

## رفتار خوردگی و چسبندگی پوشش‌های نانوساختار الکتروفوریتیک مرتبه‌ای

HA/TiO<sub>2</sub>

حمیدرضا فرنوش

گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه کاشان

( دریافت مقاله: ۹۳/۱۱/۱۴ - پذیرش مقاله: ۹۳/۱۲/۰۲ )

## چکیده

در این پژوهش از لایه نشانی الکتروفوریتیک برای ایجاد پوشش‌های مرتبه‌ای از نانوذرات HA/TiO<sub>2</sub> بر روی زیرلایه آلیاژ Ti-6Al-4V استفاده شد. ساختار مرتبه‌ای پوشش به وسیله افزودن ذرات هیدروکسی آپاتیت به سوسپانسیون لایه‌نشانی حاوی ذرات TiO<sub>2</sub>، به مدت زمان ۳ دقیقه در ولتاژ ۲۰ V ایجاد شد. برای بررسی ساختار فازی لایه پوشش، قبل و بعد از عملیات تفجوشی از آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)، استفاده شد. ریزساختار و ترکیب شیمیایی پوشش‌ها به وسیله میکروسکوب الکترونی روبشی مجهز به امکانات طیف‌سنجی تفرقی انرژی (EDS) مطالعه شد. نتایج آزمون ریزخراش نشان داد که به وسیله ایجاد ساختار مرتبه‌ای HA/TiO<sub>2</sub> و کاهش یافتن اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین هیدروکسی آپاتیت و زیر لایه تیتانیوم، استحکام چسبندگی پوشش افزایش یافته و فشار تماسی بحرانی  $P_{c1}=4.13$  GPa و  $P_{c2}=5.28$  GPa به دست آمد. همچنین نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که افزودن اکسید تیتانیم در پوشش و ایجاد ساختار مرتبه‌ای در نمونه FG، باعث کاهش میزان چگالی جریان خوردگی و بهبود مقاومت خوردگی در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) می‌شود، که این موضوع با کاهش تخلخل‌های موجود در پوشش FG در مقایسه با پوشش HA همراه است.

واژه‌های کلیدی: مواد مرتبه‌ای، لایه نشانی الکتروفوریتیک، هیدروکسی آپاتیت، تیتانیا، ریزساختار.

## Corrosion behavior and bonding strength of electrophoretically deposited functionally graded HA-TiO<sub>2</sub> nanostructured coatings

H. Farnoush

Department of Metallurgy and Materials Engineering, University of Kashan

(Received 3 February 2015, accepted 21 February 2015)

**Abstract**

In this work, functionally graded coatings of HA/TiO<sub>2</sub> nanoparticles were fabricated by electrophoretic deposition on Ti-6Al-4V substrate. The functionally graded structure of HA/TiO<sub>2</sub> coatings was formed by gradual addition of HA suspension into the deposition cell containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles under voltage of 20 V for 3 min. The X-ray diffraction was used for phase analyses of coatings before and after sintering. The microstructure and chemical composition of coatings were characterized by scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectrometry. The micro-scratch test results showed that the adhesion strength of functionally graded coating was increased and critical contact pressures of  $P_{c1}=4.13$  GPa and  $P_{c2}=5.28$  GPa was obtained which would be due to the reduction of thermal expansion coefficient mismatch between Ti-6Al-4V substrate and HA. The results of potentiodynamic polarization measurements showed that addition of TiO<sub>2</sub> in the graded structure of coating could efficiently reduce the corrosion current density and improve corrosion resistance in simulated body fluid (SBF) solution which is consistent with lower porosities in FG coating as compared to HA coating.

**Keywords:** Functionally graded materials, Electrophoretic deposition, Hydroxyapatite, Titania, Microstructure.**E-mail of corresponding author:** farnoush@kashanu.ac.ir

## مقدمه

وقتی دو نوع ماده مختلف با خواص متفاوت مانند فلز و سرامیک به یکدیگر متصل می‌شوند، به هنگام تولید و به کارگیری کامپوزیت، تغییر جهشی شدید تنش نرمال و برشی از نوع مکانیکی یا حرارتی در فصل مشترک به وجود می‌آید. این موضوع منجر به واپاشی ذرات یا جدا شدن لایه‌های کامپوزیت در فصل مشترک فلز-سرامیک و پاسخ ضعیف ماده در بارگذاری می‌شود [۱]. تولید مواد مرتبه‌ای (FGM) راه حلی مناسب برای رفع این مشکل است و به وسیله جایگزین کردن فصل مشترک تیز با لایه‌های تدریجی متغیر با ترکیب شیمیایی و یا ریزساختار، می‌توان به خواص حرارتی و مکانیکی به مراتب بهتری دست یافت [۱]. ویژگی تغییر تدریجی خواص در مواد مرتبه‌ای، پتانسیل زیادی را در کاربردهای مختلف تا به امروز به وجود آورده است که از جمله آن می‌توان به ایمپلنت‌های استخوانی و دندانی اشاره کرد [۲]. در این میان، هیدروکسی آپاتیت ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA) به دلیل داشتن خواص زیست‌سازگاری و هدایت‌کنندگی استخوانی عالی به طور وسیعی به عنوان ماده کاشتنی در زمینه بیوپزشکی استفاده می‌شود [۳]. با توجه به اینکه هیدروکسی آپاتیت ترد است، محققین تمایل زیادی به ایجاد پوشش HA بر سطح فلزی زیرلایه نشان دادند تا از هردو ویژگی خواص مکانیکی فلز زیرلایه و عملکرد زیست‌فعال سرامیک HA استفاده کنند [۴]. از بین روش‌های پوشش‌دهی HA بر زیرلایه فلزی، لایه نشانی الکتروفوریتیک (EPD) به دلیل کم هزینه بودن، داشتن تجهیزات ساده و توانایی لایه نشانی بر زیرلایه با هندسه پیچیده، به تازگی برای تولید مواد و پوشش‌های سرامیک پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است [۵]. همانند سایر روش‌های پوشش‌دهی دمای محیط، به دلیل عدم استحکام کافی ذرات رسوب کرده، عملیات حرارتی در دمای بالا بعد از لایه نشانی انجام می‌گردد [۶]. با این وجود، اکثر گزارش‌ها حاکی از آن است که پوشش هیدروکسی آپاتیت

