

Effect of Graded Coating on the Nanoindentation Properties of HA/Ti Composite Coatings Synthesized by Mechanical Coating Technique on Ti-6Al-4V Substrate

Mahmood Jalali Bidakhavidi ¹, Hamid Omidvar ^{2*}, Ali Zamanian ³

¹ PhD student, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.

² Associate Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic), Tehran, Iran.

³ Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

*Corresponding Author's Email: omidvar@aut.ac.ir (H. Omidvar)

Paper History:

Received: 2023-08-22

Revised: 2023-09-05

Accepted: 2023-09-05

Keywords:

Mechanical Coating Technique (MCT),
Hydroxyapatite (HA),
Ti-6Al-4V Alloy,
Functionally Graded Coating (FGC),
Nanoindentation

Abstract: One of the new methods for determining the mechanical properties of thin layers and coatings is nanoindentation, which is of interest to a number of researchers. In this research, composite and graded coatings containing HA/Ti were deposited on Ti-6Al-4V substrate by mechanical coating technique and their cross-sectional structure was determined and compared using Scanning Electron Microscope (SEM). Their mechanical properties including elastic modulus and hardness were also studied through the nanoindentation method. The SEM results show that due to the presence of more hydroxyapatite particles on the top layer of the graded coating, its surface enjoys more smoothness and compactness and less porosity than the non-graded composite coating. According to the nanoindentation test results, the elastic modulus and hardness of the graded coating (modulus 36.6 ± 4.7 and hardness 0.94 GPa) is higher and more uniform than the composite coating (modulus 13.3 ± 8.5 and hardness 0.26 GPa). As illustrated in the SEM images of the cross-section of the coatings, this happens due to the greater porosity and roughness of the non-graded composite coating.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.412015.1288>

URL: https://www.jamt.ir/article_178646.html

1. INTRODUCTION

Due to their desirable properties, titanium alloys have been widely used as the bone substitutes. Efforts have been made to improve their surface properties by coating their surface with appropriate biocompatible materials such as hydroxyapatite (HA) and enhance their bonding with bone and the host tissue (McEntire, Bal, Rahaman, Chevalier, & Pezzotti, 2015). Additionally, the development and creation of Functionally Graded Coatings (FGCs) containing hydroxyapatite has received notable attention in recent years. In the graded coating, the gradual change of the composition or structure across the coating prevents rapid changes in the properties of the coating compared to the substrate (Kreller et al., 2021).

One of the methods for hydroxyapatite deposition is Mechanical Coating Technique (MCT), which is based on the mechanical alloying process that can be used to coat many types of materials on the metal substrates. In this method, balls, coating material (in the form of powder), and metal substrate are placed in a vibrating chamber, and the repeating impacts between the balls and surface of the substrate create a coating of powders on it. Upon optimizing the process variables such as frequency and amplitude of vibration, time, ball-to-powder-weight ratio, and size of balls inside the chamber, suitable coatings are expected to be obtained.

Since in the MCT process, the coating is formed at the ambient temperature, the problems caused by higher temperatures such as crystal phase alteration, coating dissolution, and reduced service life of the implants, coating brittleness, less crystallinity, and formation of cracks in the coatings become attenuated (Savrai & Morozova, 2021).

The elastic modulus of implants is one of their most important properties, and a large difference between the elastic modulus of an implant and the host bone in contact with it causes a phenomenon called stress shielding and reduces the service life of the implant. The nanoindentation test is one of the methods widely employed by researchers in recent years to measure the mechanical properties. This method is primarily used to measure the hardness and elastic modulus in materials, especially thin layers and coatings (Dey et al., 2009). Up to now, there has been no report on the application of nanoindentation method for measuring the mechanical properties of the MCT produced hydroxyapatite coatings. The main objective of this research is to measure and compare the elastic modulus and hardness of HA/Ti composite and graded coatings deposited by MCT.

Please cite this article as: Jalali Bidakhavidi, M., Omidvar, H. & Zamanian, A. (2024), Third Author Name, Effect of graded coating on the nanoindentation properties of HA/Ti composite coatings synthesized by mechanical coating technique on Ti-6Al-4V substrate, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 12, No. 4, 38-47. <https://doi.org/10.30501/jamt.2023.412015.1288>

2783-0829/© 2024 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>).



