

تأثیر نانوذرات TiO_2 بر مورفولوژی سطحی و خشک شدن پوشش کامپوزیتی HA-TiO₂ به روش الکتروفورسیک روی آلیاژ NiTi

ویدا خلیلی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بناب، بناب

جعفر خلیل علافی

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته و فرآوری مواد معدنی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز

(دریافت مقاله: ۹۶/۰۲/۱۲ - پذیرش مقاله: ۹۷/۰۷/۰۳)

چکیده

امروزه، بدلیل خواص زیستی مطلوب هیدروکسیآپاتیت، توجه زیادی به آن به عنوان یک سرامیک زیستی برای پوشش‌دهی کاشتنی‌های فلزی می‌شود. به منظور بهبود خواص پوشش هیدروکسیآپاتیت، بویژه ترک خوردگی ناشی از خشک شدن و عملیات تف جوشی، استفاده از پوشش‌های کامپوزیتی در کانون توجه قرار گرفته است. در این پژوهش پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسیآپاتیت - اکسید تیتانیم حاوی مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی اکسید تیتانیم از طریق فرایند پوشش‌دهی الکتروفورسیک بر روی زیر لایه NiTi ایجاد شدند. محلول سوسپانسیون مورد استفاده n - بوتانول و تری اتانول آمین بود. عملیات رسوبگذاری در ۶۰ ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه بر روی کاتد انجام گرفت. پس از رسوبگذاری، پوشش‌ها در دمای اتاق خشک شدند و تحت عملیات تف‌جوشی قرار گرفتند. از تفرق اشعه ایکس (XRD) جهت شناسایی فازها و از SEM برای بررسی‌های ریز ساختاری و مورفولوژیکی پوشش‌ها استفاده شد. ترکیب شیمیایی نسبی پوشش با استفاده از آنالیز تفکیک انرژی (EDX) بررسی شد. نتایج نشان می‌دهند افزایش نانوذرات اکسید تیتانیم تا ۱۰٪ وزنی باعث بهبود رفتار پوشش کامپوزیتی هیدروکسیآپاتیت - اکسید تیتانیم در فرایند خشک شدن می‌شود و استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی هیدروکسیآپاتیت - ۱۰٪ اکسید تیتانیم تا 21.1 ± 2.3 MPa افزایش پیدا می‌کند که در مقایسه با پوشش هیدروکسیآپاتیت خالص (18.1 ± 3.1 MPa) بهبود یافته است.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسیآپاتیت، نانوذرات اکسید تیتانیم، کاشتنی، الکتروفورسیک، خشک شدن.

The Effect of TiO_2 Nanoparticles on the Surface Morphology and Drying of HA-TiO₂ Composite Coating on NiTi Alloys by Electrophoretic Deposition

V. Khalili

Department of materials Engineering, University of Bonab, Bonab

J. Khalil-Allafi

Research Center for Advanced Materials and Mineral Processing, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz

(Received 2 May 2017, accepted 25 September 2018)

Abstract

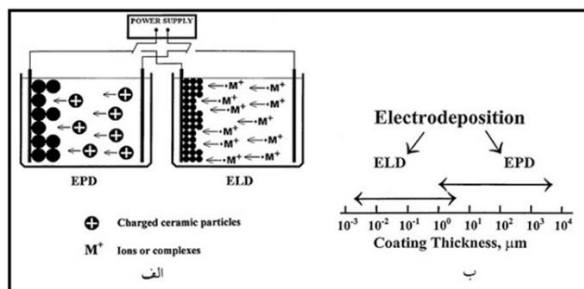
Nowadays, HA attracts a lot of attention as a bio-ceramic coating on metallic implants due to the its desired biological properties. In order to improve the properties of HA coating, especially cracking induced by drying and sintering, using of HA composite coatings are in the spotlight. In this study composite coatings of HA-TiO₂ containing of 0, 5, 10 and 20 wt% TiO₂ were coated using the electrophoretic deposition process on the NiTi substrates. The used suspension solution was mix of n-butanol and triethanolamine. The electrophoretic deposition was carried out at 60 V for 120 seconds on the cathode. After deposition, specimens were dried at room temperature and then sintered. The XRD and SEM were used to study the phases and microstructure of coatings, respectively. The composition of coatings were investigated using EDX. The results show that increase of TiO₂ nanoparticles up to 10 wt% improves the drying behavior of coatings and the bonding strength of HA-10% TiO₂ coating increases up to 21.1 ± 2.3 MPa in compared to that of HA coating (18.1 ± 3.1 MPa).

Keywords: Hydroxyapatite, TiO₂ nanoparticles, Implant, Electrophoretic Deposition, Drying.

E-mail of corresponding author: v.khalili@bonabu.ac.ir, Vida.khalili@gmail.com.