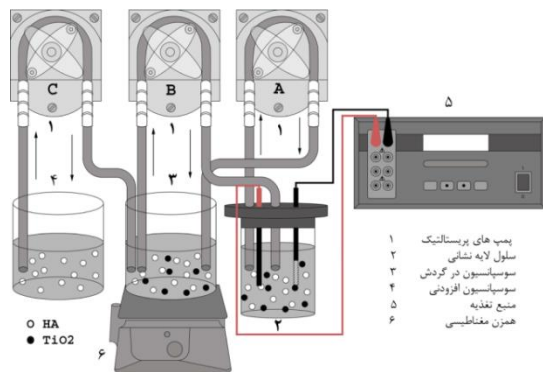
بر زیرلایه تیتانیومی فاقد استحکام چسبندگی کافی جهت استفاده در مصارف پزشکی است. مشکل اصلی به هنگام تف جوشی HA به وجود می‌آید. دمای بالای تف جوشی (بالتر از  $1200^\circ\text{C}$ ) موجب فرسایش فلز زیرلایه و همچنین تجزیه هیدروکسی آپاتیت می‌شود و از طرفی در اثر تف جوشی HA در دمای کمتر از  $1000^\circ\text{C}$  به سختی چگالش کامل صورت می‌گیرد. از نقطه نظر دیگر، ضریب انبساط حرارتی زیرلایه تیتانیومی کمتر از پوشش هیدروکسی آپاتیت است ( $\alpha_{\text{Ti}} = 8/9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{HA}} = 14-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). این اختلاف در ضریب انبساط حرارتی منجر به ایجاد ترک در پوشش به هنگام تف جوشی کردن و سرد شدن از دمای بالا می‌شود. با توجه به مشکلات پوشش‌دهی HA بر زیرلایه فلزی، محققین برای بهبود خواص کیفی پوشش بعد از تف جوشی، از میان لایه‌های پوشش استفاده کرده‌اند. وی و همکاران [۸] و ونگ و همکاران [۹] از میان لایه HA استفاده کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که میان‌لایه‌ها به صورت مانع نفوذی عمل می‌کنند و لایه‌های خارجی، ترک‌های روی سطح پوشش اولیه را پر می‌کنند. نی و همکاران [۱۰] از فیلم دی‌اکسید تیتانیوم چگال به عنوان میان لایه بین آلیاژ تیتانیوم و HA، برای ایجاد ترکیب مناسبی از زیست‌فعال، پایداری شیمیایی و خواص مکانیکی استفاده کردند. در تحقیقی دیگر کومار و ونگ [۱۱] از پودرهای  $\text{TiO}_2$  برای پوشش لایه اول بر زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده کردند و سپس لایه‌های کامپوزیتی HA/ $\text{TiO}_2$  با نسبت وزنی مختلف را بر سطح لایه  $\text{TiO}_2$  پوشش دادند. همچنین از میان لایه میکروفوس  $\text{TiO}_2$  [۱۲] و یا کامپوزیتی HA/ $\text{TiO}_2$  [۱۳] نیز می‌توان برای بهبود استحکام چسبندگی و خواص خوردگی پوشش استفاده کرد. آلبایراک و همکاران [۱۴] از پوشش الکتروفوریتیک دو لایه‌ای HA+ $\text{TiO}_2$  بر زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که با ۱ دقیقه لایه نشانی الکتروفوریتیک میان لایه  $\text{TiO}_2$  در ولتاژ ۱۰ V می‌توان به بیشترین استحکام چسبندگی ۲۱ MPa دست

توجه به گران بودن روش‌های دمای بالا و تأثیر دمای فرآیند بر تجزیه هیدروکسی آپاتیت و اختلاف ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه، در این پژوهش از روش الکتروفوریتیک مرتبه‌ای استفاده شد. هدف از انجام این پژوهش، بهبود استحکام چسبندگی و مقاومت خوردگی پوشش‌های کامپوزیتی از نانوذرات  $HA/TiO_2$  به وسیله ایجاد ساختار مرتبه‌ای پوشش به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک است.

### مواد و روش تحقیق

در فرآیند الکتروفوریتیک، تهیه سوسپانسیون پایدار از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به سوسپانسیونی که دارای کمترین میزان آگلومره بوده و ذرات در آن از بار الکتریکی سطحی کافی برخوردار باشند، سوسپانسیون پایدار گفته می‌شود. بدین منظور ابتدا پراکنده سازید با غلظت  $1 \text{ g/L}$  به حلال اتانول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس دو سوسپانسیون به ترتیب با اضافه کردن ۱ گرم از پودرهای هیدروکسی آپاتیت (Merck 2196, USA) با اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ نانومتر و ۰/۲۵ گرم اکسید تیتانیوم (Degussa P25, Germany) با اندازه متوسط ذرات ۲۱ نانومتر به ۵۰ میلی لیتر از اتانول تهیه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت یک ساعت در دستگاه التراسونیک در معرض امواج التراسونیک با فرکانس ۵۰ kHz قرار می‌گیرند و سپس به طور مستقیم برای فرآیند لایه نشانی استفاده می‌شوند. از آنجایی که کنترل ترکیب لحظه‌ای سوسپانسیون برای تولید پوشش مرتبه‌ای (نمونه FG) اهمیت ویژه‌ای دارد، از دو محفظه افزودنی و سیرکوله سوسپانسیون برای تغییر ترکیب پیوسته به هنگام لایه نشانی استفاده می‌شود. ارتباط بین سوسپانسیون در گردش (با حجم اولیه ۳۰ mL) و سوسپانسیون افزودنی هیدروکسی آپاتیت با سوسپانسیون لایه نشانی (با حجم اولیه ۳۰ mL) توسط پمپ‌های پرستالتیک با دبی مشخص انجام می‌گیرد (شکل ۱). در

یافت. به تازگی هوانگ و همکاران [۱۵] از ساختار مرتبه‌ای  $HA/Al_2O_3$  به روش لایه نشانی الکتروفوریتیک چند لایه‌ای، برای بهبود استحکام چسبندگی پوشش از  $7 \text{ MPa}$  تا  $23/54$  بهره برده‌اند. از سوی دیگر برای بهبود بهتر مشکلات ناشی از پوشش‌دهی HA بر سطح زیرلایه فلزی، می‌توان از مواد مرتبه‌ای با تغییر ترکیب تدریجی در فضای بین دو ماده غیر مشابه استفاده کرد. با این کار فصل مشترک تیز بین هیدروکسی آپاتیت و تیتانیوم از بین رفته و تنش‌های حرارتی به صورت جهشی بین دو ماده تغییر نمی‌کند تا ایجاد ترک کند. علاوه بر این وجود لایه‌های میانی بین دو ماده، از تماس مستقیم هیدروکسی آپاتیت با فلز جلوگیری می‌کند. به دلیل مهاجرت یون‌های فلزی در تماس مستقیم با هیدروکسی آپاتیت، تجزیه HA در دمای کمتر از  $950^\circ \text{C}$  اتفاق می‌افتد و فاز HA به فازهای تری کلسیم فسفات  $(Ca_3(PO_4)_2, TCP)$  و تتراکلسیم فسفات  $(Ca_4P_2O_9, TTCP)$  تبدیل می‌شود. در عمل مشاهده شده است که استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم به شکل تدریجی در لایه‌های میانی می‌تواند استحکام چسبندگی پوشش HA ایجاد شده به روش افشاندن پلاسما بر زیرلایه Ti-6Al-4V را افزایش دهد [۱۶]. همچنین پیوند پوشش کامپوزیتی  $TiO_2/HA$  خواص جالب توجهی دارد که رشد ترک‌ها را متوقف می‌کند و عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی هیدروکسی آپاتیت با زیرلایه تیتانیومی را به طور محسوسی از بین ببرد [۱۶]. در این پژوهش از ساختار مرتبه‌ای نانوذرات  $HA/TiO_2$  برای پوشش الکتروفوریتیک زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. قبل از این تلاش‌هایی برای ایجاد یک میان لایه به روش‌های مختلف مانند الکتروفوریتیک [۱۴]، اکسیداسیون میکروکوس [۱۷] و پیوند واکنشی [۱۵] قبل از پوشش الکتروفوریتیک هیدروکسی آپاتیت به منظور بهبود خواص پوشش انجام شده است. همچنین برای ایجاد ساختار مرتبه‌ای پوشش  $HA/TiO_2$  می‌توان به روش‌های دمای بالا مانند افشاندن پلاسمایی [۱۶] و کندوپاش اشعه یونی دوگانه [۱۸] اشاره کرد. اما با



