

رفتار میکروتربیولوژی پوشش های الکتروفور تیک نانوکامپوزیتی HA-TiO₂*

حمیدرضا فرنوش^(۱)

چکیده

در این پژوهش، از لایه نشانی الکتروفور تیک برای ایجاد پوشش های نانوکامپوزیتی HA-TiO₂ با ترکیب ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی تیتانیا بر روی زیر لایه Ti-6Al-4V استفاده شد. آزمون ریزخراش در حالت نیروی پیشرونده برای بررسی چسبندگی، تریبولوژی و اندازه گیری چقرمگی شکست پوشش ها انجام شد. مقادیر فشار تماسی بحرانی در آزمون ریزخراش برای آغاز ایجاد ترک و جدا شدن لایه رسوبی از سطح با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش افزایش یافت. بر اساس تئوری مکانیک شکست الاستیک خطی بیشترین مقدار چقرمگی شکست در نمونه کامپوزیتی با ۲۰ درصد وزنی تیتانیا حاصل شد. شیارهای حاصل از آزمون ریزخراش، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مطالعه شدند.

واژه های کلیدی ریزخراش، لایه نشانی الکتروفور تیک، هیدروکسی آپاتیت، تیتانیا

Micro-tribological Behavior of Electrophoretically Deposited HA-TiO₂ Nanocomposite Coatings

H.R. Farnoush

Abstract

In the present study, the HA-TiO₂ nanostructured composite coatings with 0, 10 and 20 wt.% TiO₂ were fabricated by electrophoretic deposition on Ti-6Al-4V substrate. Micro-scratch tests in progressive load mode, were examined for evaluation of adhesion strength, tribology and fracture toughness of coatings. The critical contact pressures in micro-scratch test for crack initiation and delamination were increased by the addition of TiO₂ content in the coating. Moreover, according to the linear elastic fracture mechanics, the maximum fracture toughness of coatings was obtained for HA-20 wt.% TiO₂ sample. The scratch grooves were studied by scanning electron microscope.

Keywords Micro-scratch; Electrophoretic Deposition; Hydroxyapatite; Titania.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۱۰/۲۴ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۶/۱۱/۱۸ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان.

مقدمه

هیدرووکسی آپاتیت (Ca₁₀(PO₄)(OH)₂, HA) به دلیل داشتن خواص زیست‌سازگاری و هدایت‌کنندگی استخوانی عالی به طور وسیعی به عنوان ماده کاشتنی در زمینه بیوپزشکی استفاده می‌شود [1]. با توجه به اینکه هیدرووکسی آپاتیت ترد است، محققین تمایل زیادی به ایجاد پوشش هیدرووکسی آپاتیت بر سطح فلزی زیرلایه نشان دادند تا از هردو ویژگی خواص مکانیکی فلز زیرلایه و عملکرد زیست‌فعالی سرامیک هیدرووکسی آپاتیت استفاده کنند [2-4]. از روش‌های پوشش‌دهی هیدرووکسی آپاتیت بر ایمپلنت فلزی می‌توان به افشاندن پلاسمایی [5-8]، سل-ژل [9-11]، الکتروفوریتیک [12-15]، لایه نشانی الکتروشیمیایی [16-20]، بیومیمتیک [21-26] و اکسیداسیون میکروکوس [27] اشاره کرد. در میان این روش‌ها افشاندن پلاسمایی به صورت عملی توسعه زیادی یافته است، با این حال این فرآیند به تجهیزات پیچیده و گران نیاز دارد و از آنجایی که فرآیند پوشش‌دهی آن بر اساس خط دید صورت می‌گیرد، ایجاد پوشش یکنواخت بر ایمپلنت‌های با هندسه پیچیده مشکل است [28-31].

لایه نشانی الکتروفوریتیک یک روش شکل‌دهی کلوئیدی است که در آن ذرات کلوئیدی باردار داخل یک سوسپانسیون پایدار به وسیله میدان الکتریکی بر سطح الکتروود با بار مخالف (زیرلایه) رسوب می‌کنند [32]. این روش به دلیل کم هزینه بودن، داشتن تجهیزات ساده و توانایی لایه نشانی بر زیرلایه با هندسه پیچیده، اخیراً برای تولید مواد و پوشش‌های سرامیک پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است [32]. همانند سایر روش‌های پوشش‌دهی دمایی محیط، به دلیل عدم استحکام کافی ذرات رسوب کرده، عملیات حرارتی در دمایی بالا بعد از لایه نشانی انجام می‌گردد [32]. پژوهش‌های قبلی در زمینه لایه نشانی الکتروفوریتیک هیدرووکسی آپاتیت بر زیرلایه تیتانیومی نشان داده است که به دلیل مزایای زیاد لایه نشانی الکتروفوریتیک، روش جذابی برای تولید ایمپلنت‌های بیوپزشکی به حساب می‌آید [32]. با این وجود، اکثر گزارش‌ها حاکی از آن

است که پوشش هیدرووکسی آپاتیت بر زیرلایه تیتانیومی فاقد استحکام چسبندگی کافی جهت استفاده در مصارف پزشکی است. مشکل اصلی به هنگام تف‌جوشی هیدرووکسی آپاتیت به وجود می‌آید. دمایی بالای تف‌جوشی (بالتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) موجب فرسایش فلز زیرلایه و همچنین تجزیه هیدرووکسی آپاتیت می‌شود و از طرفی در اثر تف‌جوشی هیدرووکسی آپاتیت در دمایی کمتر از ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به سختی چگالش کامل صورت می‌گیرد. از نقطه نظر دیگر، ضریب انبساط حرارتی زیرلایه تیتانیومی کمتر از پوشش هیدرووکسی آپاتیت است ($\alpha_{TiO_2} = 10^{-6} \times 10^{-6} K^{-1}$ ، $\alpha_{HA} = 14-16 \times 10^{-6} K^{-1}$) [33]. این اختلاف در ضریب انبساط حرارتی منجر به ایجاد ترک در پوشش به هنگام تف‌جوشی و سرد شدن از دمایی بالا می‌شود. برای حل این مشکل می‌توان از ساختار کامپوزیتی پوشش هیدرووکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم استفاده کرد. با این کار فصل مشترک تیز بین هیدرووکسی آپاتیت و تیتانیوم از بین رفته و تنش‌های حرارتی به صورت جهشی بین دو ماده تغییر نمی‌کند و از ایجاد ترک جلوگیری می‌کند (K^{-1}). در عمل مشاهده شده است که در روش افشاندن پلاسمایی با استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم در لایه‌های میانی می‌توان استحکام چسبندگی زیرلایه Ti-6Al-4V پوشش یافته از هیدرووکسی آپاتیت را افزایش داد [34]. همچنین پیوند پوشش کامپوزیتی TiO₂/HA خواص جالب توجهی دارد که اکسید تیتانیم رشد ترک‌ها را متوقف می‌کند و عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی هیدرووکسی آپاتیت با زیرلایه تیتانیومی را به طور محسوسی از بین ببرد [34]. استفاده از نانوذرات مواد پوشش به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، می‌تواند دمایی چگالش پوشش را چند صد درجه کاهش دهد و تف‌جوشی‌پذیری را بهبود بخشد [35,36]. همچنین نانوذرات هیدرووکسی آپاتیت و اکسید تیتانیم زیست‌فعالی بهتری نسبت به ذرات درشت دارند [35,36]. سرامیک‌های نانوفاز از گروه مواد کاشتنی ارتوپدی/دندان‌محسوب می‌شوند که خواص