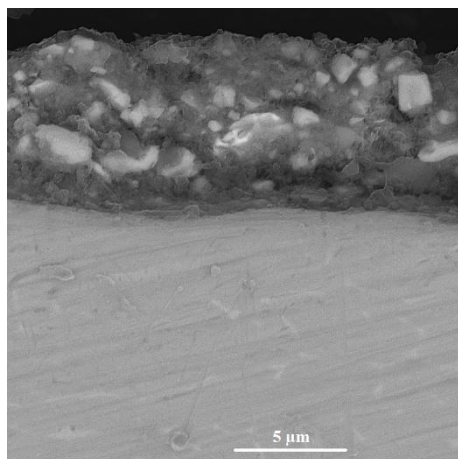


Figure 1. SEM image of cross-section of compoaite coating

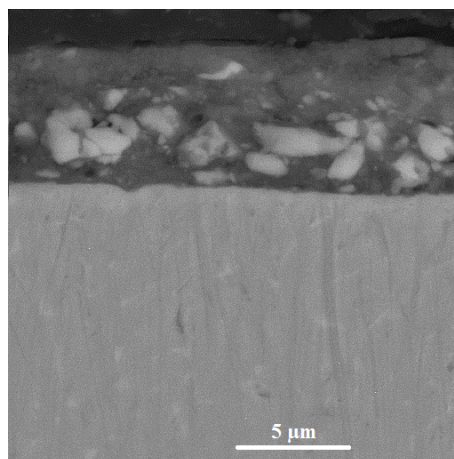


Figure 2. SEM image of cross-section of graded coating

2. MATERIALS AND METHODS

Circular sheets of Ti-6Al-4V alloy of 20 and 2 mm in diameter and thickness, respectively, were used as the substrate. The surface of these sheets was mechanically polished with 200, 400, and 600 sandpapers and washed with ethanol and distilled water before being coated. The coating materials include hydroxyapatite and titanium powders with an average particle size of 10-50 microns. The deposition equipment used in this research was designed and built by the authors, inspired by previous research projects ([Zadorozhnyy et al., 2015](#)). The microstructure of the cross-section and thickness of the coatings were examined using a Scanning Electron Microscope (SEM) model MIRA3 (TE-SCAN). The nanoindentation test was carried out to determine the hardness and elastic modulus of the coatings. Hysitron Inc. Triboscope nanohardness testing device equipped with Berkovich indenter along with Triboscope 3.5 PL software was used for this purpose.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The SEM image of the cross-section of the composite coating obtained from the 50% HA / 50% Ti powder mixture in Figure 1 shows a thickness of about 8 μm and suitable connection points at its interface with the substrate, which is mainly due to the presence of titanium particles. Figure 2 also illustrates the SEM image of the cross-section of the graded coating containing titanium and hydroxyapatite, which consists of two layers (the first and second layers are HA%25 / Ti%75 and HA%75 / Ti%25 powder mixtures, respectively). On the cross-sections, titanium particles (white color) with different sizes have a good dispersion and hydroxyapatite particles created favorable connections with them.

A comparison of Figures 2 and 3 shows that the top surface of the graded coating is much smoother with less roughness and more compression, while the composite coating has more porosity and roughness which is due to the presence of more titanium particles in its ingredients.

To measure the hardness and reduced elastic modulus (E_r) of the coatings, the nanoindentation test was done based on the ISO 14577 standard on two composite and graded coatings. The test was repeated five times on each sample. The values of the reduced elastic modulus in the composite coating had a very high dispersion

(13.3 ± 8.5 GPa), and its hardness was also quite low (0.26 GPa). However, the elastic modulus in the graded coating had a much lower dispersion (36.6 ± 4.7 GPa) with the hardness of approximately 0.94 GPa. These results can be justified based on the SEM images of the cross-sectional surfaces of the coatings. In Figure 1, the surface of the composite coating has less smoothness, more non-uniformity, and more porosity due to the powder composition and higher percentage of titanium particles. Due to the lower brittleness, titanium particles are less likely to crush during the deposition process, and their larger dimensions create more empty spaces in the coating. On the contrary, in the graded coating of Figure 2, the top layer is much smoother, denser, and less rough than that in the composite coating. More crushing of hydroxyapatite particles causes more compression and less porosity, especially on the coating surface. Therefore, more appropriate results have been obtained in the nanoindentation test. The large difference between the elastic modulus of titanium (100 GPa) and bone (10-30 GPa), which led to some problems in the application of implants, was taken into consideration, and the average size of the modulus of 36.6 GPa, which was quite close to the elastic modulus of bone, could provide mechanical compatibility between the coating and host tissue.

4. CONCLUSION

Composite and graded HA/Ti coatings were applied through mechanical coating technique on the Ti-6Al-4V substrate, and their mechanical properties were determined using nanoindentation method. SEM images of the cross-sectional surface of the coatings showed more roughness and porosity in the composite coating and yet, a smoother surface with less roughness and more compression in the graded coating. The results of the nanoindentation test indicated that the elastic modulus was 36.6 and 13.3 GPa, and the hardness was 0.94 and 0.26 GPa in the composite and graded coatings, respectively, due to the difference in the porosity, compactness, and roughness of these two coatings according to the SEM images of the cross sections of the above coatings.

REFERENCES

1. McEntire, B., Bal, B. S., Rahaman, M., Chevalier, J., & Pezzotti, G. (2015). Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4327-4369.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.034>
2. Kreller, T., Sahm, F., Bader, R., Boccaccini, A. R., Jonitz-Heincke, A., Detsch, R., "Biomimetic calcium phosphate coatings for bioactivation of titanium implant surfaces: Methodological approach and in vitro evaluation of biocompatibility", *Materials*, Vol. 14, (2021), 3516.
<https://doi.org/10.3390/ma14133516>
3. Kreller, T., Sahm, F., Bader, R., Boccaccini, A. R., Jonitz-Heincke, A., & Detsch, R. (2021). Biomimetic calcium phosphate coatings for bioactivation of titanium implant surfaces: Methodological approach and in vitro evaluation of biocompatibility. *Materials*, 14(13), 3516.
<https://doi.org/10.3390/ma14133516>
4. Savrai, R., & Morozova, A. (2021). A review of studies in the field of production of coatings on metals by means of mechanical alloying. *Surfaces and Interfaces*, 27, 101451.
<https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101451>
5. Dey, A., Mukhopadhyay, A. K., Gangadharan, S., Sinha, M. K., Basu, D., & Bandyopadhyay, N. (2009). Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating. *Ceramics International*, 35(6), 2295-2304.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.01.002>
6. Zadorozhnyy, V. Y., Kaevitser, E., Kopylov, A., Borisova, Y. V., Sudarchikov, V., Khasanova, R., . . . Kaloshkin, S. (2015). Synthesis of the hydroxyapatite coatings on the Ti substrates by mechanical alloying. *Surf. Coat Technol*, 281, 157-163.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.056>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تأثیر پوشش دهی مرتبه ای بر خواص نانوفروندگی پوشش های HA/Ti سنتز شده به

روش پوشش دهی مکانیکی بر روی زیر لایه آلیاژ Ti-6Al-4V

محمود جلالی بیدخویدی^۱، حمید امیدوار^{۲*}، علی زمانیان^۳

^۱ دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.