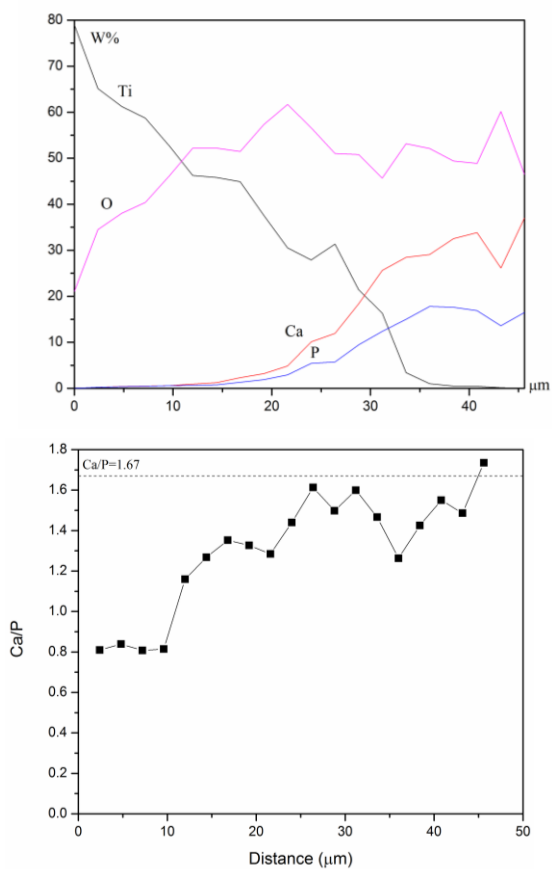
شکل ۱. آرایش تجهیزات فرآیند لایه نشانی الکتروفوریتیک مرتبه‌ای.

در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  و  $\text{pH}=7/4$  به وسیله دستگاه پتانسیواستات Gamry PCI4/750 ارزیابی شد. همه پتانسیل‌ها نسبت به الکتروکد اشباع کالومل اندازه‌گیری شد. میله پلاتینی به عنوان الکتروکد کمکی در اندازه‌گیری‌ها استفاده شد. برای اطمینان از ثبات پتانسیل مدار باز (OCP)، نمونه‌ها به مدت ۲ دقیقه در محلول SBF غوطه‌ور شدند. سپس افزایش پتانسیل با نرخ  $3\text{ mVs}^{-1}$  از  $200\text{ mV}$  زیر OCP تا جایی ادامه یافت که چگالی جریان آندی به  $0/3\text{ mA/cm}^2$  رسید. پارامترهای خوردگی به روش برونیابی تافل از نمودار پلاریزاسیون به وسیله نرم افزار تحلیلگر Gamry Echem v.5.68 محاسبه شد. آزمون ریزخراش برای بررسی چسبندگی پوشش‌ها به وسیله دستگاه CSM Instruments Micro Scratch Tester انجام شد. از حالت نیروی پیشرونده برای آزمون ریزخراش با فرورونده مخروطی شکل راکول (Rockwell T-256) با شعاع رأس  $200\text{ }\mu\text{m}$  استفاده شد. در آزمون ریزخراش، نیروی پیشرونده از نیروی  $0/05$  تا  $10\text{ N}$  ماکزیمم با سرعت  $1\text{ mm/min}$  و طول روبش  $2\text{ mm}$  تغییر کرد.

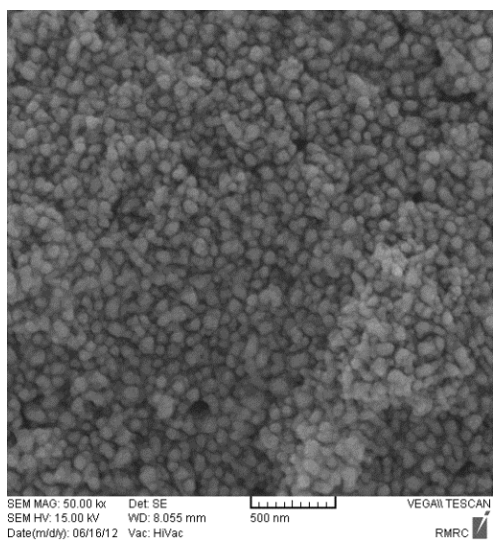
### نتایج و بحث

شکل ۲ نقشه توزیع عناصر کلسیم، فسفر و تیتانیوم در نمونه FG را در سطح مقطع نشان می‌دهد. در نواحی نزدیک به سطح زیرلایه، به دلیل تجمع  $\text{TiO}_2$ ، توزیع عنصر تیتانیوم به صورت متراکم است. با فاصله گرفتن از سمت

ابتدا پمپ‌های A و B و با سوسپانسیون  $100\%$  اکسید تیتانیوم شروع به سیرکوله کرده و لایه نشانی آغاز می‌شود. به طور همزمان، پمپ C سوسپانسیون افزودنی ( $450\text{ mL}$ ) را با دبی ثابت  $2/5\text{ mL/s}$  به داخل سوسپانسیون سیرکوله شارژ می‌کند و در نهایت ساختار مرتبه‌ای از  $\text{HA/TiO}_2$  شکل می‌گیرد. غلظت اولیه نانوذرات تیتانیا در سوسپانسیون لایه نشانی و سوسپانسیون در گردش  $5\text{ g/L}$  انتخاب شد و در سوسپانسیون افزودنی حاوی نانوذرات HA از غلظت  $20\text{ g/L}$  استفاده شد. تا در مدت زمان لایه نشانی ساختار مرتبه‌ای با ترکیب غنی از فاز تیتانیا در فصل مشترک پوشش-زیرلایه و غنی از هیدروکسی‌آپاتیت در سطح خارجی لایه رسوبی ایجاد گردد. برای فرآیند لایه نشانی، الکتروکد کاری از آلیاژ  $\text{Ti-6Al-4V}$  و الکتروکد کمکی از جنس فولاد زنگ نزن به صورت موازی، درون یک محفظه استوانه‌ای پلکسی‌گلاس به فاصله  $1\text{ سانتی‌متر}$  قرار گرفتند. سطح اثر کاتد به اندازه  $1\text{ cm}^2$  محدود شد. از منبع ولتاژ DC الکتروفورز (Consort EV 215) با قدرت تفکیک جریان در حد  $\text{mA}$  برای اعمال ولتاژ استفاده شد. لایه نشانی الکتروفوریتیک در ولتاژ  $20\text{ V}$  به مدت  $3$  دقیقه انجام شد. بعد از انجام فرآیند الکتروفوریتیک، نمونه‌ها به مدت  $24$  ساعت در دمای اتاق خشک شدند. سپس به مدت  $1/5$  ساعت در دمای  $850$  درجه سانتیگراد داخل کوره تحت اتمسفر آرگون با سرعت گرم شدن  $10^{\circ}\text{C/min}$  عملیات حرارتی شده و با همان سرعت در داخل کوره خنک شدند. مورفولوژی و ریزساختار پوشش به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, VEGA\\TESCAN) و طیف سنجی تفرق انرژی (EDS) بررسی شد. ترکیب فازی پوشش به وسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, GBC, MMA 027) و با استفاده از اشعه  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.154\text{ nm}$ ) در ولتاژ  $35\text{ kv}$  و جریان  $28/5\text{ mA}$  با دامنه روبش  $90^{\circ}-10^{\circ}$ ،  $2\theta=10^{\circ}$ ، اندازه گام  $0/02^{\circ}$  و سرعت روبش  $2^{\circ}/\text{min}$  تعیین شد. رفتار الکتروشیمیایی خوردگی نمونه‌ها در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF)،