آپاتیت (H)، TiO_2 (H10T) و HA-20 و TiO_2 (H20T) به ۵۰ wt.% میلی لیتر از اتانول اضافه شد. سوسپانسیون‌ها به مدت یک ساعت در دستگاه التراسونیک در معرض امواج التراسونیک با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز قرار می‌گیرند و سپس به طور مستقیم برای فرآیند لایه نشانی استفاده می‌شوند. قبل از لایه نشانی، چربی‌گیری زیرلایه‌های تیتانیومی با استفاده از استون در دستگاه التراسونیک به مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام شد. در ادامه اسیدشویی در محلول حاوی ۱۰٪ اسیدنیتریک و ۳٪ اسید هیدروفلوئوریک در دمای محیط و به مدت ۲ دقیقه، انجام شد. در انتها نمونه‌ها در آب مقطر شستشو شدند. الکتروود کاری از آلیاژ Ti-6Al-4V و الکتروود کمکی از جنس فولاد زنگ نزن به صورت موازی با هم درون یک محفظه استوانه‌ای پلکسی گلاس به فاصله ۱ سانتی‌متر قرار گرفت. سطح اثر کاتد به اندازه ۱ سانتی‌متر مکعب محدود شد. از منبع ولتاژ جریان مستقیم الکتروفورز (Consort EV 215) با قدرت تفکیک جریان در حد میلی آمپر برای اعمال ولتاژ استفاده شد. لایه نشانی الکتروفوریک در ولتاژ ۲۰ ولت به مدت ۱۲۰ ثانیه برای سوسپانسیون‌های کامپوزیتی HA/TiO₂ با غلظت ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد اکسید تیتانیوم انجام شد. بعد از انجام فرآیند الکتروفوریک، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. سپس به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد داخل کوره تحت اتمسفر آرگون با سرعت گرم شدن ۱۰ درجه بر دقیقه عملیات حرارتی شده و با همان سرعت در داخل کوره خنک شدند. آزمون ریزخراش برای بررسی چسبندگی، رفتار سایشی و اندازه‌گیری چقرمگی شکست 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 ۲۰۰ میکرومتر استفاده شد. در آزمون ریزخراش، نیروی پیشرونده از

استخوان‌سازی مطلوبی دارند [35,36]. در این پژوهش از نانوذرات HA/TiO₂ برای ایجاد پوشش الکتروفوریک کامپوزیتی نانوساختار بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. چسبندگی نمونه‌های پوشش داده شده به وسیله تئوری هرتز و محاسبه فشار تماسی بحرانی بر اساس تشعشع آکوستیک حاصل از آزمون ریزخراش با هم مقایسه شد. برای اولین بار با استفاده از روش مکانیک شکست الاستیک خطی، سرعت رهایی انرژی در فرآیند ریزخراش محاسبه شد و به وسیله آن چقرمگی شکست برای نمونه‌های پوشش داده شده به روش لایه نشانی الکتروفوریک تعیین شد.

روش‌های آزمایشی

در این پژوهش از ورق ۳ میلی‌متری از آلیاژ (Grade 5) Ti-6Al-4V، نمونه‌هایی به ابعاد ۳×۲۰×۱۰۰ میلی‌متر مکعب به عنوان زیرلایه تهیه شد. همچنین از پودرهای هیدروکسی آپاتیت (Merck 2196, Germany) با اندازه ذرات کمتر از ۲۵۰ نانومتر و اکسید تیتانیوم (Degussa P25, Germany) با اندازه متوسط ذرات ۲۱ نانومتر و سطح ویژه ۵۰ m²/g (شامل ۷۰٪ آناز و ۳۰٪ روتایل) برای تهیه کامپوزیت پوشش استفاده شد. اتانول با خلوص بالا (Merck, Germany, ۹۹/۹٪) به عنوان مایع سوسپانسیون و ید (I₂, Merck, Germany) به عنوان پراکنده‌ساز برای تهیه سوسپانسیون استفاده شد. برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی از پودرهای هیدروکسی آپاتیت و اکسید تیتانیوم، سوسپانسیون‌هایی با غلظت‌های ۰، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی از اکسید تیتانیوم تهیه شد. ابتدا پراکنده‌ساز ید با غلظت ۱ گرم بر لیتر به حلال اتانول افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. ید با ایجاد بار مثبت بر روی سطح ذرات در سوسپانسیون، علاوه بر افزایش پایداری سوسپانسیون، امکان انجام فرآیند الکتروفوریک را فراهم می‌آورد. سپس ۱ گرم از پودرهای هیدروکسی

تخلخل ساختارها کاسته می‌شود. دلیل این مطلب می‌تواند ناشی از حضور ذرات اکسید تیتانیم در پوشش و قرارگیری در فضاهای خالی بین ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. آنالیز طیف‌سنج تفکیک انرژی در سطح پوشش‌های H, H10T و H20T در شکل (۱-ب)، (د) و (و) آورده شده است. به منظور بررسی میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش از آنالیز تفکیک انرژی استفاده شد. بر این اساس درصد وزنی برای نمونه‌های H10T و H20T به ترتیب ۹/۰۱٪ و ۱۸/۶۸٪ به دست آمد، که تطابق خوبی با میزان اکسید تیتانیم موجود در سوسپانسیون مورد استفاده برای تولید آن پوشش از خود نشان می‌دهد.

شکل (۲) طیف‌های پراش اشعه ایکس از سطح نمونه‌های H, H10T و H20T را نشان می‌دهد. براساس الگوهای پراش در تمامی نمونه‌ها، انعکاس‌های اصلی مربوط به هیدروکسی آپاتیت (JCPDS card # 09-0432 برای صفحات کریستالی (۰۰۲)، (۱۲۱)، (۱۱۲) و (۳۰۰) به ترتیب در زوایای (2θ) ۲۵/۹، ۳۱/۹، ۳۲/۳ و ۳۳° ظاهر می‌شود و پیک‌های مشخصه زیرلایه Ti (JCPDS card # 44-1294) در زوایای (2θ) ۳۵/۵، ۳۸/۷، ۴۰/۶ و ۵۳/۴° قابل تشخیص هستند و به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و (۰۱۲) هستند. در نمونه‌های کامپوزیتی، انعکاس‌های اصلی اکسید تیتانیوم به صورت فاز آاناتاز (JCPDS # 21-1276) 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. اگرچه به دلیل مقدار کم فاز روتایل در ساختار نمونه H10T پیک ضعیفی از آن دیده می‌شود و با افزایش میزان اکسید تیتانیم، شدت پیک‌های مربوط به اکسید تیتانیم افزایش یافته که نشان دهنده افزایش محسوس اکسید تیتانیم در پوشش می‌باشد.