^۳ استاد، پژوهشگاه فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۵/۳۱

بازنگری: ۱۴۰۲/۰۶/۱۴

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۶/۱۴

کلیدواژه ها:

پوشش دهی مکانیکی،

هیدروکسی آپاتیت،

آلیاژ Ti-6Al-4V.

پوشش مرتبه ای،

نانوفروندگی

چکیده در این پژوهش پوشش های کامپوزیتی و مرتبه ای حاوی هیدروکسی آپاتیت و تیتانیم بر روی زیر لایه آلیاژ Ti-6Al-4V به روش پوشش دهی مکانیکی اعمال شدند و ساختار میکروسکوپی سطح مقطع آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و خواص مکانیکی آنها شامل مدول الاستیک و سختی با روش نانوفروندگی بررسی و مورد مقایسه قرار گرفتند. براساس مشاهدات انجام شده توسط SEM، سطح پوشش مرتبه ای به دست آمده، به دلیل حضور ذرات بیشتر هیدروکسی آپاتیت در لایه رویی آن نسبت به پوشش کامپوزیتی غیرمرتبه ای، دارای صافی و فشردگی بیشتر و تخلخل کمتری بود. همچنین نتایج آزمون نانوفروندگی، حاکی از آن بود که مدول الاستیک و سختی در پوشش مرتبه ای (مدول 4.7 ± 3.6 و سختی 0.94 گیگاپاسکال) بیشتر از پوشش کامپوزیتی (مدول 8.5 ± 1.3 و سختی 0.26 گیگاپاسکال) بوده و از یک نواختی قابل توجهی برخوردار است. علت این موضوع با توجه به تصاویر SEM از سطح مقطع پوشش ها، به تراکم بودن و تخلخل بیشتر و ناصافی سطح پوشش کامپوزیتی غیرمرتبه ای در مقایسه با سطح پوشش مرتبه ای مربوط می باشد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.412015.1288>

URL: https://www.jamt.ir/article_178646.html

۱- مقدمه

بالایی برخوردار است (Doudkanlouy Milan et al., 2022).

به دلیل تفاوت های ذاتی در خواص فیزیکی و مکانیکی سرامیک و فلز، پوشش دادن هیدروکسی آپاتیت بر روی زیر لایه فلزی اغلب با مشکلاتی همراه است و تلاش هایی صورت گرفته تا با ساخت پوشش های کامپوزیتی حاوی هیدروکسی آپاتیت و سایر مواد که خواص نزدیکی به زیر لایه دارند، این مشکلات کاهش یابند. با این کار، ضمن حفظ زیست سازگاری مطلوب کاشتنی به دلیل حضور هیدروکسی آپاتیت در ترکیب پوشش، امکان بهبود سایر خواص از قبیل چسبندگی و مقاومت به سایش وجود دارد. علاوه بر پوشش های کامپوزیتی، توسعه و ایجاد پوشش های مرتبه ای^۱ حاوی هیدروکسی آپاتیت نیز در سال های اخیر

آلیاژهای تیتانیم به دلیل چگالی پایین، رفتار خوردگی مناسب و خواص مکانیکی مطلوب، به عنوان جایگزین استخوان و بافت های آسیب دیده، کاربرد گسترده ای پیدا کرده اند و تلاش های زیادی صورت می گیرد تا با پوشش دادن آنها با مواد زیست سازگار مناسب، خواص سطحی بهبود یافته و همبندی و اتصال آنها با استخوان و بافت میزبان افزایش یابد. یکی از مناسب ترین مواد برای پوشش آلیاژهای تیتانیم، هیدروکسی آپاتیت است که ساختاری مشابه بخش معدنی استخوان دارد و از خاصیت هدایت استخوانی و زیست فعالی

^۱ Graded Coating

مکانیکی است که در سال‌های اخیر بسیار موردتوجه قرار گرفته است. اصلی‌ترین کاربرد این روش، یافتن مقدار سختی و مدول الاستیک مواد بویژه لایه‌های نازک و پوشش‌هاست. در این آزمون، نوک فرورونده در تماس با سطح پوشش یا ماده موردنظر قرار می‌گیرد و در اثر اعمال نیرو، در جسم فرو رفته و سپس به آرامی باربرداری می‌شود. بسته به ترکیب پوشش یا جنس ماده موردنظر، از فرورونده‌های مختلفی استفاده می‌شود که معروف‌ترین آنها فرورونده برکویچ^۳ (هرم سه‌وجهی با نیم‌زاویه ۶۵/۳ درجه) است. تجهیزات این روش همواره به دستگاه نرم‌افزاری مجهز است که اطلاعاتی از قبیل نمودار نیرو برحسب جابجایی، عدد سختی، مدول کاهش‌یافته و سفتی تماس را به دست می‌دهد (Dey et al., 2009; Saber-Samandari & Gross, 2009).