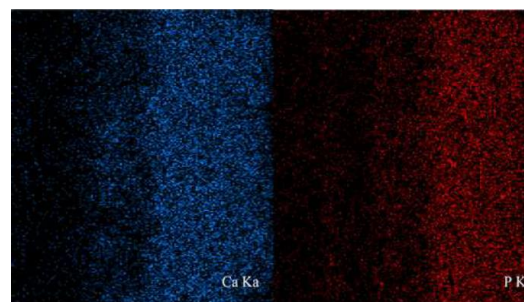
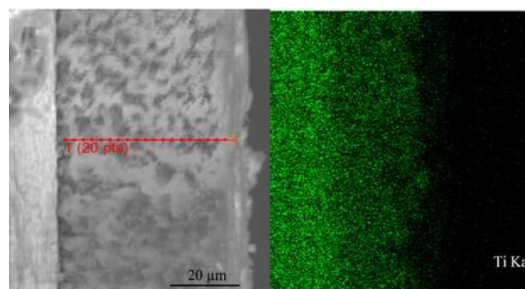
(الف)



(ب)

شکل ۳. (الف) آنالیز خطی ترکیب شیمیایی در مقطع نمونه FG و نسبت اتمی کلسیم به فسفر بر حسب فاصله از فصل مشترک و (ب) میکروساختار سطحی از پوشش FG

زیرلایه، میزان عنصر تیتانیوم کاهش یافته و در مقابل مقدار عناصر کلسیم و فسفر بتدریج افزایش می‌یابد. آرایش تدریجی عناصر در ساختار لایه رسوبی نشان دهنده پوشش مرتبه‌ای است که در نزدیکی زیرلایه غنی از فاز تیتانیا و در سطح خارجی پوشش غنی از فاز هیدروکسی‌آپاتیت است. به منظور مطالعه تغییر ترکیب شیمیایی موجود در لایه مرتبه‌ای نمونه FG از آنالیز خطی در ۲۰ نقطه متوالی از فصل مشترک پوشش-زیرلایه به سمت لایه رسوبی استفاده گردید. شکل ۲ مسیر مورد آنالیز با طول تقریباً ۴۶ میکرون را نشان می‌دهد.

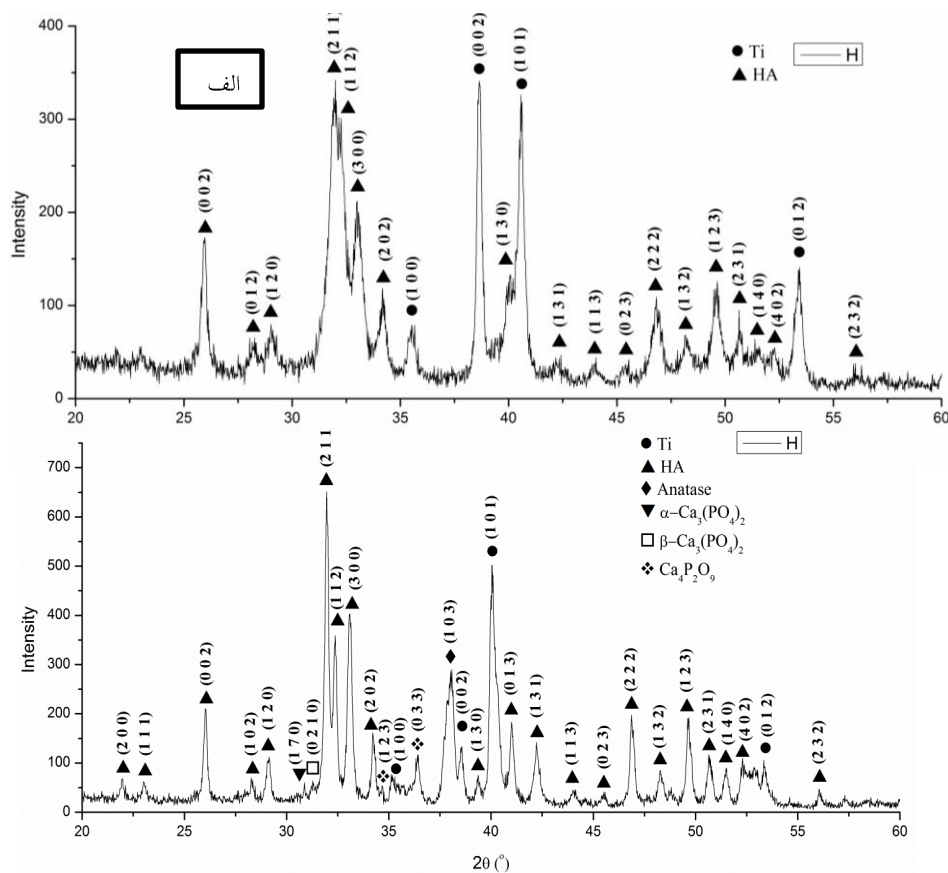


شکل ۲. سطح مقطع و نقشه توزیع عناصر تیتانیوم، کلسیم و فسفر در نمونه FG

تغییرات درصد وزنی عناصر تیتانیوم، کلسیم، فسفر و اکسیژن در طول این مسیر در شکل ۳ (الف) مشاهده می‌شود. همان‌طور که پیداست با نزدیک شدن به زیرلایه، درصد وزنی تیتانیوم افزایش می‌یابد که بیانگر وجود درصد وزنی بیشتر از فاز تیتانیا در داخل سوسپانسیون لایه نشانی در زمان‌های ابتدایی است. به همین ترتیب با دور شدن از زیرلایه به سمت لایه رسوبی، درصد وزنی عناصر کلسیم و فسفر شروع به افزایش می‌کند، که نشان

یافته و در نزدیکی سطح به مقدار  $1/73$  می‌رسد. شکل‌های ۴ و ۵ طیف‌های XRD از سطح نمونه‌های H و FG قبل و بعد از عملیات تف جوشی را نشان می‌دهد. براساس الگوهای پراش در تمامی نمونه‌ها، انعکاس‌های اصلی مربوط به HA (JCPDS card # 09-0432) کریستالی  $(002)$ ،  $(121)$ ،  $(112)$  و  $(300)$  به ترتیب در زوایای  $(2\theta)$   $25/9$ ،  $31/9$ ،  $32/3$  و  $33$  ظاهر می‌شود و پیک‌های مشخصه زیرلایه Ti (JCPDS card # 44-1294) در زوایای  $(2\theta)$   $35/5$ ،  $38/7$ ،  $40/6$  و  $53/4$  قابل تشخیص هستند و به ترتیب مربوط به صفحات  $(100)$ ،  $(002)$ ،  $(101)$  و  $(012)$  هستند. در نمونه‌های قبل از عملیات تف‌جوشی (شکل ۴ الف) تا شکل ۵ الف)) وجود زمینه در زیر قله‌های نوک تیز نشان دهنده این مطلب است که بخشی از فاز هیدروکسی آپاتیت به صورت بلورین و بخشی از آن به صورت بی‌شکل است.

