

تأثیر نانوذرات  $TiO_2$  بر مورفولوژی سطحی و خشک شدن پوشش کامپوزیتیHA-TiO<sub>2</sub> به روش الکتروفوریتیک 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 الکتروفوریتیک 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  $21.1 \pm 2.3$  MPa افزایش پیدا می‌کند که در مقایسه با پوشش هیدروکسیآپاتیت خالص ( $18.1 \pm 3.1$  MPa) بهبود یافته است.

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

## The Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Surface Morphology and Drying of HA-TiO<sub>2</sub> 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)

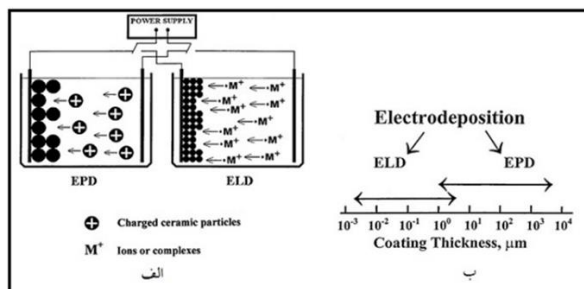
**Abstract**

Nowadays, HA attracts a lot of attention as a bio-ceramic coating on metallic implants due to 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-TiO<sub>2</sub> containing of 0, 5, 10 and 20 wt% TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> nanoparticles up to 10 wt% improves the drying behavior of coatings and the bonding strength of HA-10% TiO<sub>2</sub> coating increases up to  $21.1 \pm 2.3$  MPa in compared to that of HA coating ( $18.1 \pm 3.1$  MPa).

**Keywords:** Hydroxyapatite, TiO<sub>2</sub> 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 الکترود (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

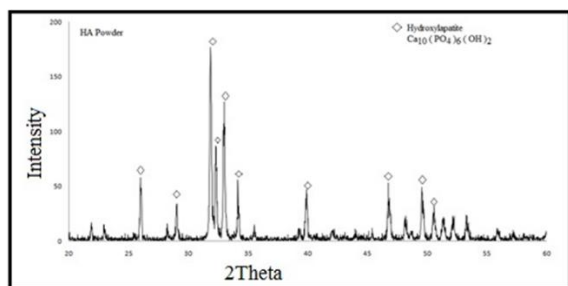
آلیاژهای NiTi در اواخر دهه ۷۰ به علت خاصیت حافظه-داری ویژه، سوپرالاستیسیته، مقاومت به شکست و خوردگی برای کاربردهای پزشکی معرفی شدند ولی توسعه کاربرد آنها در زمینه پزشکی به علت مشخص نبودن زیست‌فعالیت و زیست سازگارشان سالها طول کشید [۱]. دو فاکتور مهم در کاربردهای پزشکی آلیاژ NiTi، الف) کاهش آزاد سازی 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 زیست سازگاری عالی و زیست‌فعالیت 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 الکترولیت 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.

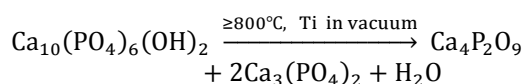
به منظور پوشش‌دهی، یک سل الکتروفوریتیک با فاصله‌ی مشخص ۱۰ میلی متر طراحی شد. هر دو الکترود آندی (گرافیتی) و کاتدی (زیر لایه NiTi) با سطح مقطع ۱ سانتی‌متر مربع در داخل سل الکتروفوریتیک حاوی الکترولیت n- بوتانول قرار گرفتند. قبل پوشش‌دهی زیر لایه‌های فلزی NiTi به ترتیب با استون، اتانول و آب یون-زدایی شده 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].

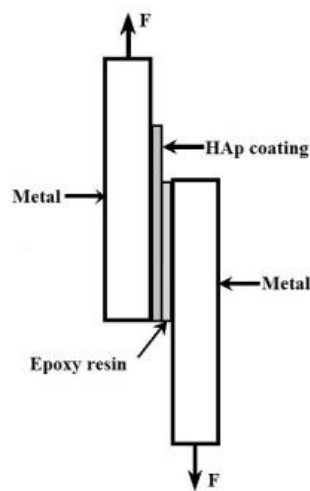
ساختار HA تا دمای  $1250^{\circ}C$  در هوا و تا  $1050^{\circ}C$  در خلا پایدار است. تجزیه HA در سیستم Ti-HA و  $TiO_2$  در HA در دمای کمتر از  $1000^{\circ}C$  اتفاق می‌افتد که کاملاً به حضور Ti و  $TiO_2$  بستگی دارد. Ti بر اساس واکنش زیر به عنوان کاتالیزتی برای تجزیه HA عمل می‌کند [۲۳]:



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  $1 \text{ mm/min}$  انجام شد.



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

### نتایج و بحث

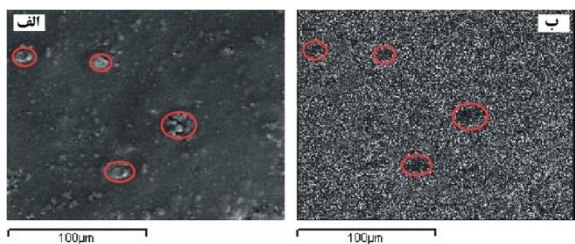
شکل ۴ تصویر میکروسکوپ نوری سطح پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های حاوی ۰، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی اکسید تیتانیم را بعد از خشک شدن در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت، نشان می‌دهد. همانگونه که ملاحظه می‌شود، سطح پوشش کامپوزیتی ۱۰ درصد وزنی  $TiO_2$ ، نسبتاً عاری از ترک و با یکنواختی بالا است (شکل ۴-ج)، در حالیکه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