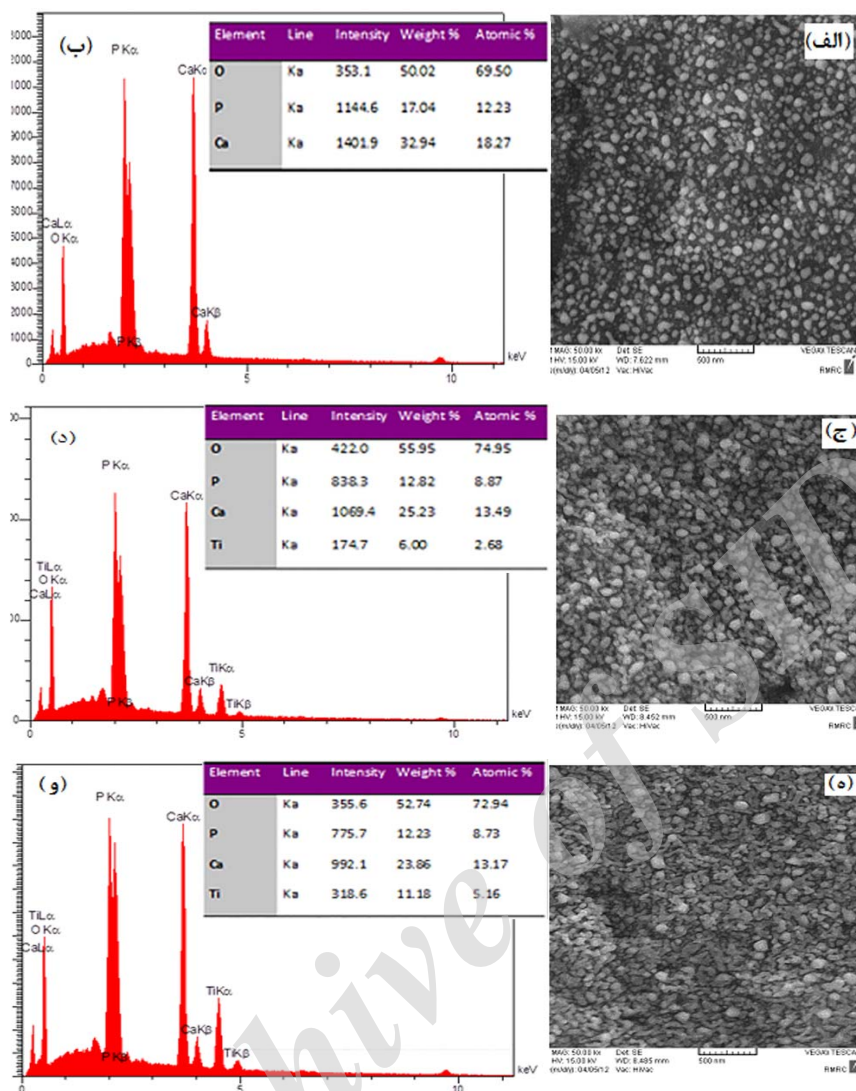
نیروی ۰/۰۵ تا ماکزیمم ۱۰ نیوتن با سرعت ۱ میلی‌متر بر دقیقه و طول روبش ۲ میلی‌متر تغییر کرد. ریزساختار پوشش‌ها و شیارهای حاصل از آزمون ریزخراش، به وسیله میکروسکوب الکترونی روبشی (VEGA TESCAN) مجهز به طیف‌سنجی تفرقی انرژی مطالعه شد.

برای شناسایی ساختار فازی لایه پوشش، از دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD, Philips PW 1480) با مشخصات؛ طول موج (CuKα (λ=۱/۵۴۰Å)، ولتاژ ۳۵ کیلوولت، جریان ۲۸/۵ میلی‌آمپر، سرعت ۲°/min، اندازه گام ۰/۰۲° و زاویه پراش (2θ) بین ۱۰ تا ۹۰ درجه استفاده شد. برای بررسی گروه‌های عاملی موجود در ساختار پوشش، از روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR, Nicolet Nexus 670) در محدوده ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ و با سرعت روبش ۱۶ cm⁻¹ استفاده شد.

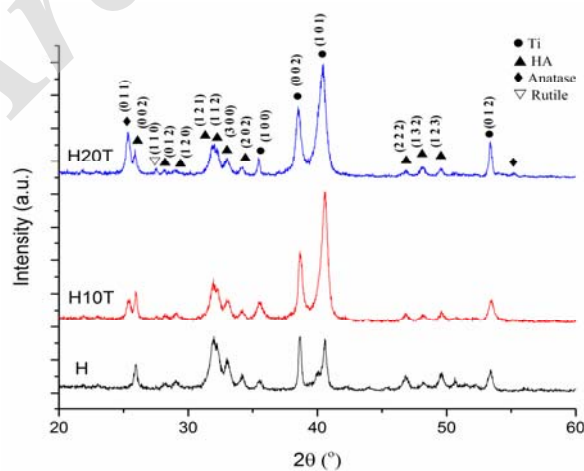
نتایج و بحث

مشخصه‌یابی

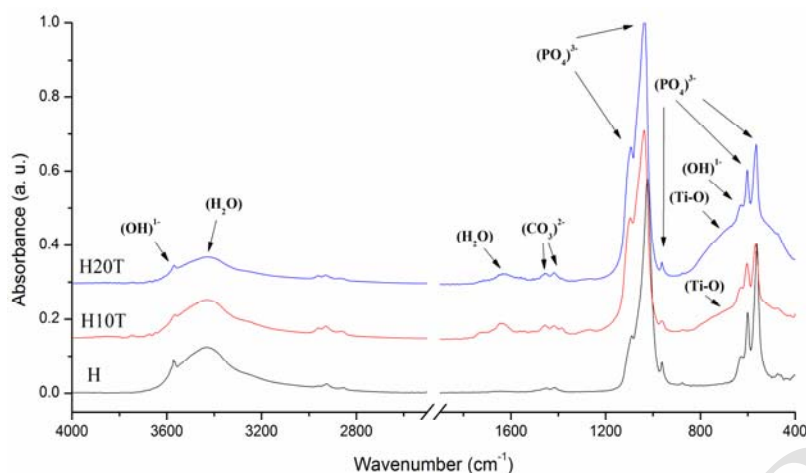
شکل (۱-الف)، (ج) و (ه) مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌های H, H10T و H20T را نشان می‌دهد. ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت، در مقایسه با پوشش‌های کامپوزیتی، ساختاری غیریکنواخت تر دارد. در حالی که با افزایش میزان اکسید تیتانیم موجود در پوشش کامپوزیتی، ساختاری نسبتاً یکنواخت با میزان کمتری از ذرات آگلومره به وجود می‌آید. ولتاژ اعمال شده (۲۰ ولت) بر ذرات اکسید تیتانیم باعث کمتر شدن نیروی اعمالی به ذرات و آگلومره‌های درشت هیدروکسی آپاتیت شده و در نتیجه سرعت حرکت آگلومره‌ها کاهش می‌یابد. لذا در مدت زمان پوشش دهی، آگلومره‌ها به میزان کمتری در ساختار پوشش قرار می‌گیرند. اگر نقاط سیاهرنگ موجود در ساختارها به عنوان تخلخل در نظر گرفته شوند، می‌توان مشاهده نمود که با افزایش میزان اکسید تیتانیم پوشش، از