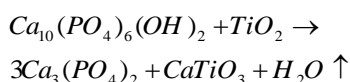
دهنده ایجاد ساختار مرتبه‌ای با افزودن ذرات هیدروکسی-آپاتیت به داخل سوسپانسیون لایه نشانی با گذشت زمان است. ریزساختار سطحی نانوذرات لایه نشانی شده نیز در شکل ۳ (ب) نشان داده شده است. همچنین شکل ۳ الف) تغییرات نسبت اتمی کلسیم به فسفر (Ca/P) برای ۲۰ نقطه را نشان می‌دهد. در اکثر نقاط نزدیک به سطح، نسبت اتمی کلسیم به فسفر، به نسبت اتمی استکیومتری فاز هیدروکسی‌آپاتیت خالص نزدیک است [۱۹]. با این حال در نقاط نزدیک به فصل مشترک پوشش-زیرلایه، به دلیل مهاجرت یون‌های فلزی از زیرلایه به سمت پوشش، شدت تجزیه فاز هیدروکسی‌آپاتیت به فازهای TCP و TTCP افزایش می‌یابد [۷]. علاوه بر این، افزودن تیتانیا شدت تجزیه HA را به TCP افزایش می‌دهد و باعث کاهش نسبت اتمی کلسیم به فسفر در این مناطق می‌شود. با فاصله گرفتن از فصل مشترک پوشش-زیرلایه، این نسبت اتمی هم افزایش



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش هیدروکسی آپاتیت (الف) قبل و (ب) بعد از عملیات تف جوشی.

CaO (JCPDS # 82-1691) و مقدار بسیار کمی (86-1393) ظاهر شده است. در مقایسه با الگوهای پراش قبل از عملیات تف‌جوشی میزان فاز روتایل در ساختار پوشش افزایش یافته است. تبدیل فازی آناتاز به روتایل در بازه دمایی بین ۴۰۰ تا ۱۰۰۰ °C اتفاق می‌افتد، که این دما به ریزساختار ذرات آناتاز، مقدار ناخالصی، انحراف از استکیومتری و اندازه ذرات بستگی دارد [۲۱]. هیدروکسی-آپاتیت از لحاظ شیمیایی، تمایل بیشتری برای واکنش با ساختار آناتاز در مقایسه با روتایل دارد. بنابراین بخشی از آناتاز به روتایل تبدیل شده و بقیه آن در واکنش با هیدروکسی آپاتیت سهم است [۲۲]. واکنش شیمیایی بین هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا به صورت زیر موجب تجزیه فاز HA به فاز تری کلسیم فسفات می‌شود:

(۴)



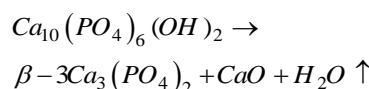
در الگوی پراش نمونه FG بر خلاف نمونه H اثری از فاز TTCP یافت نمی‌شود. در واقع افزودن تیتانیا به ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت از تجزیه فازی آن به تتراکلسیم فسفات جلوگیری می‌کند [۲۱].

نتایج آزمون خوردگی در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) به صورت نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل ۶ (الف) نشان داده شده است. پارامترهای خوردگی بدست آمده از نمودار پلاریزاسیون با استفاده از روش حداقل مربعات تافل، در جدول ۱ گزارش شده است. علاوه بر این، مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) بطور تقریبی از معادله استرن-گری بدست می‌آید [۲۳]:

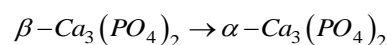
$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \times \frac{1}{I_{corr}} \quad (۵)$$

در نمونه FG، انعکاس‌های اصلی اکسید تیتانیوم به صورت فاز آناتاز (JCPDS # 21-1272) در زوایای (2θ) ۲۵/۴، ۳۷/۵، ۳۸، ۴۷/۹، ۵۴ و ۵۵/۲ ° به ترتیب برای صفحات (۰۱۱)، (۰۰۴)، (۱۰۳)، (۰۲۰)، (۰۱۵) و (۱۲۱) و به صورت فاز روتایل (JCPDS # 21-1276) در زوایای (2θ) ۲۷/۵، ۳۵/۲، ۳۸/۹ و ۵۴/۵ ° به ترتیب برای صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۲۱۱) قابل مشاهده است. وجود انعکاس‌های تتراکلسیم فسفات (Ca<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, TTCP; ) ، آلفا-تری کلسیم فسفات (JCPDS # 25-1137 -TCP; ) ، بتا-تری کلسیم فسفات (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, αJCPDS # 09-0348) و بتا-تری کلسیم فسفات (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, β-TCP; JCPDS # 09-0169) در الگوی پراش نمونه H بعد از عملیات تف‌جوشی، نشان دهنده تجزیه هیدروکسی آپاتیت در اثر عملیات تف‌جوشی است (شکل ۴ ب)). از آنجا که پوشش هیدروکسی آپاتیت در تماس با فلز زیرلایه است، به دلیل مهاجرت یون‌های تیتانیوم در فصل مشترک زیرلایه-پوشش، دمای تجزیه هیدروکسی آپاتیت خالص به زیر دمای ۸۵۰ ° کاهش می‌یابد [۷]. با این حال با توجه به شدت پیک‌های مربوط به TTCP و TCP این مقدار تجزیه فازی جزئی است. واکنش‌های تجزیه فازی هیدروکسی آپاتیت خالص به صورت زیر بیان می‌شود [۲۰]:

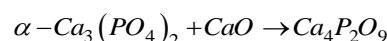
(۱)