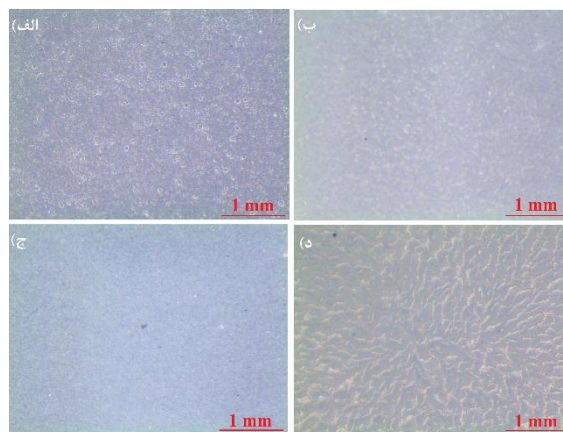
از تفرق اشعه ایکس (XRD) جهت شناسایی فازها و برای بررسی‌های ریزساختاری و مورفولوژیکی سطحی پوشش‌های کامپوزیتی پس از خشک شدن از میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی (SEM) مدل Cam Scan MV2200 ساخت شرکت Vega Tescan کشور چک استفاده شد. به منظور جلوگیری از باردار شدن سطح نمونه‌ها و به علت هدایت الکتریکی پایین پوشش‌ها، 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 اکسید تیتانیم، 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 نانو ذرات 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.



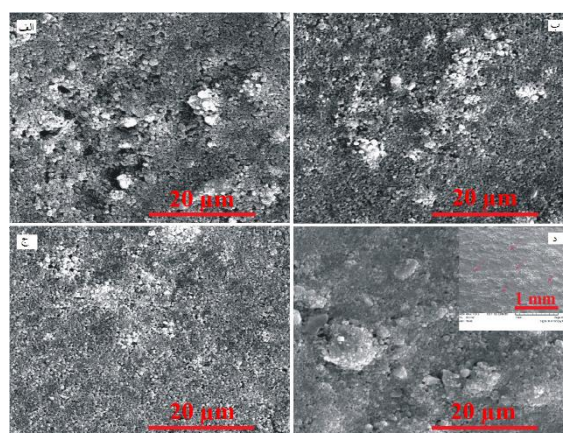
شکل ۶. الف) تصویر SEM و ب) توزیع عنصری فسفر را در سطح پوشش کامپوزیتی ۲۰ درصد وزنی نانو ذرات  $TiO_2$ .

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.

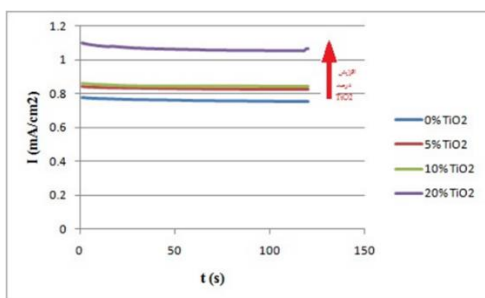


شکل ۵. تصاویر SEM سطح پوشش‌های ایجاد شده از سوسپانسیون‌های حاوی الف) ۰ درصد وزنی، ب) ۵ درصد وزنی، ج) ۱۰ درصد وزنی و د) ۲۰ درصد وزنی  $TiO_2$ ، بعد از خشک شدن.



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  $TiO_2$  آگومره 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.

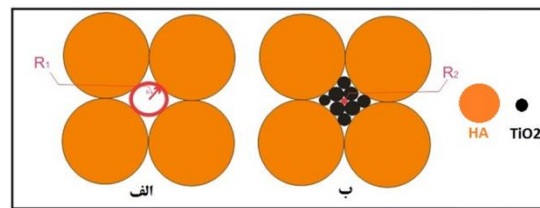


شکل ۸. نمودار تغییرات دانسیته جریان با گذر زمان در حین فرایند پوشش‌دهی.

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

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

بطوریکه  $\Lambda$  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



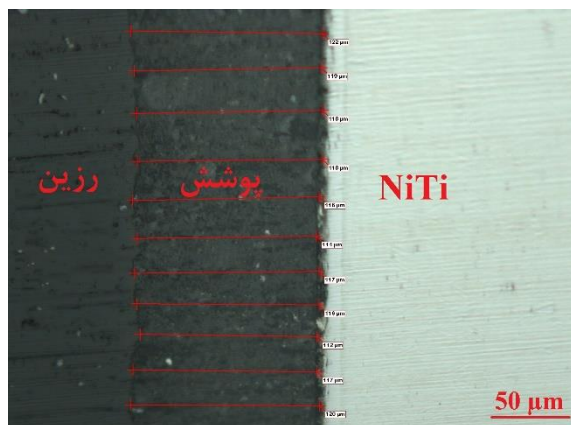
شکل ۷. طرحواره‌ای از کنار هم قرار گرفتن ذرات هیدروکسی آپاتیت (الف) بدون حضور نانو ذرات  $TiO_2$ ، (ب) با حضور نانو ذرات  $TiO_2$  در پوشش‌های ایجاد شده پس از خشک شدن.

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 ( $\Delta P_L$ )، ویسکوزیته مایع ( $\eta_L$ ) 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  $800^{\circ}C$  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 ( $\alpha_{TiO_2} = 10.2 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,  $\alpha_{NiTi} = 11 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) 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 + TiO<sub>2</sub>) on titanium alloy for biomedical applications*, *Ceramics International* 38 (2012) 3435–3443.
15. H. Farnoush, G. Aldıç, H. Çimenoglu, *Functionally graded HA–TiO<sub>2</sub> 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 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. 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  $\text{TiO}_2$  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.