تاکنون گزارشی از به‌کارگیری روش نانوفرورندگی برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی پوشش حاوی هیدروکسی‌آپاتیت که به‌روش مکانیکی تولید شده باشد، ارائه نشده است. هدف از این پژوهش، اندازه‌گیری و مقایسه مدول الاستیک و سختی پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای HA/Ti اعمال‌شده به‌روش مکانیکی است.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه به‌کاررفته در پژوهش حاضر مطابق جدول (۱) است. ورقه‌های دایره‌ای شکل از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V گرید ۵ (ASTM) به قطر ۲۰ و ضخامت ۲ میلی‌متر به‌عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. سطح این ورقه‌ها قبل از پوشش‌دهی، با کاغذهای سنباده ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ پرداخت^۴ مکانیکی و سپس با اتانول و آب مقطر به‌طور کامل شستشو داده شدند. مواد پوشش‌دهی به‌کاررفته شامل پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیم با میانگین اندازه ذرات ۵۰-۱۰ میکرون بودند.

دستگاه پوشش‌دهی مورد استفاده در این پژوهش، با الهام از تحقیقات و مقالات قبلی، توسط نویسندگان این مقاله طراحی و ساخته شد و شکل (۱)، تصویر طرحواره آن را نشان می‌دهد.

(Hayashi et al., 2012; Romankov et al., 2009; Romankov)

موردتوجه محققین قرار گرفته است. در پوشش‌های غیرمرتبه‌ای به دلیل تفاوت بین ماده پوششی و زیرلایه، تغییرات سریع در خواص پوشش نسبت به زمینه، ممکن است باعث افت خواص مکانیکی و فیزیکی آن شود؛ ولی در پوشش مرتبه‌ای، تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی، تا حد زیادی این مشکل را مرتفع می‌کند (Kreller et al., 2021).

اغلب روش‌های مورد استفاده برای پوشش دادن ترکیبات هیدروکسی‌آپاتیت بر روی کاشتنی‌های فلزی (مانند پاشش پلاسما، پاشش حرارتی، الکتروفوریتیک^۱، سل-ژل و پوشش‌دهی با لیزر) در دمای بالا انجام می‌شود. این دماهای بالا باعث بروز معایب مختلفی از قبیل تغییر فاز بلورین مواد پوششی و زمینه فلزی، انحلال پوشش و کاهش عمر کاشتنی، تردی پوشش‌ها، بلورینگی کمتر و آمورف شدن، ایجاد ترک و تشکیل فازهای ناخواسته می‌شود (Barry et al., 2013, Ohtsu et al., 2014)؛ از این رو در سال‌های اخیر تلاش‌هایی انجام شده تا این پوشش‌ها در دمای پایین ایجاد شوند. یکی از این روش‌ها، پوشش‌دهی مکانیکی است که بر پایه فرایند آلیاژسازی مکانیکی بوده و برای پوشش دادن انواع مواد بر روی زیرلایه‌های فلزی قابل کاربرد است (Savrai & Morozova, 2021). در این روش، گلوله‌ها، ماده پوششی (به شکل پودر) و زیرلایه فلزی، درون یک محفظه در حال ارتعاش قرار گرفته و ضربات متناوب بین گلوله‌ها و سطح زیرلایه، باعث ایجاد پوششی از پودرها بر روی سطح زمینه می‌شود. با بهینه‌سازی متغیرهای فرایند از قبیل بسامد و دامنه ارتعاش، زمان، نسبت وزنی گلوله به پودر و اندازه گلوله‌های داخل محفظه، می‌توان پوشش‌های مناسبی به دست آورد (Savrai & Morozova, 2021, Zadorozhnyy et al., 2015).

مدول الاستیک کاشتنی‌ها یکی از خواص بسیار مهم آنهاست و اختلاف زیاد بین مدول الاستیک یک کاشتنی با بافت استخوان در تماس با آن، باعث بروز پدیده تحلیل تنشی^۲ و کاهش عمر کاشتنی می‌شود؛ از این رو، اندازه‌گیری خواص مکانیکی پوشش حاوی هیدروکسی‌آپاتیت اعمال‌شده بر روی کاشتنی از اهمیت زیادی برخوردار است (Dey et al., 2009). آزمون نانوفرورندگی، یکی از روش‌های اندازه‌گیری خواص

¹ Electrophoretic

² Stress Shielding

³ Berkovich

⁴ Polishing

استفاده شد. برای این منظور، دستگاه آزمایش نانوسختی سنجی (Hysitron Inc. Triboscope) مجهز به فرورونده برکویچ همراه با نرم افزار Triboscope 3.5 PL مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه استفاده شده در پژوهش

نام ماده	سازنده	مشخصات
پودر هیدروکسی آپاتیت	ایران، Apatech	فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ میانگین اندازه ذرات: ۵۰-۱۰ میکرون، خلوص ۹۷/۵ درصد
پودر تیتانیم	بلژیک، Umicore	میانگین اندازه ذرات: ۵۰-۱۰ میکرون، خلوص ۹۹ درصد
ورقه آلیاژ تیتانیم	ایتالیا، Loterios	ضخامت: ۲ میلی متر ترکیب شیمیایی (Wt%) Al: 5.8, V: 4.13, Fe: 0.05, O: 0.06, C: 0.009, H: 0.001; Ti: Remained