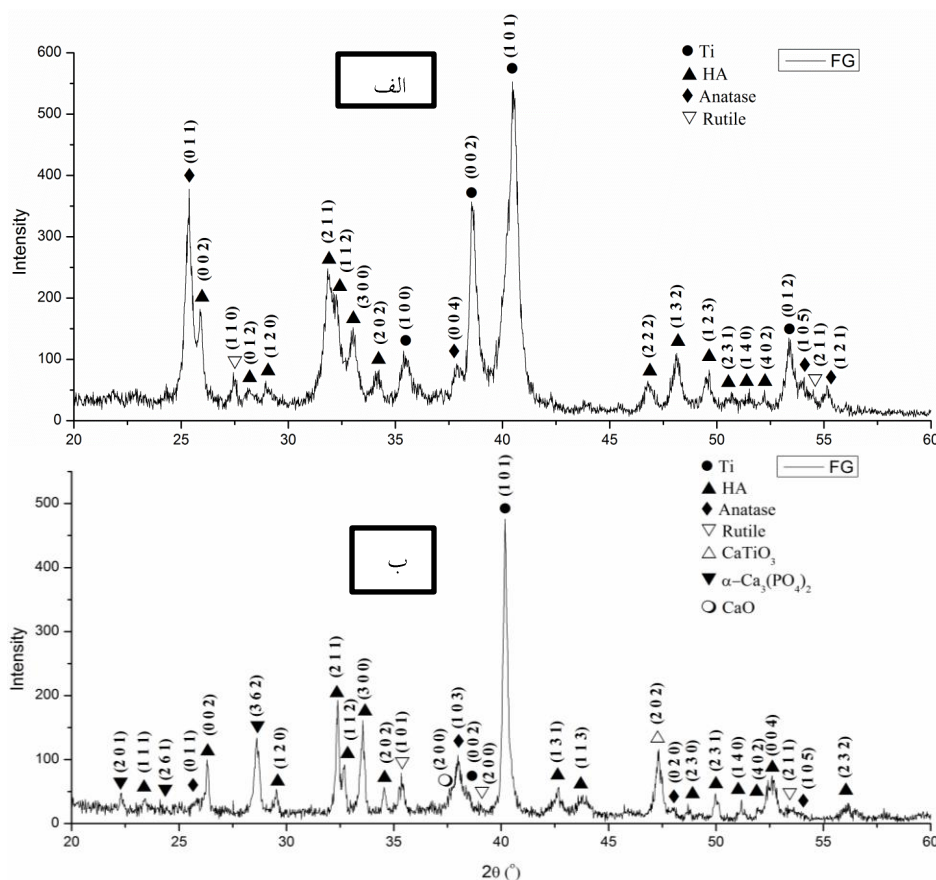
(۲)



(۳)



در الگوهای پراش نمونه FG بعد از عملیات تف‌جوشی (شکل ۵ ب))، به دلیل تجزیه جزئی هیدروکسی آپاتیت، انعکاس‌هایی از TCP، تیتانات کلسیم (CaTiO<sub>3</sub>, JCPDS #



شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش FG (الف) قبل و (ب) بعد از عملیات تف جوشی.

الکتروشیمیایی در فصل مشترک پوشش و فلز می‌شود. بنابراین می‌توان گفت پوشش هیدروکسی‌آپاتیت، اگرچه باعث کاهش چگالی جریان خوردگی می‌شود، اما به دلیل تماس سطح زیرلایه با محلول شبیه سازی شده از طریق حفرات و میکروتُرک‌ها میزان کاهش چگالی جریان خوردگی کمتر است. افزودن اکسید تیتانیم در پوشش و ایجاد ساختار مرتبه‌ای در نمونه FG، باعث کاهش میزان چگالی جریان خوردگی می‌شود. این کاهش چگالی جریان خوردگی در حضور اکسید تیتانیم موجود در نمونه FG، می‌تواند ناشی از کاهش تخلخل‌های موجود در پوشش و نیز افزایش چگالی فشردگی پوشش باشد. میزان تخلخل موجود در پوشش‌ها با استفاده از نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک به صورت زیر محاسبه می‌شود [۲۴]:

نتایج آزمون خوردگی مربوط به نمونه پوشش داده شده به روش EPD بیانگر کاهش چگالی جریان خوردگی ( $I_{\text{corr}}$ ) و نرخ خوردگی (CR)، و افزایش در پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ ) و مقاومت پلاریزاسیون خطی ( $R_p$ ) برای نمونه FG در مقایسه با نمونه HA است. این نتایج را می‌توان به وجود ساختار مرتبه‌ای و کاهش اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین Ti-6Al-4V و HA که به ایجاد پوشش با ریزترک کمتر کمک می‌کند، ارتباط داد. وجود ریزترک‌ها در پوشش HA، مسیرهایی را برای تماس محیط خورنده با سطح زیرلایه ایجاد می‌کند. با اعمال فرآیند لایه نشانی الکتروفورتیک مرتبه‌ای، لایه پوشش به صورت مانع نفوذی عمل کرده و از انتقال یون‌های کلرید و مولکول‌های آب از میان پوشش جلوگیری کرده و مانع از انجام واکنش‌های



سطح کنده می‌شود. مطابق با شکل ۷ (الف)، می‌توان با استفاده از بررسی تغییرات تشعشع اکوستیک (% AE) بر حسب مسافت (و یا نیروی عمودی Fn)، مقادیر  $L_{c1}$  و  $L_{c2}$  را استخراج نمود. اثر این تشعشعات تا قبل از یک مسافت بحرانی در تمامی نمونه‌ها به شکل هموار است و بعد از آن دچار نوسانات شدیدی می‌شود.

شکل ۷ (ب) مقادیر فشار تماسی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک ( $P_{c1}$ ) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح ( $P_{c2}$ ) را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح ساییده شده بعد از انجام آزمون ریزخراش در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به مسافت طی شده برای آغاز ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح می‌توان مشاهده کرد که در نمونه FG این مقدار مسافت بحرانی بیشتر است و یا به عبارت دیگر نیروی عمودی بیشتری را تا قبل از تخریب تحمل کرده است. این مقدار فشار تماسی بحرانی ( $P_{c1}=4/13$  GPa و  $P_{c2}=5/28$  GPa) به دست آمده برای نمونه FG با مقدار سختی استخوان انسان (بین ۰/۵ تا ۰/۷۵ GPa) قابل مقایسه است [۲۲]. قبل از این فورسگرن و همکاران [۲۵]، مقدار  $2/4$  GPa را برای فشار تماسی بحرانی در پوشش بیومیمتیک HA گزارش کرده بودند.

می‌توان نتیجه گرفت که ایجاد ساختار مرتبه‌ای پوشش می‌تواند با کاهش میزان ریزخراش و ریزترک‌ها بر بهبود مقاومت شکست پوشش مؤثر باشد. به دلیل وجود اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه (Ti-6Al-4V (1-K و هیدروکسی آپاتیت ( $6-10 \square 9/8 = \text{Ti-6Al-4V}\alpha$ ) و ( $6-10 \square 16-14 = \text{HA}\alpha-1$ ) تنش پسماند کششی در فصل مشترک زیرلایه-پوشش به وجود می‌آید، که خود منشأ ایجاد ریزترک‌ها در ساختار پوشش است [۲۶]. با استفاده از ساختار مرتبه‌ای و اضافه نمودن تیتانیا ( $10 \square 2/10 = \text{TiO}_2\alpha$ ) می‌توان این عدم تطابق حرارتی بین زیرلایه و پوشش را کاهش داد و پیوستگی در تغییر ترکیب شیمیایی پوشش از فصل مشترک (غنی از تیتانیا) به

$$F = \left( \frac{R_{p,b}}{R_{p,c}} \right) \times 10^{-4} \frac{|\Delta E_{\text{corr}}|}{\beta_a} \quad (6)$$

که در آن F میزان کسر تخلخل،  $R_{p,b}$  مقاومت پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش،  $R_{p,c}$  مقاومت پلاریزاسیون نمونه لایه نشانی شده،  $\Delta E_{\text{corr}}$  اختلاف پتانسیل خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و با پوشش و  $\beta_a$  شیب آنودی تافل برای نمونه بدون پوشش است. شکل ۶ (ب) نمودار درصد تخلخل موجود در ساختار پوشش‌های HA و FG را نشان می‌دهد. وجود تخلخل کمتر در پوشش باعث می‌شود تا از تماس بین زیرلایه و محلول شبیه سازی شده کاسته شده و متعاقب آن از میزان ورود یون‌های فلزی به داخل محلول SBF جلوگیری شود. همچنین با ایجاد ساختار مرتبه‌ای در نمونه FG، می‌توان از میکروتورک‌های به وجود آمده در اثر تنش‌های کششی حرارتی در فصل مشترک زیرلایه-پوشش کاست. بنابراین کمترین مقدار چگالی جریان خوردگی ( $I_{\text{corr}}$ ) و سرعت خوردگی (CR) در مقابل بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی ( $E_{\text{corr}}$ ) و مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) در نمونه FG مشاهده شده است.