مقدمه

سادگی، کنترل ضخامت، یکنواختی پوشش، دمای پایین فرایند، پایین بودن هزینه تجهیزات، امکان پوشش‌دهی اشکال پیچیده و قسمت‌های غیر قابل دسترس، خلوص بالای رسوب‌گذاری، عدم ایجاد تغییر فاز در حین پوشش‌دهی و امکان ایجاد فیلم نازک به صورت کامپوزیتی است [۷ و ۸]. فرآیند EPD از دو مرحله تشکیل شده است: انتقال ذرات باردار در فاز حلال توسط میدان الکتریکی اعمال شده (Electrophoresis) و انعقاد ذرات به منظور تشکیل لایه‌ی مستحکم روی الکتروود (deposition) [۹]. تاکنون از این روش برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی HA با فاز ثانویه‌ی مختلفی از قبیل آلومینا [۱۰ و ۱۱]، زیرکونیا [۱۲]، اکسید تیتانیوم (TiO_2) [۱۳-۱۶] و نانو لوله‌ی کربنی [۱۷-۱۹] استفاده شده است.



شکل ۱. الف) طرحواره‌ای از دو روش EPD و ELD. ب) محدوده‌ی ضخامت پوشش قابل حصول با استفاده از روش EPD و ELD [۶].

پوشش HA خواص مکانیکی و آنتی باکتریال ضعیفی از خود نشان می‌دهد و یکی از روش‌های مناسب برای بهبود خواص پوشش‌های HA، تولید پوشش‌های کامپوزیتی با یک فاز ثانویه است که در مقایسه با پوشش HA خالص خواص مکانیکی بهتری از خود نشان می‌دهند [۲۰]. از جمله مهمترین موادی که بصورت کامپوزیت با HA در پوشش‌دهی بکار می‌رود، TiO_2 است. اگر چه HA قادر به جذب باکتری، ویروس، آمونیاک و مواد آلی است ولی نمی‌تواند موادی را که در سطح خود جذب کرده است، تجزیه کند. در مقابل، TiO_2 قادر است مواد آلی و باکتری-هایی را که در سطح آن وجود دارد، تجزیه کند. به منظور

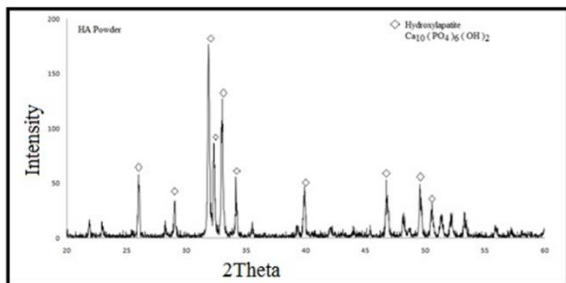
آلیاژهای NiTi در اواخر دهه ۷۰ به علت خاصیت حافظه-داری ویژه، سوپرالاستیسیت، مقاومت به شکست و خوردگی برای کاربردهای پزشکی معرفی شدند ولی توسعه کاربرد آنها در زمینه پزشکی به علت مشخص نبودن زیست‌فعالی و زیست‌سازگارشان سالها طول کشید [۱]. دو فاکتور مهم در کاربردهای پزشکی آلیاژ NiTi، الف) کاهش آزاد سازی یون‌های Ni^{1+} و کاهش خوردگی در محیط بدن [۲] و ب) افزایش چسبندگی استخوان به سطح آلیاژ NiTi بعنوان کاشتنی است [۳]. به منظور دستیابی به این دو ویژگی مهم، می‌توان از پوشش‌دهی کاشتنی NiTi با سرامیک‌های زیستی مانند کلسیم فسفات‌ها، بخصوص هیدروکسی‌آپاتیت (HA) استفاده نمود. HA بدلیل زیست‌سازگاری عالی و زیست‌فعالی بالا، پس از جراحی در بدن با بافت سخت تشکیل پیوند استخوانی می‌دهد. همچنین پوشش HA بعنوان سد بین کاشتنی فلزی و محیط سیال بدن عمل می‌کند [۴].

روش‌های متعددی برای ایجاد پوشش‌های زیستی بر روی کاشتنی‌های فلزی بکار می‌رود که شامل پلاسما اسپری، سل ژل، لیزر، همانند سازی شده‌ی زیستی، کند و پاش مگنترونی است [۵]. در سالهای اخیر روش‌های الکتروشیمیایی به عنوان روشی سریع در پوشش‌دهی فیلم‌های سرامیکی زیستی و آلی مورد توجه قرار گرفته‌اند. معمولا دو نوع روش الکتروشیمیایی بکار گرفته می‌شود: ۱) رسوب‌دهی الکتروفوریتیک (EPD) که بر اساس استفاده از یک سوسپانسیون ذرات سرامیکی است، ۲) رسوب‌دهی الکترولیتی (ELD) که در این روش نیز از محلول نمک-های فلزی به عنوان الکتروولیت استفاده می‌شود [۶]. در شکل ۱- الف) طرحواره‌ای از این دو روش و در شکل ۱- ب) محدوده‌ی ضخامت پوشش قابل حصول با استفاده از روش EPD و ELD نشان داده شده است. فرایند EPD روش مهمی در ایجاد فیلم‌های ضخیم سرامیکی است [۶]. مزایای روش EPD نسبت به سایر روش‌های پوشش‌دهی،

الکتروفوریتیک بر روی زیرلایه‌ای از جنس آلیاژ NiTi رسوب داده شوند. تمرکز اصلی این پژوهش بررسی تاثیر نانوذرات TiO_2 بر روی رفتار خشک شدن پوشش HA و ترک خوردگی آن در حین تفجوشی به همراه تغییرات میکروساختاری پوشش است.