جدول ۲. مقادیر بهینه متغیرهای فرایند پوشش دهی مکانیکی

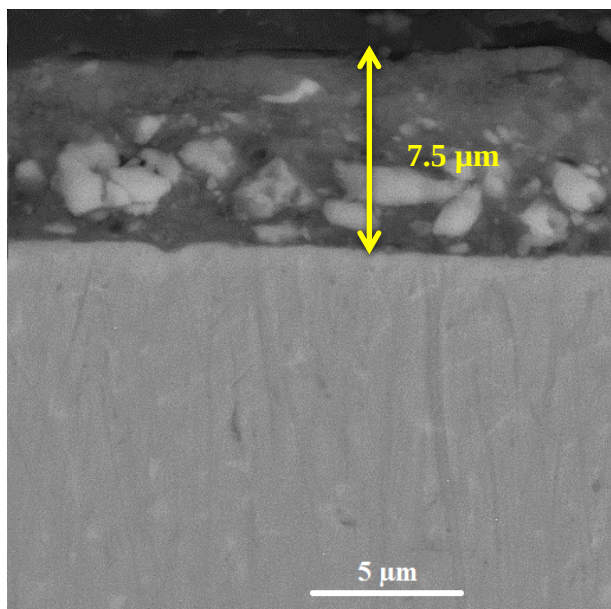
متغیرهای فرایند	پوشش کامپوزیتی	لایه ۱ پوشش مرتبه ای	لایه ۲ پوشش مرتبه ای
بسامد (هرتز)	۲۰	۲۰	۲۵
دامنه (میلی متر)	۳۰	۳۰	۲۵
قطر گلوله (میلی متر)	۷	۷	۵
نسبت وزنی گلوله به پودر	۷:۱	۷:۱	۵:۱
زمان (دقیقه)	۹۰	۴۵	۴۵

Komarov et al., 2009; Zadorozhnyy et al., 2015; Zadorozhnyy et al., 2017). برای تنظیم متغیرهای فرایند پوشش دهی، ضمن استفاده از نتایج پژوهش های قبلی، آزمونه ای اولیه ای انجام شد و مقادیر بهینه برای به دست آوردن پوشش های مناسب تعیین شد (جدول ۲). همان گونه که در این جدول مشاهده می شود، در تولید پوشش مرتبه ای دولایه، برخی از متغیرهای فرایند برای لایه دوم تغییر کردند. علت این موضوع باتوجه به سازوکار فرایند، قابل تشریح است. از آنجایی که گلوله های بزرگ تر، انرژی بیشتری را به ذرات پودر منتقل می کنند، در حین ایجاد لایه اول پوشش، چون زمینه سخت تر از مخلوط پودری است، فشار بیشتری برای وارد کردن پودرها به داخل سطح زیر لایه لازم است؛ بنابراین در این مرحله، گلوله های بزرگ تر با بسامد کمتر و دامنه بیشتر انتخاب می شوند تا ضربات گلوله ها با انرژی بیشتری به سطح برخورد کنند. حال اگر بخواهیم لایه دوم را با شرایطی مشابه لایه اول ایجاد کنیم، به خاطر انرژی زیاد گلوله ها ممکن است بخش هایی از لایه اول کنده شده و پوشش دلخواه حاصل نشود. در واقع در حین تشکیل لایه دوم که روی لایه اول نشاند می شود، نیروی کوبش کمتری مورد نیاز است؛ از این رو، گلوله های کوچک تر با تعداد ضربات بیشتر (بسامد بیشتر و دامنه کمتر) جهت رسیدن به یک پوشش مناسب انتخاب می شود. همچنین برای تعیین مقدار مناسب نسبت های HA/Ti در ترکیب پوشش ها، ضمن استفاده از نتایج پژوهش مشابه قبلی (Zadorozhnyy et al., 2015)، نسبت وزنی $50\text{Ti}/50\text{HA}$ برای پوشش کامپوزیتی انتخاب شد. برای پوشش مرتبه ای نیز باتوجه به این که باید درصد تیتانیم در لایه زیرین (برای اتصال بهتر با زمینه) و نیز درصد HA در لایه رویی (برای خواص سختی و زیستی مناسب تر) بیشتر باشد، نسبت های وزنی $70\text{Ti}/20\text{HA}$ و $20\text{Ti}/70\text{HA}$ به ترتیب برای لایه های اول و دوم پوشش انتخاب شدند.

جهت مطالعه سطح مقطع پوشش ها، ابتدا نمونه ها توسط وایرکات برش داده شده و پس از مانت کردن، پرداخت شدند. سپس ریزساختار سطح مقطع و ضخامت پوشش ها، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TE-SCAN مورد بررسی قرار گرفتند. از آزمون نانوفروروندگی برای تعیین سختی و مدول الاستیک پوشش ها