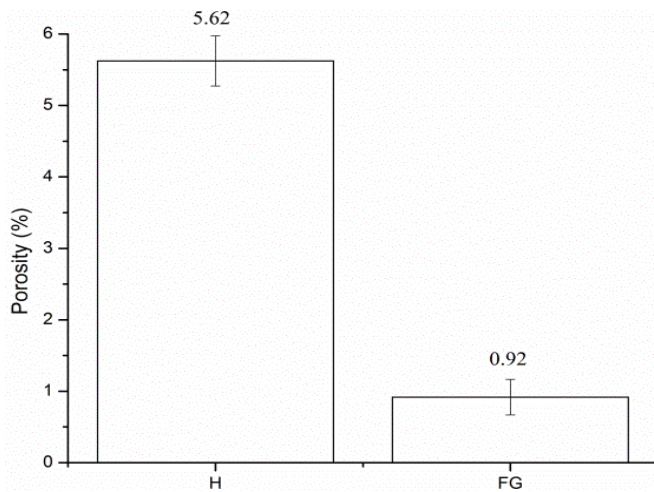
استحکام چسبندگی پوشش‌ها، به وسیله فشار تماسی بحرانی بر اساس تئوری هرتز در آزمون ریزخراش با هم مقایسه شد [۲۰]:

$$P_c = \frac{2}{3} \left( \frac{6L_c E^*{}^2}{\pi^3 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

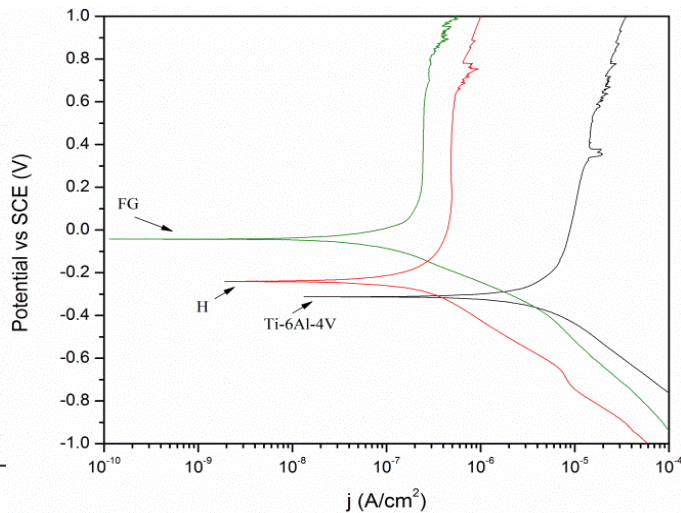
که در آن  $L_c$ ، نیروی بحرانی در آزمون ریزخراش، R، شعاع رأس فرورونده و  $E^*$ ، مدول یانگ مؤثر است. به هنگام آزمون ریزخراش با نیروی پیشرونده، تغییر شکل پلاستیک در سطح لایه رسوبی و در تماس با رأس فرورونده به وجود می‌آید. تا اینکه با افزایش نیروی عمودی در یک نیروی بحرانی ( $L_{c1}$ ) مشخص، تخریب در سطح پوشش آغاز می‌شود. در ابتدا ترک‌هایی در سطح ظاهر می‌شود و در ادامه در نیروی بحرانی دیگر ( $L_{c2}$ )، لایه رسوبی از

مشترک جلوگیری کرده و خواص مکانیکی پوشش مرتبه ای را بهبود می‌بخشد.

از سمت سطح پوشش (غنی از هیدروکسی آپاتیت) تغییرات جهشی در تنش پسماند حرارتی واقع در فصل



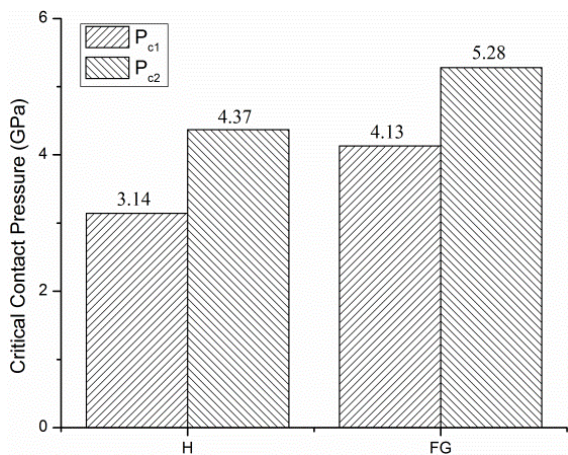
شکل ۶. (ب) درصد تخلخل در پوشش های H و FG.



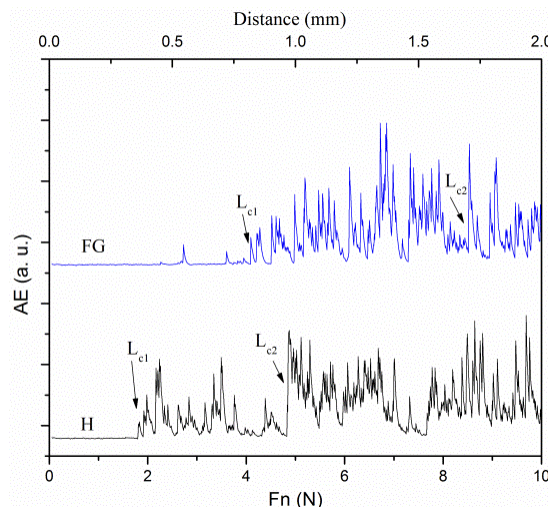
شکل ۶. (الف) نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

جدول ۱. پارامترهای خوردگی حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

نمونه	$E_{corr}(V)$	$I_{corr}(\mu A\ cm^{-2})$	$\beta_a(V\ decade^{-1})$	$\beta_c(V\ decade^{-1})$	$R_p(\Omega\ cm^2)$	$CR(mm\ year^{-1})$
Ti-6Al-4V	-۳۲۷	۲/۷۶	۰/۴۳۵	۰/۱۹۱	۲۰۹۰۷	۲/۴
H	-۲۴۰	۰/۱۵۱	۰/۲۹۹	۰/۱۱۲	۲۳۴۶۰.۸	۰/۱۳۱
FG	-۴۳	۰/۰۶۶	۰/۲۰۰	۰/۱۲۵	۵۰۶۷۴۰	۰/۰۵۷



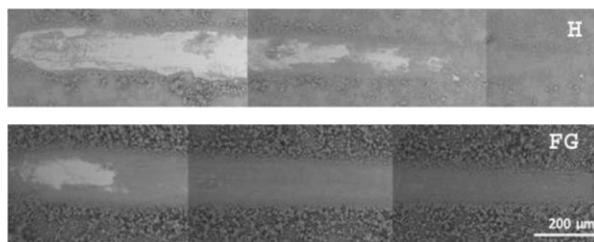
(ب)



(الف)

شکل ۷. (الف) تغییرات تشعشع اکوستیک (AE) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی (Fn) و (ب) فشار تماسی بحرانی.