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز طیف سنج تفرقی انرژی از سطح پوشش‌های: (الف، ب) H، (ج، د) H10T، (ه، و) H20T



شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های H، H10T و H20T



شکل ۳ طیف‌های FT-IR برای نمونه‌های H، H10T و H20T

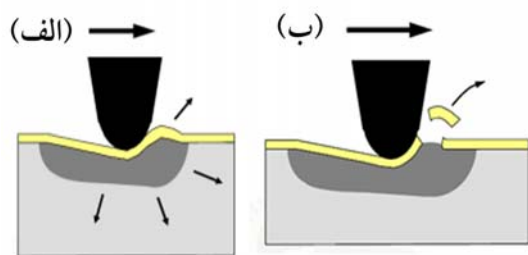
می‌شود. به هنگام آزمون ریزخراش با نیروی پیشرونده، تغییر شکل پلاستیک در سطح لایه رسوبی و در تماس با رأس فرورونده به وجود می‌آید (شکل ۵-الف)). تا اینکه با افزایش نیروی عمودی در یک نیروی بحرانی (L_{c1}) مشخص، تخریب در سطح پوشش آغاز می‌شود. در ابتدا ترک‌هایی در سطح ظاهر می‌شوند و در ادامه در نیروی بحرانی دیگر (L_{c2})، لایه رسوبی از سطح کنده می‌شود (شکل ۵-ب)).

مطابق با شکل (۶)، می‌توان با استفاده از بررسی تغییرات تشعشع اکوستیک (AE %) بر حسب مسافت (و یا 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) مقادیر نیروی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک (L_{c1}) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح (L_{c2}) را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی 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 H20T این مقدار مسافت بحرانی بیشتر است و یا به

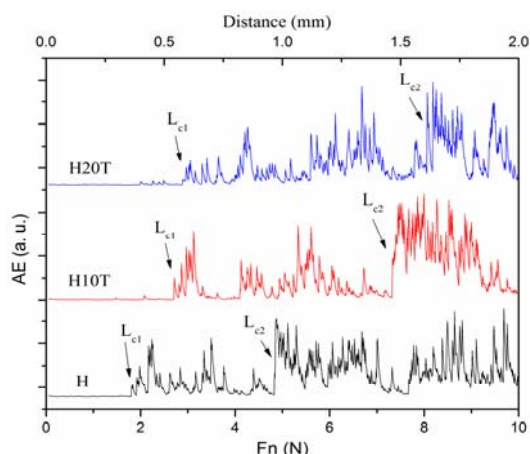
شکل (۳) طیف‌های FT-IR را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد. پیک‌های ارتعاشی در عدددهای موج ۵۷۰، ۶۰۲، ۱۰۴۷ و ۱۰۹۰ cm⁻¹ در تمامی نمونه‌ها مربوط به گروه بنیادین PO₄³⁻ می‌شود. پیک‌های پهن در عدد موج‌های مربوط به آب جذب شده ۱۶۳۰ و ۳۴۲۳ cm⁻¹ و پیک‌های ارتعاشی از نوع انقباضی در عدد موج‌های ۶۳۲ و ۳۵۷۲ cm⁻¹ مربوط به گروه هیدروکسیل و پیک‌های کوچک موجود در عدد موج‌های ۱۴۷۰ و ۱۴۲۰ cm⁻¹ مربوط به گروه کربناتی (CO₃²⁻) است که احتمالاً نتیجه‌ی جذب دی‌اکسید کربن از محیط بر سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. شدت این پیک‌ها به قدری ضعیف هستند که بیانگر مقادیر ناچیز کربنات در ساختار پوشش است. اعوجاج موجود در محدوده عدد موج ۶۵۰-۹۵۰ cm⁻¹ در نمونه‌های H10T و H20T مربوط به وجود پیوندهای Ti-O در اثر افزودن تیتانیا به هیدروکسی آپاتیت می‌شود.

رفتار میکروتربولوزی پوشش‌ها

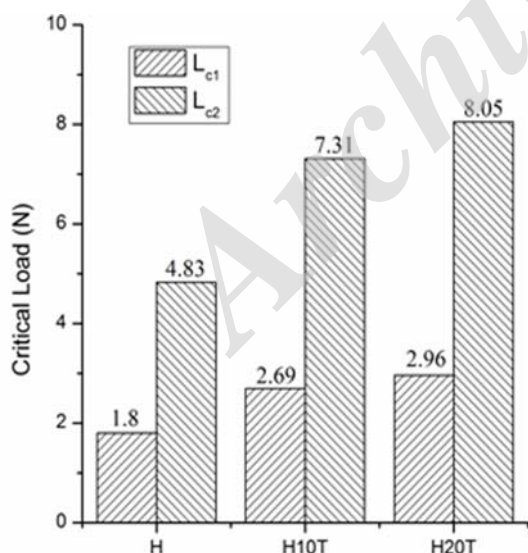
شکل (۴) نتایج آزمون ریزخراش را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد، که شامل تغییرات ضریب اصطکاک، نیروی اصطکاک (F_t)، عمق نفوذ (P_d) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی (F_n)



شکل ۵ نمای شمایی از تغییر شکل پلاستیک: (الف) و تخریب در اثر جدا شدن لایه رسوبی، (ب) به هنگام آزمون ریزخراش [37]

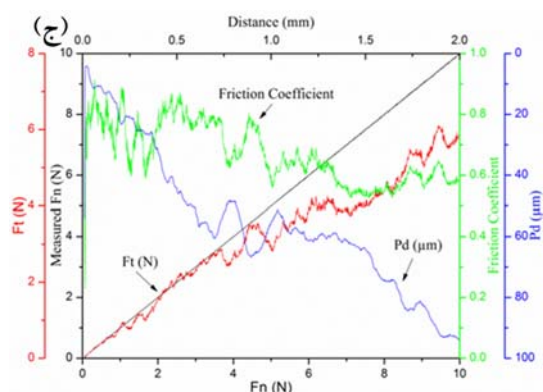
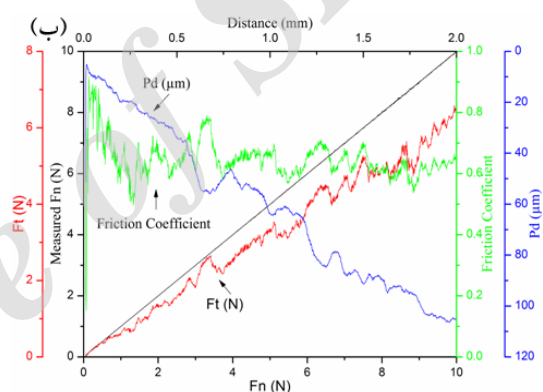
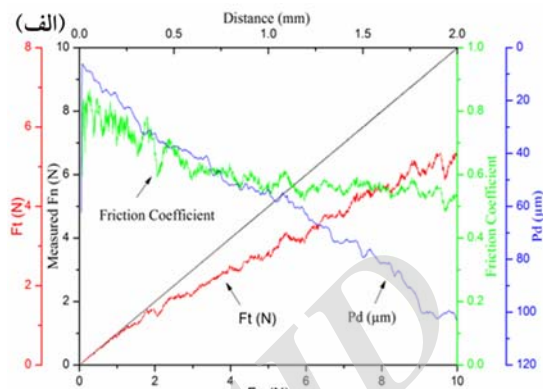