مواد و روش آزمایشها

نمونه هایی از جنس آلیاژ حافظه‌دار NiTi به قطر ۱۳ میلیمتر و ضخامت ۱ میلیمتر بریده شد و به عنوان زیر لایه در فرایند الکتروفوریتیک مورد استفاده قرار گرفتند. نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی تا مش ۸۰۰ تحت عملیات سنباده‌زنی قرار گرفتند. پودر هیدروکسی آپاتیت طبیعی استخراج شده با ابعاد ۱ میکرومتر طبق مرجع [۲۵] تهیه شد و نانوذرات TiO_2 رتیل با ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. شکل ۲ الگوی XRD مربوط به هیدروکسی آپاتیت استخراج شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲. الگوی XRD هیدروکسی آپاتیت استخراج شده.

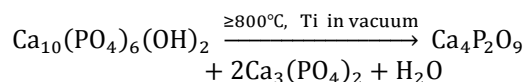
به منظور پوشش‌دهی، یک سل الکتروفوریتیک با فاصله‌ی مشخص ۱۰ میلی متر طراحی شد. هر دو الکترود آندی (گرافیتی) و کاتدی (زیر لایه NiTi) با سطح مقطع ۱ سانتی‌متر مربع در داخل سل الکتروفوریتیک حاوی الکترولیت n- بوتانول قرار گرفتند. قبل پوشش‌دهی زیر لایه‌های فلزی NiTi به ترتیب با استون، اتانول و آب یون-زدایی شده در حمام التراسونیک شستشو داده شدند. پوشش‌های کامپوزیتی از سوسپانسیون‌های ۴۰ gr/lit هیدروکسی آپاتیت حاوی مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۲۰ درصد

بدست آوردن پوششی با قابلیت جذب و تجزیه مواد شیمیایی مضر، پوشش‌های کامپوزیتی $HA-TiO_2$ توسعه داده شده‌اند [۲۱]. از طرف دیگر حضور نانوذرات TiO_2 بطور پراکنده در بین ذرات HA، منجر به حذف میکرو ترکها و حفرات شده و دانسیته پوشش افزایش می‌یابد. در واقع نانوذرات TiO_2 دو عملکرد مهم در پوشش دارند که عبارتند از:

۱- باعث چسبندگی بهتر پوشش به زیر لایه می‌شوند.

۲- نانوذرات TiO_2 با شکل کروی خود در بین ذرات HA قرار گرفته و فاصله بین آن‌ها را پر می‌کنند [۲۲].

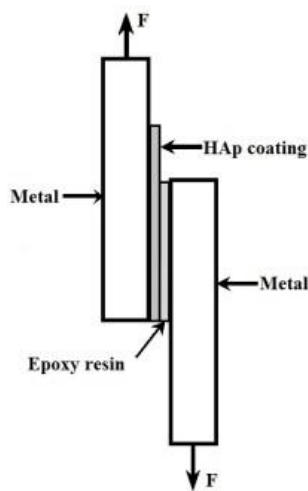
ساختار HA تا دمای $1250^{\circ}C$ در هوا و تا $1050^{\circ}C$ در خلا پایدار است. تجزیه HA در سیستم $Ti-HA$ و TiO_2 در دمای کمتر از $1000^{\circ}C$ اتفاق می‌افتد که کاملاً به حضور Ti و TiO_2 بستگی دارد. Ti بر اساس واکنش زیر به عنوان کاتالیستی برای تجزیه HA عمل می‌کند [۲۳]:



بنابراین در حضور Ti و TiO_2 در پوشش‌های الکتروفوریتیک HA، دمای تفجوشی باید کمتر از $800^{\circ}C$ انتخاب شود.

