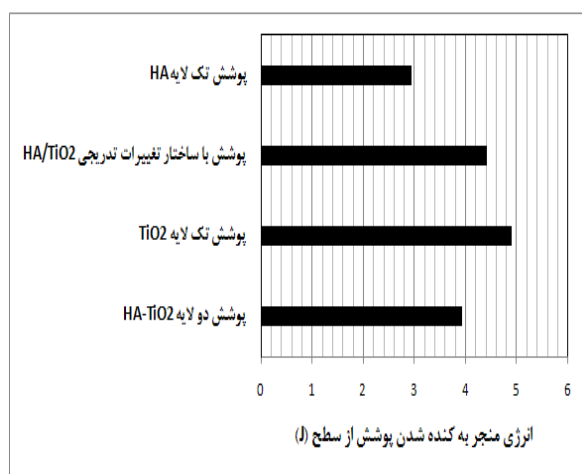
شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح سایش پوشش با ساختار تغییرات تدریجی پس از طی مسافت های سایشی مختلف: (الف): ۵ متر، (ب): ۲۰ متر و (ج): ۳۵ متر

ورود به لایه  $TiO_2$ ، اصطکاک کاهش یافته است در حالیکه برای پوشش با ساختار تغییرات تدریجی، یک کاهش تدریجی

مقایسه شکل ۳-ج و د، نشان می دهد که در پوشش دولایه HA-  $TiO_2$  پس از برداشته شدن لایه رویی HA در حین سایش و



و ساختار پوشش های مورد بحث در مقاله دیگر محققان تحقیق حاضر بررسی شده است [۱۱].  
شکل ۶ نتایج حاصل از آزمون ضربه برای پوشش های مختلف را نشان می دهد.



شکل (۶): نتایج حاصل از آزمون ضربه بر روی پوشش های مختلف پس انجام عملیات تفت جوشی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد و مدت زمان ۱ ساعت

مشاهده می گردد که پوشش تک لایه اکسید تیتانیوم بالاترین میزان مقاومت به ضربه را به خود اختصاص داده است. اکسید تیتانیوم در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت از لحاظ خواص فیزیکی و شیمیایی به زیر لایه آلیاژ تیتانیوم Ti-6Al-4V نزدیکتر بوده [۷] و همین امر سبب بهبود چسبندگی این پوشش با زیر لایه در مقایسه با سایر پوشش ها می باشد. علاوه بر این مورد، نتایج حاصل شده بهبود قابل ملاحظه ای در مقاومت به ضربه پوشش دو لایه HA-TiO<sub>2</sub> در مقایسه با پوشش تک لایه HA را نمایان می سازد. به طوریکه حضور یک لایه میانی از TiO<sub>2</sub> در این پوشش باعث افزایش انرژی منجر به شکست پوشش تقریباً به میزان ۱ J شده است. در پوشش دو لایه HA-TiO<sub>2</sub> دو فصل مشترک وجود دارد. فصل مشترک اول میان لایه اکسید تیتانیوم و زیر لایه آلیاژ تیتانیوم بوده و فصل مشترک دوم میان لایه اکسید تیتانیوم و لایه هیدروکسی آپاتیت می باشد. این در حالیست که در پوشش تک لایه HA تنها یک فصل مشترک

در اصطکاک به چشم می خورد که بیانگر تغییر در اصطکاک با عبور از لایه های مختلف برای این پوشش در حین سایش می باشد و در مقایسه با پوشش دو لایه HA-TiO<sub>2</sub> بسیار تدریجی تر می باشد.