¹ Scanning electron microscopy

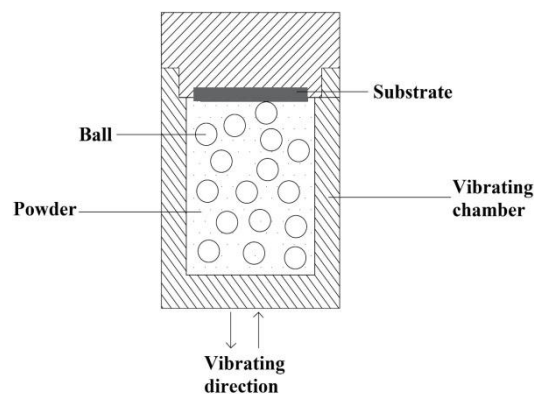
۷۵٪/Ti /۲۵٪/HA) است را نشان می‌دهد. در این شکل، اندازه نقاط سفیدرنگ ذرات تیتانیوم کمتر از ۱ تا حدود ۵ میکرون متغیر است. سطح مقطع این پوشش نشان می‌دهد که لایه‌های اول و دوم آن، که حاوی مقادیر متفاوتی از تیتانیوم هستند، به قدری در یکدیگر پیوسته و یکپارچه شده‌اند که فصل مشترک آنها به راحتی و بدون در نظر گرفتن شیب ناشی از اختلاف غلظت تیتانیوم بین دو لایه، قابل شناسایی نیست. یزدانی و همکارانش (Yazdani & Isfahani, 2018) که پوشش کامپوزیتی مرتبه‌ای $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ را به روش مکانیکی بر روی زیرلایه آلومینیم ایجاد کردند، تشکیل فصل مشترک با چنین ساختاری را گزارش نمودند. این فصل مشترک پیوسته را می‌توان یکی از ویژگی‌های پوشش‌های مرتبه‌ای تولیدشده به روش مکانیکی در نظر گرفت.



شکل ۳. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش مرتبه‌ای

مقایسه شکل‌های (۲) و (۳) نشان می‌دهد که سطح رویی پوشش مرتبه‌ای، صاف‌تر است و این پوشش دارای زبری کمتر و فشردگی بیشتری می‌باشد؛ درحالی‌که، پوشش کامپوزیتی از تخلخل و زبری بیشتری برخوردار است که علت آن وجود مقدار بیشتر ذرات تیتانیوم در مواد تشکیل‌دهنده آن است.

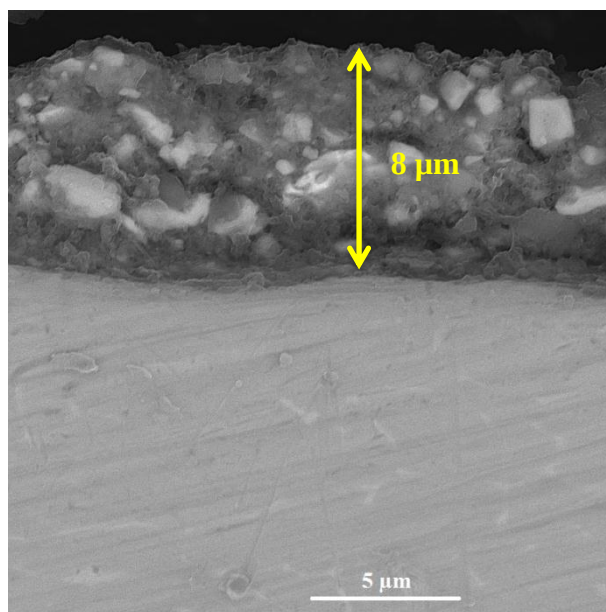
جهت اندازه‌گیری سختی و مدول الاستیک کاهشی (E_f) پوشش‌ها، آزمون نانوفروروندگی براساس استاندارد ایزو ۱۴۵۷۷ بر روی دو پوشش کامپوزیتی (از مخلوط ۵۰٪/Ti /۵۰٪/HA و مرتبه‌ای (لایه اول و دوم به ترتیب از مخلوط‌های پودری ۷۵٪/Ti /۲۵٪/HA و ۲۵٪/Ti /۷۵٪/HA) انجام شد. در این آزمون،



شکل ۱. تصویر طرحواره فرایند پوشش‌دهی

۳- نتایج و بحث

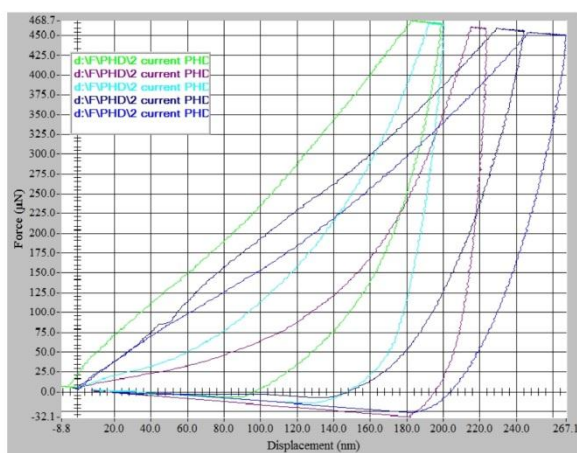
شکل (۲) تصویر SEM از سطح مقطع پوشش کامپوزیتی به دست آمده از مخلوط پودری ۵۰٪/Ti /۵۰٪/HA را نشان می‌دهد. مطابق تصویر، این پوشش ضخامتی در حدود ۸ میکرون دارد و نقاط اتصال مناسبی در فصل مشترک آن با زمینه دیده می‌شود که بیشتر به دلیل حضور ذرات تیتانیوم است. در این سطح مقطع، ذرات تیتانیوم با اندازه‌های مختلف (سفیدرنگ) از پراکندگی مناسبی برخوردارند و ذرات هیدروکسی‌آپاتیت نیز اتصالات مطلوبی را با آنها ایجاد کرده‌اند.