3. S.R. Paital and N.B. Dahotre, *Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies*, Scanning, 66 (2009) 1-70.
4. H. Farnoush, J. Aghazadeh Mohandesi, D. Haghshenas Fatmehsari and F. Moztaizadeh, *Modification of electrophoretically deposited nano-hydroxyapatite coatings by wire brushing on Ti-6Al-4V substrates*, Ceramics International, 38 (2012) 4885-4893.
5. H. Farnoush, J. Aghazadeh Mohandesi, D. Haghshenas Fatmehsari and F. Moztaizadeh, *A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite-titania nanocomposite based on a statistical approach*, Ceramics International, 38 (2012) 6753-6767.
6. A.R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li and I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of biomaterials*, Royal Society, Interface / the Royal Society, 7 Suppl 5 (2010) S581-613.
7. M. Wei, A.J. Ruys, M.V. Swain, B.K. Milthorpe and C.C. Sorrell, *Hydroxyapatite-coated metals: Interfacial reactions during sintering*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 6 (2006) 101-106.
8. M. Wei, A.J. Ruys, B.K. Milthorpe, C.C. Sorrell and J.H. Evans, *Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrates: A nanoparticulate dual-coating approach*, Sol-Gel Science and Technology, 21 (2001) 39-48.
9. C. Wang, J. Ma, W. Cheng and R. Zhang, *Thick hydroxyapatite coatings by electrophoretic deposition*, Materials Letters, 57 (2002) 99-105.
10. X. Nie, A. Leyland and A. Matthews, *Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite / TiO coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis*, Surface and Coatings Technology, 125 (2000) 407-414.



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی (در حالت BSE) از سطح ساییده شده.

### نتیجه گیری

در این پژوهش از لایه نشانی الکتروفوریتیک مرتبه‌ای برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی از نانوذرات HA/TiO<sub>2</sub> بر روی زیرلایه آلیاژ Ti-6Al-4V استفاده شد. بر اساس نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول SBF بعد از لایه نشانی الکتروفوریتیک مرتبه‌ای، چگالی جریان خوردگی و نرخ خوردگی به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت و پتانسیل خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون افزایش یافت. نتایج آزمون ریزخراش نشان داد که با ایجاد ساختار مرتبه‌ای پوشش، استحکام چسبندگی به زیرلایه در مقایسه با پوشش HA افزایش یافته است و مقادیر فشار تماسی بحرانی  $P_{c1}=4/13$  GPa و  $P_{c2}=5/28$  GPa به ترتیب برای آغاز ایجاد ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح در نمونه FG حاصل شد.

### مراجع

1. A. Cattini, D. Bellucci, A. Sola, L. Pawłowski and V. Cannillo, *Suspension plasma spraying of optimised functionally graded coatings of bioactive glass/hydroxyapatite*, Surface and Coatings Technology, 236 (2013) 118-126.
2. A.H. Wu, W.B. Cao, C.C. Ge, J.F. Li and A. Kawasaki, *Fabrication and characteristics of plasma facing SiC/C functionally graded composite material*, Materials Chemistry and Physics, 91 (2005) 545-550.

11. R.R. Kumar and M. Wang, *Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite / titanium oxide composite system*, Materials Letters, 55 (2002) 133-137
12. Samanipour, M.R. Bayati, F. Golestani-fard, H.R. Zargar, A.R. Mirhabibi, V. Shoaie-rad and S. Abbasi, *Innovative fabrication of ZrO<sub>2</sub> - HAp - TiO<sub>2</sub> nano / micro-structured composites through MAO / EPD combined method*, Materials Letters, 65 (2011) 926-928.
13. L. Mohan, D. Durgalakshmi, M. Geetha, T.S.N.S. Narayanan and R. Asokamani, *Electrophoretic deposition of nanocomposite ( HAp + TiO<sub>2</sub> ) on titanium alloy for biomedical applications*, Ceramics International, 38 (2012) 3435-3443.
14. O. Albayrak, O. El-atwani and S. Altintas, *Hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrophoretic deposition method : Effects of titanium dioxide inner layer on adhesion strength and hydroxyapatite decomposition*, Surface & Coatings Technology, 202 (2008) 2482-2487.
15. J.-c. Huang, Y.-j. Ni and Z.-c. Wang, *Surface & Coatings Technology Preparation of hydroxyapatite functionally gradient coating on titanium substrate using a combination of electrophoretic deposition and reaction bonding process*, Surface & Coatings Technology, 204 (2010) 3387-3392.
16. V. Cannillo, L. Lusvarghi and A. Sola, *Production and characterization of plasma-sprayed TiO<sub>2</sub> - hydroxyapatite functionally graded coatings*, European Ceramic Society, 28 (2008) 2161-2169.
17. Y. Bai, I.S. Park, H.H. Park, T.S. Bae and M.H. Lee, *Formation of bioceramic coatings containing hydroxyapatite on the titanium substrate by micro-arc oxidation coupled with electrophoretic deposition*, Materials Science and Engineering B, 176 (2010) 365-373.
18. A. Rabiei, B. Thomas, B. Neville, J.W. Lee and J. Cuomo, *A novel technique for processing functionally graded HA coatings*, Materials Science and Engineering C, 27 (2007) 523-528.
19. S.V. Dorozhkin, *Acta Biomaterialia Biphasic , triphasic and multiphase calcium orthophosphates*, Acta Biomaterialia, 8 (2012) 963-977.
20. S.F. Ou, S.Y. Chiou and K.L. Ou, *Phase transformation on hydroxyapatite decomposition*, Ceramics International, 39 (2013) 3809-3816.
21. M. Gaona, R.S. Lima and B.R. Marple, *Nanostructured titania / hydroxyapatite composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel ( HVOF ) spraying*, Materials Science and Engineering A, 458 (2007) 141-149.
22. W. Que, K.A. Khor, J.L. Xu and L.G. Yu, *Hydroxyapatite / titania nanocomposites derived by combining high-energy ball milling with spark plasma sintering processes*, Materials Research, 28 (2008) 3083-3090.
23. A.L.G. M. Stern, *Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves*, Electrochemical Society, 104 (1957) 56-63.
24. M. Mehdipour, A. Afshar and M. Mohebbi, *Applied Surface Science Electrophoretic deposition of bioactive glass coating on 316L stainless steel and electrochemical behavior study*, Applied Surface Science, 258 (2012) 9832-9839.
25. J. Forsgren, F. Svahn and T. Jarmar, *Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates*, Acta Biomaterialia, 3 (2007) 980-984.
26. S. Saber-samandari, C.C. Berndt and K.A. Gross, *Acta Biomaterialia Selection of the implant and coating materials for optimized performance by means of nanoindentation*, Acta Biomaterialia, 7 (2011) 874-881.