شکل ۶ تغییرات تشعشع اکوستیک (% AE) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی (F_n) برای نمونه‌های H، H10T و H20T



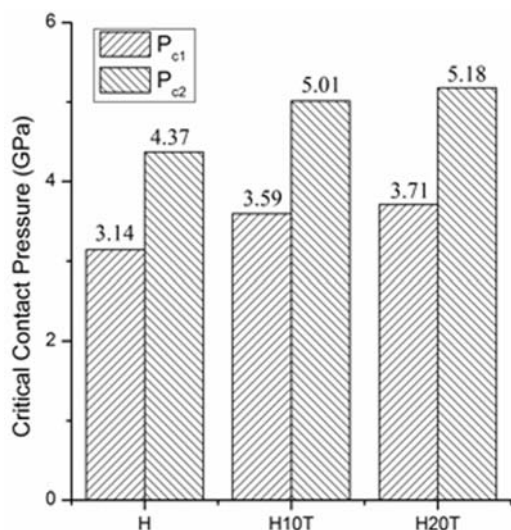
شکل ۷ نیروی بحرانی برای آغاز ایجاد ترک (L_{c1}) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح (L_{c2}) برای نمونه‌های H، H10T و H20T

عبارت دیگر نیروی عمودی بیشتری را تا قبل از تخریب تحمل کرده است.



شکل ۸ تغییرات نیروی اصطکاک (F_t)، ضریب اصطکاک و عمق نفوذ (P_d) بر حسب مسافت و نیروی پیشرونده عمودی (F_n) حاصل از انجام آزمون ریز خراش برای نمونه‌های: (الف) H، (ب) H10T و (ج) H20T

قبل از این فورسگرن و همکاران [40]، مقدار ۲/۴ GPa را برای فشار تماسی بحرانی در پوشش بیومیمتیک هیدروکسی آپاتیت گزارش کرده بودند.

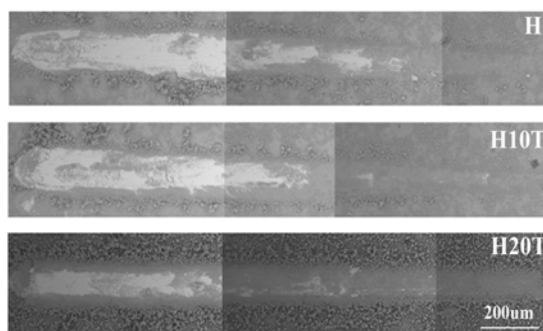


شکل ۹ فشار تماسی بحرانی (P_{c2} و P_{c1}) را برای نمونه‌های H، H20T و H10T

برای نشان دان نیروهای به وجود آمده به هنگام آزمون ریزخراش (نیروی افقی: F_T و نیروی عمودی: F_V)، مطابق شکل (۱۰) فرض شد زمانی که فرورونده در عمق d قرار دارد، S سطح فصل مشترک بین پروب و ماده، $A = \int -n_x dS$ تصویر S در صفحه نرمال بر محور x، p محیط و $\int_S p dx$ وجود می‌آید. علاوه بر این ماده به صورت ایزوتروپ الاستیک خطی و همگن فرض شد و اثر نیروی عمودی F_V بر فرآیند شکست صرفه نظر شد. میدان تنشی به وجود آمده اطراف پروب به صورت تک محوری مطابق با رابطه زیر به دست می‌آید [39]:

$$\sigma_{xx} = -\frac{F_T}{A} \quad (3)$$

با استفاده از روش‌های مکانیک شکست الاستیک خطی، سرعت رهایی انرژی در فرآیند ریزخراش محاسبه می‌شود و رابطه زیر برای چقرمگی شکست (K_c) به دست می‌آید [37,41]:



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (در حالت BSE) از سطح ساییده شده بعد از آزمون ریزخراش برای نمونه‌های H، H20T و H10T

برای مقایسه چسبندگی پوشش‌ها در آزمون ریزخراش با نیروی پیشرونده، از تئوری هرترز جهت محاسبه فشار تماسی بحرانی در زیر فرورونده استفاده شد [38]:

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

که در آن L_c نیروی بحرانی در آزمون ریزخراش، R شعاع رأس فرورونده و E* مدول یانگ مؤثر است که از رابطه زیر به دست می‌آید [39]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \quad (2)$$

که در آن E و ν، به ترتیب مدول یانگ و ضریب پواسون و اندیس i و s به ترتیب نشان دهنده فرورونده و زیرلایه است. نمودار شکل (۹) مقادیر فشار تماسی بحرانی (P_{c2} و P_{c1}) را برای نمونه‌های H، H10T و H20T نشان می‌دهد. بهبود چگالی و سختی پوشش H20T می‌تواند در افزایش نیروی بحرانی مورد نیاز برای تخریب پوشش در آزمون ریزخراش مؤثر باشد [38]. بدین ترتیب بیشترین مقدار برای فشار تماسی بحرانی در نمونه H20T مشاهده گردید. این مقدار فشار تماسی بحرانی (P_{c1}=۳/۷۱ GPa و P_{c2}=۵/۱۸ GPa) به دست آمده برای نمونه H20T با مقدار سختی استخوان انسان (بین ۰/۵ تا ۰/۷۵ GPa) قابل مقایسه است [40].

مقدار ثابتی نزدیک می‌شود که همان K_{IC} است. مقادیر چقرمگی شکست به دست آمده از انجام پنج بار آزمون ریزخراش در شکل (۱۲) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش، مقدار چقرمگی شکست افزایش یافته است. لی و همکاران [42] با روشی متفاوت به وسیله آزمون سختی سنجی نشان دادند که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش هیدروکسی آپاتیت به روش اسپری حرارتی می‌توان مقدار چقرمگی شکست را از $0.5 \text{ MPa m}^{0.5}$ برای هیدروکسی آپاتیت به $0.67 \text{ MPa m}^{0.5}$ برای پوشش کامپوزیتی به ترتیب با ۱۰ و ۲۰ درصد حجمی تیتانیا افزایش داد. افزایش چقرمگی شکست با افزودن تیتانیا، به دلیل کاهش میزان تخلخل و ریزحفرات موجود در ساختار پوشش است [42]. بر اساس مکانیزم رشد ترک، ترک‌ها در جهتی با کمترین انرژی کرنشی رشد می‌کنند [43]. مسیر رشد ترک در اثر متصل شدن ریزترک‌ها به وجود می‌آید. همچنین اندازه و توزیع حفرات نقش زیادی در جوانه زنی و رشد ترک دارد [43]. در واقع حفرات، مسیر رشد ترک را تأمین می‌کنند. تأثیر ریزحفرات در طول مسیر رشد ترک، بر چقرمگی شکست توسط لگولین [44] بیان شده است. بر این اساس رشد ترک در اثر جهش‌های ناگهانی و متوالی در هر حفره در طول مسیر پیشروی ترک به وجود می‌آید. ارتباط میان اندازه حفره و چقرمگی شکست به صورت زیر است [44]:

$$K_{IC}^{eff} = K_{IC} \sqrt{m} \quad (6)$$

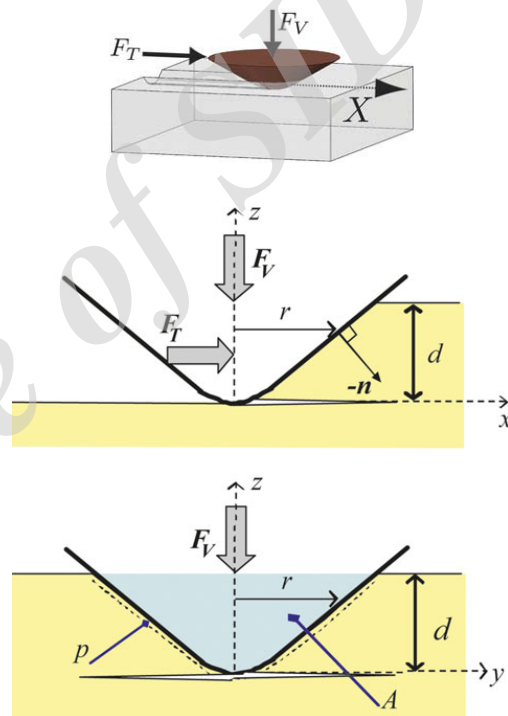
که در آن $m=1-\lambda/\epsilon$ میزان تخلخل در طول مسیر ترک، و λ و ϵ به ترتیب پارامترهای بدون بعد مربوط به قطر ریزحفرات و فاصله بین مراکز ریزحفرات هستند. بنابراین وجود ریزحفرات در مسیر پیشروی ترک اثر مخربی بر چقرمگی شکست می‌گذارد. با توجه به مقدار بیشینه چقرمگی شکست ($0.580 \text{ MPa m}^{1/2}$) در نمونه H20T که با مقدار بیشینه فشار تماسی بحرانی برای تخریب در آزمون ریزخراش (شکل (۹)) همراه

$$K_c = \frac{F_T}{(2pA)^{1/2}} \quad (4)$$

بنابراین تعیین مقدار K_c نیاز به محاسبه تابع زیر را دارد:

$$f = 2p(d)A(d) \quad (5)$$

که در آن d عمق نفوذ و مقدار f بر اساس هندسه فرورونده تعیین می‌شود. این مقدار برای فرورونده استفاده شده به شکل مخروطی و نیم زاویه رأس 60° درجه برای مواد سرامیکی ($0 \leq d \leq 8 \mu\text{m}$)، به صورت $f/R^3 = 54.51(d/R)^2$ گزارش شده است [37].

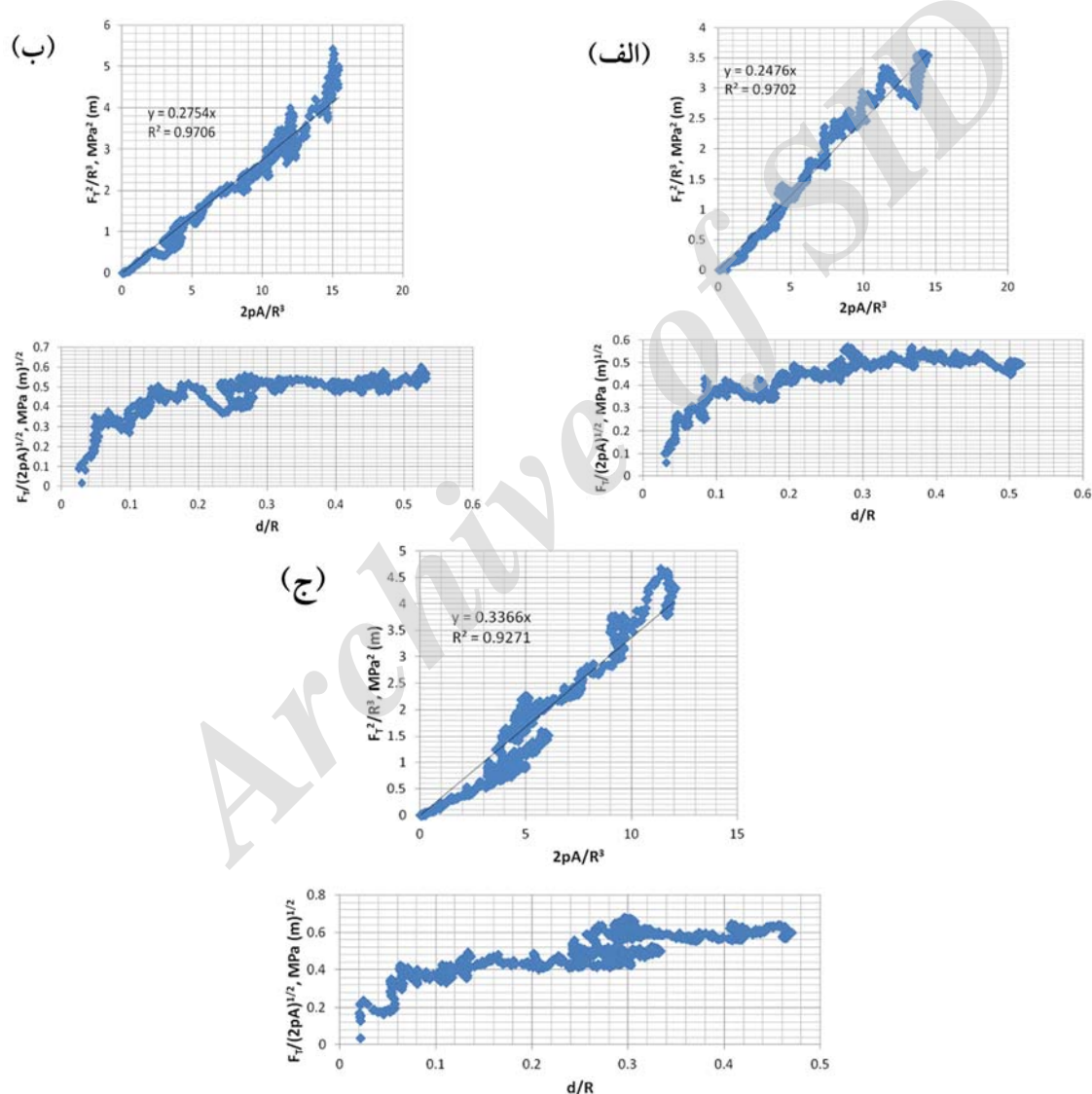


شکل ۱۰ نمای شمایی از نیروهای به وجود آمده در آزمون ریزخراش و ترک نیم دایره ای شکل به وجود آمده در رأس پروب [37]