TiO_2 در اتمسفر به سه صورت رتیل، آاناتاز و بروکیت حضور دارد. آاناتاز خالص در دمای تقریباً $600^{\circ}C$ در هوا به تدریج به رتیل تبدیل می‌شود که البته محدوده دمای تبدیل، به عوامل زیادی بستگی دارد و می‌تواند در محدوده‌ی $400-1200^{\circ}C$ متغیر باشد. فاز رتیل به علت افزایش زیست‌سازگاری و خاصیت حفاظت خوردگی کاشتنی فلز، فاز مطلوبی در کاربردهای پزشکی است. از طرف دیگر فاز آاناتاز نیز دارای خاصیت زیست‌فعالی است [۲۴]. از این‌رو در این پژوهش با توجه به تاثیرات نانوذرات رتیل TiO_2 در پوشش HA، سعی شده است که پوشش‌های کامپوزیتی $HA-TiO_2$ با استفاده از فرایند

از یک عامل اتصال، تحت اعمال نیرو جدا می‌شود. نمونه‌ی NiTi حاوی پوشش سرامیکی با رزین اپوکسی پوشانده می‌شود و به نمونه NiTi متصل می‌شود (شکل ۳). سپس نمونه‌های متصل شده به هم، داخل یک آون قرار گرفته و به مدت ۲ ساعت در دمای $100^\circ C$ قرار می‌گیرند. در نهایت آزمون استحکام چسبندگی با استفاده از دستگاه تست کشش (Zwick/Roel Company, model TI-FR010TH.A50) تحت بار ۱۰ KN و سرعت حرکت 1 mm/min انجام شد.



شکل ۳. طرحواره ای از تست استحکام چسبندگی (مطابق با استاندارد ASTM-F1044).

نتایج و بحث

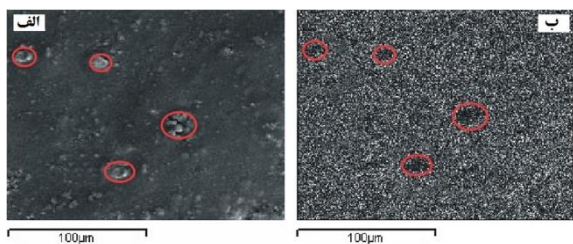
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری سطح پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های حاوی ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی اکسید تیتانیم را بعد از خشک شدن در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت، نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، سطح پوشش کامپوزیتی ۱۰ درصد وزنی TiO_2 ، نسبتاً عاری از ترک و با یکنواختی بالا است (شکل ۴-ج)، در حالیکه حضور ترک در سرتاسر پوشش ۲۰ درصد وزنی کاملاً مشهود است.

وزنی نانوذرات اکسید تیتانیم ایجاد شدند. پراکنده ساز بکار برده شده برای سوسپانسیون‌های مورد استفاده، تری اتانول آمین (TEA) بود که به میزان ۱۸ میلی لیتر در لیتر به سوسپانسیون‌ها اضافه شد. به منظور پراکنده سازی ذرات جامد در سوسپانسیون‌ها، آن‌ها به مدت ۴ ساعت بر روی همزن مغناطیسی و ۶۰ دقیقه در پراکنده ساز آلتراسونیک قرار گرفتند. قبل از هر مرحله رسوبگذاری، سوسپانسیون به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده می‌شد تا از ته نشینی ذرات جلوگیری شود.

در حین فرایند پوشش‌دهی الکتروفوریتیک ولتاژ ثابت ۶۰ ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه توسط یک منبع تغذیه DC (MASTECH, DC power supply HY30001E, 9225, China) پس از رسوب‌گذاری، نمونه‌ها در دسیکاتور به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و سپس به منظور تف‌جوشی در یک کوره‌ی تحت اتمسفر گاز آرگون در دمای $800^\circ C$ به مدت یک ساعت و نرخ سرمایش و گرمایش $10^\circ C/min$ قرار گرفتند.

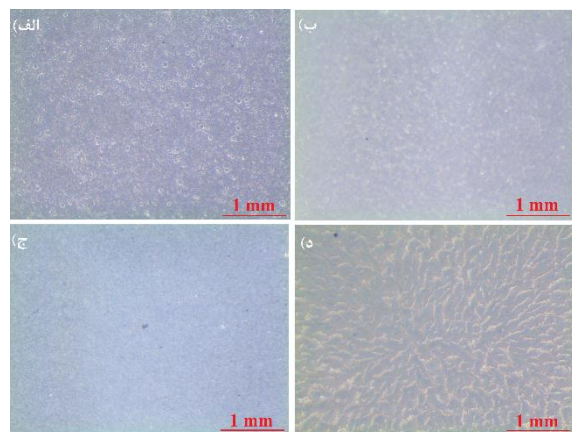
از تفرق اشعه ایکس (XRD) جهت شناسایی فازها و برای بررسی‌های ریزساختاری و مورفولوژیکی سطحی پوشش‌های کامپوزیتی پس از خشک شدن از میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan MV2200 ساخت شرکت Vega Tescan کشور چک استفاده شد. به منظور جلوگیری از باردار شدن سطح نمونه‌ها و به علت هدایت الکتریکی پایین پوشش‌ها، ابتدا سطح آنها با لایه بسیار نازکی از طلا پوشش داده شدند. ترکیب شیمیایی نسبی پوشش با استفاده از آنالیز تفکیک انرژی (EDX) بررسی شد. از نمودارهای دانسیته جریان- زمان بدست آمده در حین فرایند رسوب‌گذاری، برای ارزیابی پایداری سوسپانسیون‌ها و تاثیر نانوذرات TiO_2 استفاده شد. به منظور ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش HA و پوشش HA- TiO_2 بر روی زیرلایه‌ی NiTi، آزمون استحکام برشی مطابق با استاندارد ASTM F1044-05 انجام شد. در این آزمون پوشش سرامیکی از روی زیرلایه با استفاده