شکل ۲. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش کامپوزیتی

شکل (۳) تصویر SEM از سطح مقطع پوشش مرتبه‌ای حاوی تیتانیوم و هیدروکسی‌آپاتیت که شامل دولایه (لایه اول و دوم به ترتیب از مخلوط‌های پودری ۷۵٪/Ti /۲۵٪/HA و ۲۵٪/Ti /۷۵٪/HA) است را نشان می‌دهد.

زادوروژنی و همکاران (Zadorozhnyy et al., 2015) که هیدروکسی آپاتیت را بر روی زمینه تیتانیم خالص و به روش مکانیکی پوشش دادند، مدول الاستیک ۱۰۰ GPa را گزارش کردند که تنها در حدود ۱۰ درصد کمتر از مدول الاستیک تیتانیم زیرلایه است و با مدول الاستیک استخوان تفاوت زیادی دارد.



شکل ۴. نمودار نانوفروندگی پوشش کامپوزیتی

البته نتایج دیگری از مدول الاستیک پوشش های حاوی هیدروکسی آپاتیت که با سایر روش ها تولید شده اند نیز، گزارش شده است. به طور مثال گراس و همکارانش (Gross et al., 2010) خواص مکانیکی پوشش های هیدروکسی آپاتیت تولید شده به روش پاشش پلاسما را با این روش بررسی کردند و سختی را در محدوده ۳-۷ و مدول الاستیک را 48 ± 6 GPa به دست آوردند. در یک تحقیق دیگر، صابر سمندری و همکارانش (Saber-Samandari & Gross, 2009) به روش پاشش حرارتی، هیدروکسی آپاتیت را بر روی زیرلایه تیتانیم، پوشش داده و با تغییر اندازه ذرات پودر مورد استفاده و تنظیمات فرایند، سختی پوشش را در محدوده $3/5$ تا $4/5$ و مدول الاستیک را بین ۱۰۸ تا ۱۲۰ گیگاپاسکال گزارش کردند. همچنین قدمی و همکارانش (Ghadami et al., 2020) با روش نانوفروندگی، تأثیر جنس زیرلایه را بر خواص مکانیکی پوشش هیدروکسی آپاتیت ایجاد شده به روش HVOF^۱ مورد بررسی قرار دادند. آنها زیرلایه هایی از جنس تیتانیم خالص، آلیاژ Ti-6Al-4V، آلیاژ کبالت-کرم و فولاد زنگ نزن را با هیدروکسی آپاتیت

فرورنده برکویچ با اعمال نیرو برحسب میکرونیوتن مورد استفاده قرار گرفت. رایانه متصل به دستگاه نانوفرورنده، نیروی عمودی اعمال شده به پوشش و عمق نفوذ فرورنده را در هر لحظه ثبت کرد که نمودارهای آن در شکل های (۴) و (۵) نشان داده شده اند. آزمون نانوفروندگی بر روی هریک از نمونه ها ۵ بار تکرار شد و نتایج آن در جدول (۳) ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، مقادیر مدول الاستیک کاهشی در پوشش کامپوزیتی غیرمرتبه ای از پراکندگی بسیار بالایی برخوردار است ($13/3 \pm 8/5$ GPa). سختی این پوشش نیز بسیار کم ($0/26$ GPa) است؛ اما مدول الاستیک در پوشش مرتبه ای، پراکندگی بسیار کمتری داشته ($36/6 \pm 4/7$ GPa) و سختی آن نیز در حدود $0/94$ GPa به دست آمده است. این نتایج با در نظر گرفتن تصاویر SEM سطح مقطع های پوشش ها قابل توجیه است. در شکل ۲ (سطح مقطع پوشش کامپوزیتی حاصل از مخلوط پودری $50\%/Ti / 50\%/HA$) سطح پوشش از صافی کمتر و غیریکنواختی بیشتری برخوردار است و تخلخل بیشتری نیز در آن مشاهده می شود که به خاطر ترکیب پودری و درصد بیشتر ذرات تیتانیم در آن است. ذرات تیتانیم به دلیل سختی پایین تر، امکان خردایش کمتری در طی فرایند دارند و ابعاد بزرگ تر آنها باعث ایجاد فضاهای خالی بیشتری در پوشش می شود. بنابراین، در حین اندازه گیری نانو سختی، نوک فرورنده با فضاهایی با تراکم کم برخورد می کند و اعداد سختی و مدول الاستیک پایین به دست می آیند؛ اما در پوشش مرتبه ای، شکل ۳ (لایه اول و دوم به ترتیب از مخلوط های پودری $75\%/Ti / 25\%/HA$ و $25\%/Ti / 75\%/HA$)، لایه رویی پوشش بسیار صاف تر و با زبری کمتری می باشد. خردایش بیشتر ذرات هیدروکسی آپاتیت باعث فشردگی بیشتر و تخلخل کمتر به ویژه در سطح پوشش می شود. از این رو، در آزمون نانوفروندگی، نتایج مناسب تری به دست می آید. با توجه به اختلاف زیاد بین مدول الاستیک تیتانیم (۱۰۰) و استخوان ($30-10$ GPa) که منجر به مشکلات زیادی در کاربرد کاشتنی می شود، اندازه میانگین مدول $36/6$ GPa در پوشش مرتبه ای که بسیار نزدیک به مدول الاستیک استخوان است، می تواند سازگاری مکانیکی پوشش با بافت میزبان را افزایش دهد.