شکل (۱۱) نحوه به دست آوردن مقدار چقرمگی شکست برای پوشش‌ها با استفاده از رابطه (۴) را نشان می‌دهد، شیب خط در نمودار F_T^2/R^3 بر حسب $2pA/R^3$ معادل K_{IC}^2 است. همچنین در نمودار فاکتور شدت تنش ($F_T/[2pA]^{1/2}$) بر حسب d/R در عمق نفوذ بیشتر از ($d > d_{max}/2$)، مقدار فاکتور شدت تنش به

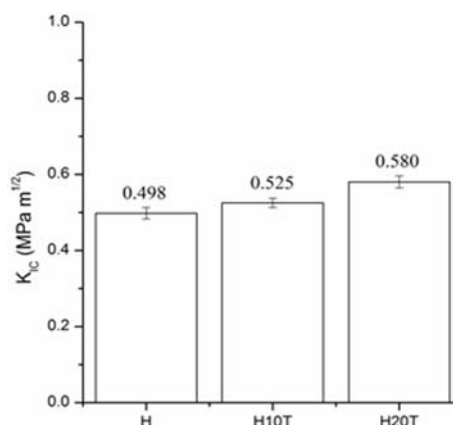
منشأ ایجاد ریزترک‌ها در ساختار پوشش است [45,46]. با استفاده از ساختار کامپوزیتی و اضافه نمودن تیتانیا ($\alpha_{TiO_2} = 10/2 \times 10^{-6} K^{-1}$) می‌توان این عدم تطابق حرارتی بین زیرلایه و پوشش را کاهش داد و از تغییرات جهشی در تنش پسماند حرارتی واقع در فصل مشترک جلوگیری کرد و خواص مکانیکی پوشش را بهبود بخشید.

است، می‌توان این نتیجه را گرفت که افزودن تیتانیا به ساختار پوشش با افزایش چگالی فشردگی و کاهش میزان ریزحفرات و ریزترک‌ها همراه است و باعث بهبود مقاومت شکست پوشش‌ها می‌شود. به دلیل وجود اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه Ti-6Al-4V ($\alpha_{Ti-6Al-4V} = 8/9 \times 10^{-6} K^{-1}$) و هیدروکسی آپاتیت ($\alpha_{HA} = 14-16 \times 10^{-6} K^{-1}$) تنش پسماند کششی در فصل مشترک زیرلایه-پوشش به وجود می‌آید، که خود



شکل ۱۱ تغییرات F_T^2/R^3 بر حسب $2pA/R^3$ و فاکتور شدت تنش ($F_T/[2pA]^{1/2}$) بر حسب d/R برای نمونه‌های: (الف) H، (ب) H10T، و (ج) H20T

آزمون ریزخراش برای آغاز ایجاد ترک (L_{c1}) و جدا شدن لایه رسوبی از سطح (L_{c2}) با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش افزایش یافت و بیشترین مقدار در نمونه H20T با توجه به مقدار مسافت بحرانی بیشتر و نیروی عمودی بیشتر تا قبل از تخریب حاصل شد. با استفاده از تئوری هرتز جهت محاسبه فشار تماسی بحرانی در آزمون ریزخراش، چسبندگی پوشش‌ها با هم مقایسه شد و بیشترین مقدار فشار تماسی بحرانی (GPa) ($P_{c1}=3/71$ و $P_{c2}=5/18$ GPa) در نمونه H20T به دست آمد. مقادیر چقرمگی شکست به دست آمده از آزمون ریزخراش نشان داد که با افزودن تیتانیا در ساختار پوشش، مقدار چقرمگی شکست افزایش یافته است و مقدار بیشینه چقرمگی شکست ($0/580$ MPa $m^{1/2}$) در نمونه H20T مشاهده شد.



شکل ۱۲ چقرمگی شکست تعیین شده با استفاده از آزمون ریزخراش برای نمونه های H، H10T و H20T

نتیجه گیری

در این پژوهش از لایه نشانی الکتروفوریتیک برای ایجاد پوشش‌های کامپوزیتی از نانوذرات HA/TiO_2 با ترکیب ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی اکسید تیتانیم بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V استفاده شد. مقادیر نیروی بحرانی در

مراجع

1. Paital S.R., Dahotre N.B., "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications : Materials, performance factors , and methodologies", *Scanning*, Vol. 66, pp. 1-70, (2009).
2. Jeong Y.-h., Choe H.-c., Brantley W.A., Sohn I.-b., "Surface & Coatings Technology Hydroxyapatite thin film coatings on nanotube-formed Ti – 35Nb – 10Zr alloys after femtosecond laser texturing", *Surface & Coatings Technology*, (2012).
3. Zhang X., Li Q., Li L., Zhang P., Wang Z., Chen F., "Fabrication of hydroxyapatite / stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy", *Materials Letters*, Vol. 88, pp. 76-78, (2012).
4. Farnoush H., Abdi Bastami A., Sadeghi A., Aghazadeh Mohandesi J., Moztarzadeh F., "Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 20, pp. 90-97, (2013).
5. Kobayashi A., Subramanian B., "Hydroxyapatite and YSZ reinforced hydroxyapatite coatings by gas tunnel type plasma spraying", pp. 213-216, (2013).
6. Mittal M., Nath S.K., Prakash S., "Improvement in mechanical properties of plasma sprayed hydroxyapatite coatings by Al₂O₃ reinforcement", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, pp. 2838-2845, (2013).
7. Pateyron B., Pawłowski L., Calve N., Delluc G., Denoirjean A., "Modeling of phenomena occurring

- in plasma jet during suspension spraying of hydroxyapatite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 214, pp. 86-90, (2013).
8. Yang Y.C., Yang C.Y., "Mechanical and histological evaluation of a plasma sprayed hydroxyapatite coating on a titanium bond coat", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 6509-6516, (2013).
 9. Adibnia S., Nemati A., Fathi M.H., Baghshahi S., "Synthesis and characterization of sol-gel derived Hydroxyapatite- Bioglass composite nanopowders for biomedical applications", *Tissue Engineering*, Vol. 12, pp. 51-57, (2012).
 10. Yelten A., Yilmaz S., Oktar F.N., "Sol – gel derived alumina – hydroxyapatite – tricalcium phosphate porous composite powders", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2659-2665, (2012).
 11. Abdi Bastami A., Farnoush H., Sadeghi A., Aghazadeh Mohandesi J., "Sol-gel derived nanohydroxyapatite film on friction stir processed Ti-6Al-4V substrate", *Surface Engineering*, Vol. 29, pp. 205-210, (2013).
 12. Farnoush H., Mohandesi J.A., Fatmehsari D.H., "Effect of particle size on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings: A kinetic study based on a statistical analysis", *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 10, pp. 87-96, (2013).
 13. Farnoush H., Aghazadeh Mohandesi J., Haghshenas Fatmehsari D., Moztarzadeh F., "Modification of electrophoretically deposited nano-hydroxyapatite coatings by wire brushing on Ti-6Al-4V substrates", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 4885-4893, (2012).
 14. Farnoush H., Aghazadeh Mohandesi J., Haghshenas Fatmehsari D., Moztarzadeh F., "A kinetic study on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite-titania nanocomposite based on a statistical approach", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 6753-6767, (2012).
 15. Farnoush H., Sadeghi A., Abdi Bastami A., Moztarzadeh F., Aghazadeh Mohandesi J., "An innovative fabrication of nano-HA coatings on Ti-CaP nanocomposite layer using a combination of friction stir processing and electrophoretic deposition", *Ceramics International*, Vol. 39, pp. 1477-1483, (2013).
 16. Gu C., Fu Q., Li H., Lu J., Zhang L., "Study on special morphology hydroxyapatite bioactive coating by electrochemical deposition", pp. 256-260, (2013).
 17. Li D.H., Lin J., Lin D.Y., Wang X.X., "Synthesis and characterization of silicon-substituted hydroxyapatite coating by electrochemical deposition on Ti substrate", *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 27, pp. 1027-1032, (2011).
 18. Li D.H., Lin J., Lin D.Y., Wang X.X., "Synthesized silicon-substituted hydroxyapatite coating on titanium substrate by electrochemical deposition", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 22, pp. 1205-1211, (2011).
 19. Lu X., Zhang B., Wang Y., Zhou X., Weng J., Qu S., Feng B., Watari F., Ding Y., Leng Y., "Nano-Ag-loaded hydroxyapatite coatings on titanium surfaces by electrochemical deposition", *Journal of the Royal Society Interface*, Vol. 8, pp. 529-539, (2011).