با افزایش درصد وزنی TiO_2 در پوشش به علت پر شدن فاصله‌ی بین ذرات HA در پوشش، از میزان حفرات کاسته می‌شود تا اینکه در ۱۰ درصد وزنی اکسیدتیتانیم، سطحی عاری از تخلخل بوجود می‌آید. از طرف دیگر با افزایش درصد وزنی TiO_2 ، به علت افزایش انرژی سطحی ذرات، آگلومره شدن نانوذرات در ۲۰ درصد وزنی TiO_2 اتفاق می‌افتد [۲۶]. در شکل ۶ آگلومره شدن نانوذرات در ۲۰ درصد وزنی، با آنالیز عنصری EDX نشان داده شده است. شکل ۶-ب توزیع عنصری فسفر را در سطح پوشش کامپوزیتی ۲۰ درصد وزنی نشان می‌دهد. مناطق تقریباً عاری از فسفر مشخص شده در تصویر، می‌تواند دلیلی بر کاهش حضور HA و افزایش TiO_2 باشد که در تایید آگلومراسیون نانوذرات مشاهده شده در شکل ۶-الف است.



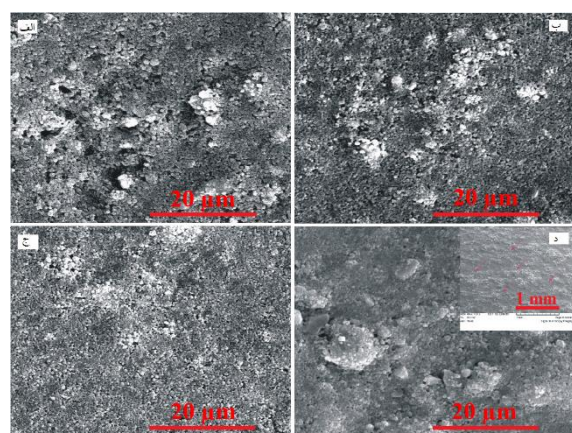
شکل ۶. الف) تصویر SEM و ب) توزیع عنصری فسفر را در سطح پوشش کامپوزیتی ۲۰ درصد وزنی نانو ذرات TiO_2 .

وجود ترک‌های زیاد در سطح پوشش ۲۰ درصد وزنی TiO_2 را می‌توان با در نظر گرفتن طرحواره‌ی شکل ۷ توجیه کرد. شکل ۷-الف کنار هم قرار گرفتن ذرات HA را در پوشش خالص HA نشان می‌دهد، که در این حالت، شکل‌گیری حفراتی با شعاع تقریبی R_1 پیش خواهد آمد ولی با حضور نانو ذرات TiO_2 ، شعاع حفرات به R_2 کاهش خواهد یافت و کمینه مقدار R_2 ، در بیشینه مقدار آگلومراسیون نانو ذرات در نمونه ۲۰ درصد وزنی TiO_2 اتفاق می‌افتد.



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ نوری سطح پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های حاوی الف) ۰ درصد وزنی، ب) ۵ درصد وزنی، ج) ۱۰ درصد وزنی و د) ۲۰ درصد وزنی TiO_2 ، بعد از خشک شدن.

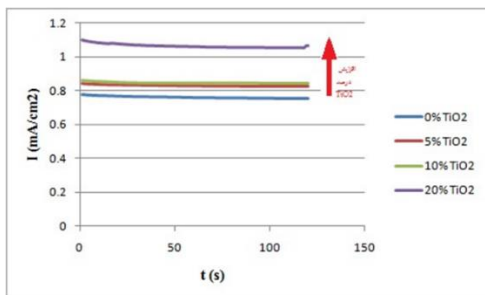
در سطح پوشش صفر درصد وزنی TiO_2 حفراتی در سطح دیده می‌شود (شکل ۴-الف) که با افزایش درصد وزنی اکسید تیتانیم تا ۵ درصد از میزان حفرات کاسته می‌شود (شکل ۴-ب). جزئیات بیشتر از مورفولوژی سطح پوشش‌ها نیز در تصاویر SEM شکل ۵ نشان داده شده است. حضور نانو ذرات TiO_2 آگلومره شده در سطح پوشش ۲۰ درصد وزنی قابل مشاهده است. ترک‌های ظاهر شده در حین خشک شدن در شکل ۵-د با فلش‌هایی نشان داده شده است.



شکل ۵. تصاویر SEM سطح پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های حاوی الف) ۰ درصد وزنی، ب) ۵ درصد وزنی، ج) ۱۰ درصد وزنی و د) ۲۰ درصد وزنی TiO_2 ، بعد از خشک شدن.