به منظور بررسی دقیق تر مکانیزم سایش پوشش با ساختار تغییرات تدریجی، با توجه به تغییرات اصطکاک این پوشش، سطح سایش پس از طی مسافت های سایشی ۵، ۲۰ و ۳۵ متر مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نتایج حاصل از این بررسی را نشان می دهد. با توجه به نمودار تغییرات اصطکاک برای پوشش با ساختار تغییرات تدریجی (شکل ۳-د) قابل پیش بینی است که این پوشش پس از طی مسافت ۵ متر، مراحل اولیه سایش در لایه اول یعنی لایه HA را طی می کند. شکل ۵-الف به خوبی این مرحله را نشان می دهد. با توجه به این شکل مشاهده می شود که سطح پوشش در مراحل اولیه سایش قرار داشته و شیار های عریضی بر روی سطح در اثر حضور ذرات HA ایجاد گردیده است. در این مرحله مکانیزم سایش کاملاً به صورت خراشان می باشد. پس از طی مسافت ۲۰ متر از سایش، پوشش وارد لایه دوم یعنی لایه کامپوزیتی HA/TiO<sub>2</sub> می گردد. شکل ۵-ب این مرحله از سایش را نشان می دهد. مشاهده می گردد که در این مرحله علاوه بر حضور شیار روی سطح، بخشی از پوشش دچار جدایش (delamination) توام با ایجاد ترک شده است. با گذشت مسافت بیشتری از سایش (۳۵ متر) با توجه به شکل ۵-ج مشاهده می گردد که میزان این جدایش شدیدتر شده است. این نتایج، اضافه شدن مکانیزم دیگری علاوه بر مکانیزم خراشان برای پوشش با ساختار تغییرات تدریجی را نشان می دهد که با عمیق تر شدن مسیر سایش و ورود به لایه های زیرین، در این پوشش رخ می دهد. بنابراین با توجه به بررسی های انجام شده می توان گفت که در پوشش با ساختار تغییرات تدریجی مکانیزم سایش در ابتدا سایش خراشان بوده و در ادامه، مکانیزم های جدایش (delamination) و خراشان به طور همزمان، روند سایش را در دست می گیرند. لازم به ذکر است که مورفولوژی

#### ۴- نتیجه گیری

بررسی خواص سایشی و مقاومت به ضربه پوشش های تک لایه  $TiO_2$ ، تک لایه HA، دو لایه HA- $TiO_2$  و پوشش با ساختار تغییرات تدریجی HA/ $TiO_2$  در این تحقیق نشان داد که پوشش تک لایه اکسید تیتانیوم از بیشترین مقاومت به ضربه و مقاومت سایشی برخوردار است. از طرف دیگر پوشش تک لایه هیدروکسی آپاتیت دارای خواص چسبندگی، مقاومت به ضربه و مقاومت به سایش پایینی است. اما با اعمال یک لایه میانی از  $TiO_2$  این خواص بهبود یافته است به طوری که برای پوشش با ساختار تغییرات تدریجی بیشترین میزان بهبود در خواص اشاره شده حاصل شده است. همچنین بررسی مکانیزم سایش پوشش های مختلف مشخص کرد که تمامی پوشش های بررسی شده دارای مکانیزم خراشان می باشند. اما بررسی دقیق تر بر روی پوشش با ساختار تغییرات تدریجی نشان داد که در مراحل اولیه، سایش به صورت خراشان بوده اما در ادامه، مکانیزم جدایش (delamination) نیز به مکانیزم خراشان اضافه می گردد.

#### ۵- مراجع

- [1] M. Javidi, S. Javadpour, M. E. Bahrololoom & J. Ma, "Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel", *Materials Science and Engineering*, Vol. 28C, pp. 1509-1515, 2008.
- [2] C. Kaya, "Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 34, pp. 1843-1847, 2008.
- [3] M. Montazeri, C. Dehghanian, M. Shokouhfar & A. Baradaran, "Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti-6Al-4V alloy and its corrosion behavior" *Applied Surface Science*, Vol. 257, pp. 7268-7275, 2011.
- [4] T. Moskalewicz, A. Czyska-Filemonowicz & A. R. Boccaccini, "Microstructure of nanocrystalline  $TiO_2$  films produced by electrophoretic deposition on Ti-6Al-7Nb alloy", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 7467-7471 2007.

میان لایه هیدروکسی آپاتیت و زیر لایه آلیاژ تیتانیوم وجود دارد. در پوشش دو لایه HA- $TiO_2$ ، لایه اکسید تیتانیوم با خواص شیمیایی نزدیکتر به زیر لایه، در مجاورت آن قرار گرفته است، در حالیکه در پوشش تک لایه HA این مطلوب وجود ندارد. از طرف دیگر در پوشش دو لایه HA- $TiO_2$ ، لایه هیدروکسی آپاتیت بر روی اکسید تیتانیوم اعمال شده که به مراتب دارای زبری بیشتری در مقایسه با سطح آلیاژ تیتانیوم به عنوان زیر لایه است، در حالیکه در پوشش تک لایه HA، لایه هیدروکسی آپاتیت بر روی زیر لایه آلیاژ تیتانیوم اعمال گردیده که دارای سطحی صاف در مقایسه با زبری سطحی لایه اکسید تیتانیوم می باشد. حضور زبری بیشتر در فصل مشترک لایه HA باعث می گردد تا اتصال مکانیکی بیشتری برای این لایه با سطح زیرین و به تبع آن چسبندگی بالاتر و مقاومت به ضربه بالاتری را به همراه داشته باشد. به طور کلی مجموع موارد اشاره شده باعث بهبود مقاومت به ضربه پوشش دو لایه HA- $TiO_2$  در مقایسه با پوشش تک لایه HA شده است [۶-۸ و ۱۴].