20. Wang Y., Lu X., Li D., Feng B., Qu S., Weng J., "Hydroxyapatite/chitosan composite coatings on titanium surfaces by pulsed electrochemical deposition", *Acta Polymerica Sinica*, Vol., pp. 1244-1252, (2011).
21. Antebi B., Cheng X., Harris J.N., Gower L.B., Chen X.D., Ling J., "Biomimetic collagen-hydroxyapatite composite fabricated via a novel perfusion-flow mineralization technique", *Tissue Engineering - Part C: Methods*, Vol. 19, pp. 487-496, (2013).
22. Cai Q., Feng Q., Liu H., Yang X., "Preparation of biomimetic hydroxyapatite by biomineralization and calcination using poly(L-lactide)/gelatin composite fibrous mat as template", *Materials Letters*, Vol. 91, pp. 275-278, (2013).
23. Ciobanu G., Ciobanu O., "Investigation on the effect of collagen and vitamins on biomimetic hydroxyapatite coating formation on titanium surfaces", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 33, pp. 1683-1688, (2013).
24. Deplaine H., Lebourg M., Ripalda P., Vidaurre A., Sanz-Ramos P., Mora G., Prösper F., Ochoa I., Doblaré M., Gómez Ribelles J.L., Izal-Azcárate I., Gallego Ferrer G., "Biomimetic hydroxyapatite coating on pore walls improves osteointegration of poly(L-lactic acid) scaffolds", *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, Vol. 101 B, pp. 173-186, (2013).
25. Peng F., Shaw M.T., Olson J.R., Wei M., "Influence of surface treatment and biomimetic hydroxyapatite coating on the mechanical properties of hydroxyapatite/poly(L-lactic acid) fibers", *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 27, pp. 641-649, (2013).
26. Wu M., Wang Q., Liu X., Liu H., "Biomimetic synthesis and characterization of carbon nanofiber/hydroxyapatite composite scaffolds", *Carbon*, Vol. 51, pp. 335-345, (2013).
27. Farnoush H., Muhaffel F., Cimenoglu H., "Fabrication and characterization of nano-HA-45S5 bioglass composite coatings on calcium-phosphate containing micro-arc oxidized CP-Ti substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 324, pp. 765-774, (2015).
28. Mohan L., Durgalakshmi D., Geetha M., Narayanan T.S.N.S., Asokamani R., "Electrophoretic deposition of nanocomposite (HAp + TiO₂) on titanium alloy for biomedical applications", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 3435-3443, (2012).
29. Sadat-shojai M., Khorasani M.-t., Dinpanah-khoshdargi E., Jamshidi A., "Acta Biomaterialia Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures", *Acta Biomaterialia*, (2013).
30. Trommer R.M., Santos L.A., Bergmann C.P., "Alternative technique for hydroxyapatite coatings", Vol. 201, pp. 9587-9593, (2007).
31. Yang Y., Kim K.-h., Ong J.L., "A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process — an alternative to plasma spraying", *Science*, Vol. 26, pp. 327-337, (2005).
32. Boccaccini A.R., Keim S., Ma R., Li Y., Zhitomirsky I., "Electrophoretic deposition of biomaterials", *Journal of the Royal Society, Interface / the Royal Society*, Vol. 7 Suppl 5, pp. S581-613, (2010).
33. Wei M., Ruys A.J., Swain M.V., Milthorpe B.K., Sorrell C.C., "Hydroxyapatite-coated metals:

- Interfacial reactions during sintering", Vol. 6, pp. 101-106, (2006).
34. Cannillo V., Lusvardi L., Sola A., "Production and characterization of plasma-sprayed TiO₂ – hydroxyapatite functionally graded coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 2161-2169, (2008).
 35. Zhou H., Lee J., "Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 2769-2781, (2011).
 36. Dorozhkin S.V., "Nanosized and nanocrystalline calcium orthophosphates", *Acta Biomaterialia*, Vol. 6, pp. 715-734, (2010).
 37. Akono A.T., Randall N.X., Ulm F.J., "Experimental determination of the fracture toughness via microscratch tests: Application to polymers, ceramics, and metals", *Journal of Materials Research*, Vol. 27, pp. 485-493, (2012).
 38. Barnes D., Johnson S., Snell R., Best S., "Using scratch testing to measure the adhesion strength of calcium phosphate coatings applied to poly (carbonate urethane) substrates", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Vol. 6, pp. 128-138, (2012).
 39. Farnoush H., Mohandesi J.A., Çimenoglu H., "Micro-scratch and corrosion behavior of functionally graded HA-TiO₂ nanostructured composite coatings fabricated by electrophoretic deposition", *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, Vol. 46, pp. 31-40, (2015).
 40. Forsgren J., Svahn F., Jarmar T., "Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, pp. 980-984, (2007).
 41. Akono A.T., Ulm F.J., "Fracture scaling relations for scratch tests of axisymmetric shape", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 60, pp. 379-390, (2012).
 42. Li H., Khor K.A., Cheang P., "Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings", Vol. 155, pp. 21-32, (2002).
 43. Li H., Khor K.A., Kumar R., Cheang P., "Characterization of hydroxyapatite/nano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 182, pp. 227-236, (2004).
 44. Leguillon D., "Influence of micro-voids on toughness of interfaces", *Damage and Failure of Interface*, pp. 113-120, (1997).
 45. Li H., Khor K.A., Cheang P., "Titanium dioxide reinforced hydroxyapatite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray", *Science*, Vol. 23, pp. 85-91, (2002).
 46. Saber-samandari S., Berndt C.C., Gross K.A., "Acta Biomaterialia Selection of the implant and coating materials for optimized performance by means of nanoindentation", *Acta Biomaterialia*, Vol. 7, pp. 874-881, (2011).