زودتر منقبض شده و باعث ایجاد تنش می‌شود. میزان تنش ایجاد شده به نرخ خشک شدن، ابعاد پوشش و نفوذپذیری بستگی دارد [۲۷]. با توجه به شکل ۷، R_2 کوچکتر از R_1 است، بنابراین نفوذپذیری در حضور نانوذرات TiO_2 آگلومره شده، کاهش می‌یابد که این نیز باعث افزایش تنش و در نهایت ترک خوردن پوشش می‌شود.

نمودارهای دانسیته جریان- زمان بدست آمده در حین فرایند رسوب‌گذاری برای پوشش‌های ایجاد شده در شکل ۸ آورده شده است. ثابت بودن روند کاهشی دانسیته جریان با افزایش زمان رسوب‌گذاری بدون هیچگونه اغتشاشی، دلیلی بر پایداری هر ۴ سوسپانسیون مورد استفاده در این پژوهش است [۲۸]. با افزایش درصد وزنی TiO_2 نمودار به سمت بالا شیفت پیدا می‌کند. در حقیقت با افزایش TiO_2 یونیزاسیون حلال بیشتر شده و در نتیجه رسانندگی سوسپانسیون تا حدی افزایش می‌یابد.

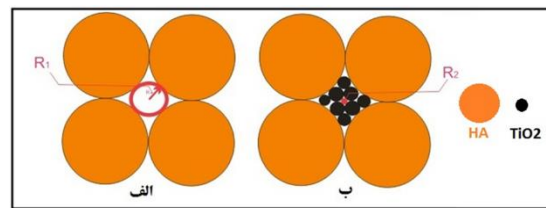


شکل ۸. نمودار تغییرات دانسیته جریان با گذر زمان در حین فرایند پوشش‌دهی.

رابطه‌ی جریان، رسانایی و میدان الکتریکی توسط رابطه‌ی ۲ بیان می‌شود [۲۹]:

$$\Lambda = \frac{I}{E.S} \quad (2)$$

بطوریکه Λ رسانایی سوسپانسیون بر حسب Sm^{-1} و I جریان بر حسب آمپر و E میدان الکتریکی بر حسب Vm^{-1} و S سطح الکتروود بر حسب m^2 است. در کار پژوهشی حاضر تشکیل لایه‌های عایق کامپوزیتی $HA-TiO_2$ روی



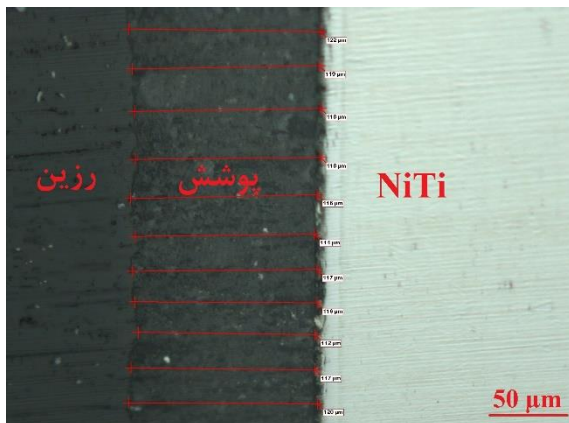
شکل ۷. طرحواره‌ای از کنار هم قرار گرفتن ذرات هیدروکسی آپاتیت (الف) بدون حضور نانو ذرات TiO_2 ، (ب) با حضور نانو ذرات TiO_2 در پوشش‌های ایجاد شده پس از خشک شدن.

با در نظر گرفتن فرایند خشک شدن پوشش متخلخل، می‌توان میزان تنش‌های ایجاد شده در پوشش را برآورد کرد. با تبخیر مایع در حین فرایند خشک شدن پوشش متخلخل، فصل مشترک پرانرژی جامد/ بخار جایگزین فصل مشترک جامد/ مایع می‌شود و به دلیل افزایش انرژی، سیستم از نظر ترمودینامیکی ناپایدار می‌شود و لذا مایع با جریان یافتن از حفرات داخلی پوشش، از ایجاد فصل مشترک پرانرژی جامد/ بخار در سطح ممانعت می‌کند [۲۷].

در حین جاری شدن مایع به سطح، مایع تحت کشش قرار گرفته و بر طبق قانون Darcy (رابطه ۱) در امتداد گرادیان فشاری از حفرات داخلی به سطح جریان می‌یابد.

$$J = -\frac{D}{\eta_L} \nabla P_L \quad (1)$$

قانون Darcy نشان می‌دهد که شار مایع (J) متناسب با گرادیان فشاری در مایع (ΔP_L)، ویسکوزیته مایع (η_L) و نفوذپذیری (D) است. نفوذپذیری با اندازه‌ی تخلخل‌های موجود در پوشش نسبت مستقیم دارد [۲۷]. کشش وارده بر روی مایع سبب ایجاد تنش فشاری بر روی جامد در سیستم پوشش متخلخل می‌شود که این نیز باعث انقباض پوشش می‌شود. با کاهش میزان نفوذپذیری، شار مایع از قسمت‌های داخلی مشکل‌تر می‌شود که منجر به ایجاد گرادیان فشاری بزرگتری می‌شود و هر چه گرادیان فشاری افزایش یابد، سطح پوشش نسبت به قسمت‌های داخلی



شکل ۹. تصویر میکروسکوپ نوری از مقطع عرضی پوشش HA- TiO_2 10% پس از تفجوشی در دمای 800°C به مدت یک ساعت.