همچنین، نتایج حاصل از آزمون مقاومت به ضربه نشان می دهند که پوشش با ساختار تغییرات تدریجی اکسید تیتانیوم/هیدروکسی آپاتیت از شرایط مطلوب تری در مقایسه با پوشش تک لایه HA و دو لایه HA- $TiO_2$  برخوردار است. این امر به سبب تغییرات تدریجی در ترکیب شیمیایی این نوع پوشش است، به طوری که ترکیب شیمیایی این پوشش از میزان ۱۰۰ درصد اکسید تیتانیوم در مجاورت با زیر لایه به میزان ۱۰۰ درصد هیدروکسی آپاتیت در سطح بالایی پوشش تغییر می کند. تغییر تدریجی در ترکیب باعث می شود که اختلاف در خواص فیزیکی و شیمیایی از سطح زیر لایه تا سطح فوقانی پوشش به تدریج ایجاد شود و سبب افزایش چسبندگی گردد. این در حالیست که در پوشش تک لایه هیدروکسی آپاتیت این اختلاف به صورت شدید در فصل مشترک پوشش و زیر لایه حضور داشته و سبب کمترین میزان مقاومت به ضربه در این نوع پوشش در مقایسه با سایر پوشش های بررسی شده می شود.

hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> multilayer coating on Ti-6Al-4V titanium alloy for biomedical applications”, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 12668–12679, 2015.

[۱۲] ع. عراقی، م. هادیان فرد، ط. طلایی و م. ثانی، "بررسی خواص پوشش با ساختار تغییرات تدریجی اکسید تیتانیوم/هیدروکسی اپتایت، اعمال شده به روش الکتروفوریتیک بر روی آلیاژ تیتانیوم Ti6Al4V"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۲، ۱۶۵-۱۵۳، تابستان، ۱۳۹۵.

[13] ASTM Standard F3006-13, "Specification for ball drop impact resistance", ASTM International, West Conshohocken, 2013.

[14] C. K. Lee, "Fabrication, characterization and wear corrosion testing of bioactive hydroxyapatite/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings on anodic Ti-6Al-4V substrate for biomedical applications", *Materials Science and Engineering*, Vol. 177B, pp. 810–818, 2012.

#### ۶- پی نوشت

- [1] Phosphate Buffer Saline
- [2] Wharton's jelly  
L-glutamine
- [3] Penicillin
- [4] Fetal Bovin Serum
- [5] Trypsin
- [6] well
- [7] Microculture Tetrazolium Test

[5] P. C. Rath, L. Besra, B. P. Singh & S. Bhattacharjee, "Titania/hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: Characterization and corrosion studies", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3209-3216, 2012.

[6] O. Albayrak, O. El-Atwani & S. Altintas, "Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method: Effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp. 2482-2487, 2008.

[7] P. C. Rath, L. Besra, B. P. Singh & S. Bhattacharjee, "Titania/hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: Characterization and corrosion studies", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3209-3216, 2012.

[۸] ح. فرنوش، "رفتار الکتروشیمیایی و چسبندگی پوشش های الکتروفوریتیک نانو ساختار HA-TiO<sub>2</sub>"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۱، ۸۹-۷۱، بهار، ۱۳۹۵.

[9] L. Mohan, D. Durgalakshmi, M. Geetha, T. S. N. Sankara Narayanan & R. Asokaman, "Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO<sub>2</sub>) on titanium alloy for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3435-3443, 2012.

[10] D. K. Jha, T. Kant, & R. K. Singh, "A critical review of recent research on functionally graded plates", *Composite Structures*, Vol. 96, pp. 833-849, 2013.

[11] Araghi & M. J. Hadianfard, "Fabrication and characterization of functionally graded