نتیجه گیری

۱- سطح پوشش کامپوزیتی ۱۰ درصد وزنی اکسید تیتانیم، یکنواخت و عاری از ترک است که باعث افزایش استحکام چسبندگی از $1.8/1 \pm 0.3/1$ MPa برای پوشش HA خالص به $2.1/1 \pm 0.2/3$ MPa برای پوشش HA-10% TiO_2 می-شود.

۲- حضور نانو ذرات اکسید تیتانیم موجب کاهش تخلخل در پوشش و افزایش تراکم آن می‌شود.
۳- افزایش درصد وزنی نانو ذرات اکسید تیتانیم در مقادیر بالاتر (۲۰ درصد وزنی) موجب افزایش حضور آگلومره ها در پوشش و کاهش نفوذ پذیری در حین فرایند خشک شدن و نهایتاً منجر به ترک خوردن پوشش می‌شود.

۴- با افزایش درصد وزنی نانو ذرات اکسید تیتانیم، دانسیته جریان پوشش دهی EPD افزایش می‌یابد.

مراجع

1. M.F. Chen, X.J. Yang, R.X. Hu, Z.D. Cui, H.C. Man, *Bioactive NiTi shape memory alloy used as bone bonding implants*, Materials Science and Engineering C, 24 (2004) 497–502.
2. J. Musialek, P. Filip, J. Nieslanik, *Titanium-nickel shape memory clamps in small bone surgery*, Arch Orthop Trauma Surg, 117 (1998) 341–344.

سطح الکترود کاتد با گذر زمان، باعث کاهش میدان الکتریکی اثر گذار بر طبق رابطه ۳ می‌شود [۳۰]:

$$U = U_{ap} - U_{dep} \quad (3)$$

بطوریکه U ولتاژ اثرگذار در حین فرایند الکتروفوریتیک، U_{ap} ولتاژ اعمالی و U_{dep} افت ولتاژ به دلیل مقاومت پوشش تشکیل شده با گذر زمان است. با کاهش میدان الکتریکی اثرگذار در رسانایی ثابت سوسپانسیون، بر طبق رابطه ۲ دانسیته جریان نیز کاهش می‌یابد. کاهش دانسیته جریان با افزایش زمان رسوب‌گذاری در هر ۴ نمودار شکل ۸ به خوبی مشهود است.

در کار حاضر، استحکام چسبندگی اندازه‌گیری شده برای پوشش HA خالص، $1.8/1 \pm 0.3/1$ MPa و نمونه حاوی پوشش کامپوزیتی بهینه بدون ترک HA-10% TiO_2 پس از تفجوشی برابر با $2.1/1 \pm 0.2/3$ MPa است. پوشش کامپوزیتی HA-10% TiO_2 در مقایسه با پوشش خالص HA، استحکام چسبندگی بهتری به زیرلایه نشان می‌دهد. حضور نانوذرات TiO_2 در پوشش کامپوزیتی به دلیل کاهش عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی مابین HA و زیرلایه‌ی NiTi ($\alpha_{\text{TiO}_2} = 10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{NiTi}} = 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) باعث افزایش استحکام چسبندگی در فصل مشترک پوشش و زیرلایه می‌شود [۱۵].

در شکل ۹ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع عرضی پوشش کامپوزیتی بهینه‌ی HA-10% TiO_2 نشان داده شده است. به علت رنگ روشن پوشش و به منظور تمایز بهتر پوشش و زیرلایه زیر میکروسکوپ، قبل از تهیه‌ی تصویر نوری، پوشش با مرکب رنگ‌آمیزی شد. متوسط ضخامت اندازه‌گیری شده‌ی پوشش ۱۱۷ میکرومتر است که تقریباً برابر با ضخامت پوشش HA خالص (۱۲۰ میکرومتر) [۳۱] است.

14. L. Mohan, D. Durgalakshmi, M. Geetha, T. S. N. Sankara-Narayanan, R. Asokamani, *Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications*, *Ceramics International* 38 (2012) 3435–3443.
15. H. Farnoush, G. Aldıç, H. Çimenoglu, *Functionally graded HA–TiO₂ nanostructured composite coating on Ti–6Al–4V substrate via electrophoretic deposition*, *Surface and Coatings Technology*, 265 (2015) 7–15.
16. 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*, 38 (2012) 3209–3216.
17. V. Khalili, J. Khalil-Allafi, C. Sengstockd, Y. Motemani, A. Paulsen, J. Frenzele, G. Eggeler, M. Koeller, *Characterization of mechanical properties of hydroxyapatite–silicon–multi walled carbon nano tubes composite coatings synthesized by EPD on NiTi alloys for biomedical application*, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 59 (2016) 337–352.
18. C. Kaya, I. Singh, A. R. Boccaccini, *Multi-walled carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite layers on Ti6Al4V medical implants by Electrophoretic Deposition (EPD)*, *Advanced Engineering Materials*, 10 (2008) 131–138.
19. K. Grandfield, F. Sun, M. Fitz-Patrick, M. Cheong, I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of polymer-carbon nanotube–hydroxyapatite composites*, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1481–1487.
20. J. B. Park, J.D. Bronzino, *Biomaterials, Principles and Applications*, CRC Press, 2002.
21. O. Albayrak, C. Oncel, M. Tefek, S. Altintas, *Effects of calcinations on electrophoretic deposition of calcinations of naturally derived and chemically synthesized*, *Reviews on Advanced Materials Science*, 15 (2007) 10–15.
22. B. Zhang, C. T. Kwok, *Hydroxyapatite-anatase-carbon nanotube nanocomposite coatings fabricated by electrophoretic codeposition for biomedical applications*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22 (2011) 2249–2259.
23. J. Weng, X. Liu, X. Zhang, X. Ji, *Thermal decomposition of hydroxyapatite structure*
3. A. Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.I. Stupp, D.C. Dunand, *Porous NiTi for bone implants: A review*, *Acta Biomaterialia*, 4 (2008) 773–782.
4. W. Donnlley, J. Callaghan, *Hydroxyapatite coating in the adult hip*, Lippincottraven pub, (1998) 1041-1054.
5. I. Zhitomirsky, *Electrophoretic deposition of hydroxyapatite*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8 (1997) 213– 219.
6. I. Zhitomirsky, *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspect*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 97 (2002) 279-317.
7. M. Javidi, S. Javadpour, M.E. Bahrololoom, J. Ma, *Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel*, *Materials Science and Engineering C*, 28 (2008) 1509-1515.
8. X.F. Xiao, R.F. Liu, *Effect of suspension stability on electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings*, *Materials Letters*, 60 (2006) 2627–2632.
9. P. Sarker, P. S. Nicholson, *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics, and Application to ceramics*, *Journal of the American Ceramic Society*, 79 (1996) 1987-2002.
10. E. Karimi, J. Khalil-Allafi, V. Khalili, *Electrophoretic deposition of double-layer HA/Al composite coating on NiTi*, *Materials Science and Engineering C*, 58 (2016) 882–890.
11. J. C. Huang, Y. J. Ni, Z. C. Wang, *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.
12. F. Samanipour, M.R. Bayati, F. Golestani-Fard, H. R. Zargar, A. R. Mirhabibi, V. Shoaie-Rad, S. Abbasi, *Innovative fabrication of ZrO₂–HAp–TiO₂ nano/micro-structured composites through MAO/EPD combined method*, *Materials Letters*, 65 (2011) 926–928.
13. M. Farrokhi-Rad, *Effect of Dispersants on the Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Carbon Nanotubes Nanocomposite Coatings*, *Journal of the American Ceramic Society*, 99 (2016) 2947–2955.

- induced by titanium and its dioxide*, Journal of Materials Science Letters, 13 (1994) 159–161.
24. M. J. Santillán, N. E. Quaranta, F. Membrives, J. A. Roether, A. R. Boccaccini, *Processing and characterization of biocompatible titania coatings by electrophoretic deposition*, Key Engineering Materials, 412 (2009) 189–194.
25. M. E. Bahrololoom, M. Javidi, S. Javadpour, J. Ma, *Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash*, Journal of Ceramic Processing Research, 10 (2009) 129–138.
26. Q. Jiang, D. S. Zhao, M. Zhao, *Size-dependent interface energy and related interface stress*, Acta mater, 49 (2001) 3143–3147.
27. S. W. Scherer, *Theory of Drying*, Journal of the American Ceramic Society, 73 (1990) 3–14.
28. L. Besra, M. Liu, *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*, Progress in Materials Science, 52 (2007) 1–61.
29. S. Dor, S. Rühle, A. Ofir, M. Adler, L. Grinis, A. Zaban, *The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO_2 nanoparticle agglomerates*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 342 (2009) 70–75.
30. M. Javidi, S. Javadpour, M. E. Bahrololoom, J. Ma, *Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel*, Materials Science and Engineering C, 28 (2008) 1509–1515.
31. H. Maleki-Ghaleh, V. Khalili, J. Khalil-Allafi, M. Javidi, *Hydroxyapatite coating on NiTi shape memory alloy by electrophoretic deposition process*, Surface and Coatings Technology, 208 (2012) 57–63.