^۱ High Velocity Oxy-fuel

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای حاوی هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیم به‌روش پوشش‌دهی مکانیکی بر روی زیرلایه از جنس آلایژ Ti-6Al-4V اعمال و خواص مکانیکی آنها با روش نانوفروروندگی تعیین شد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش‌ها بیانگر زبری و تخلخل بیشتر در پوشش کامپوزیتی است؛ درحالی‌که در پوشش مرتبه‌ای، سطح صاف‌تر با زبری کمتر و فشردگی بیشتری مشاهده شد. نتایج آزمون نانوفروروندگی نیز مدول الاستیک ۳۶/۶ و ۱۳/۳ گیگاپاسکال و سختی ۰/۹۴ و ۰/۲۶ گیگاپاسکال را به‌ترتیب در پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای نشان داد که علت آن باتوجه‌به تصاویر سطح مقطع‌های پوشش‌های فوق، تفاوت در تخلخل، فشردگی و زبری این دو پوشش است.

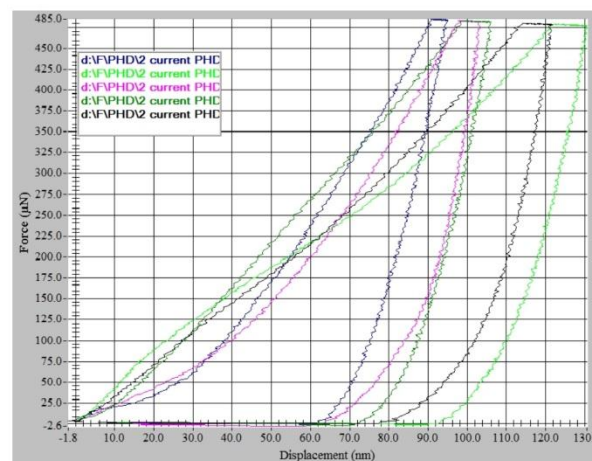
۵- سپاسگزاری

نگارندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از مسئولین آزمایشگاه نانوسختی‌سنجی دانشگاه علم و صنعت ایران جهت همکاری در انجام آزمون نانوفروروندگی قدردانی نمایند.

مراجع

- Barry, J. N., Twomey, B., Cowley, A., O'Neill, L., McNally, P. J., & Dowling, D. P. (2013). Evaluation and comparison of hydroxyapatite coatings deposited using both thermal and non-thermal techniques. *Surface and Coatings Technology*, 226, 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.039>
- Dey, A., Mukhopadhyay, A. K., Gangadharan, S., Sinha, M. K., Basu, D., & Bandyopadhyay, N. R. (2009). Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating. *Ceramics International*, 35(6), 2295-2304. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.01.002>
- Doudkanlouy Milan, B., Mohammadzadeh, H., Jafari, R., & Soltani, M. (2022). Investigation of the Coating Methods and Types of Coatings Containing Hydroxyapatite for Applications in Tissue Engineering. *Advanced Ceramics Progress*, 8(4), 32-41. <https://doi.org/10.30501/ACP.2022.365116.1108>
- Ghadami, F., Saber-Samandari, S., & Rouhi, G. (2020). *The Effects of Substrates' Materials on Hardness, Creep, and Residual Stress of the Hydroxyapatite Coating, Deposited by HVOF Method*. In 2020 27th National and 5th International Iranian Conference on Biomedical Engineering (ICBME) (pp: 154-158), Tehran, Iran, . IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICBME51989.2020.9319455>
- Gross, K. A., Saber-Samandari, S., & Heemann, K. S. (2010). Evaluation of commercial implants with nanoindentation defines future development needs for hydroxyapatite coatings. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and The Korean Society for Biomaterials*, 93(1), 1-8. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31537>

پوشش دادند و سختی را در محدوده ۲/۴ تا ۷/۱۱ و مدول الاستیک را بین ۳۴ تا ۷۱ GPa به‌دست آوردند. در این پژوهش، سختی و مدول الاستیک پوشش ایجادشده بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V را به‌ترتیب ۴/۲۵ و ۵۹ گیگاپاسکال گزارش کردند.



شکل ۵. نمودار نانوفروروندگی پوشش مرتبه‌ای

بنابراین، مقایسه خواص پوشش‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش با نتایج سایر محققین که بیشتر اوقات با روش‌های دمابالا به‌دست آمده‌اند، سختی و مدول الاستیک کمتری را نشان می‌دهد که علت آن نیز به روش پوشش‌دهی، تخلخل بیشتر و فشردگی کمتر آنها نسبت به روش‌های دمابالا و عدم انجام فرایند تف‌جوشی بر روی آنها مرتبط است.

جدول ۳. نتایج عددی آزمون نانوفروروندگی

شماره	پوشش کامپوزیتی		پوشش مرتبه‌ای	
	سختی (GPa)	مدول کاهش‌یافته (GPa)	سختی (GPa)	مدول کاهش‌یافته (GPa)
۱	۰/۲۳	۲۶/۳	۱/۲۳	۳۸
۲	۰/۳	۱۷/۴	۰/۶۹	۲۹/۷
۳	۰/۲۴	۶/۴	۱/۰۱	۴۲/۵
۴	۰/۱۸	۷/۳	۱/۰۰	۳۷/۳
۵	۰/۳۵	۸/۹	۰/۷۷	۳۵/۳
میانگین	۰/۲۶	۱۳/۳	۰/۹۴	۳۶/۶
انحراف‌معیار	۰/۰۶۶	۸/۵	۰/۲۱	۴/۷

6. Hayashi, N., Ueno, S., Komarov, S. V., Kasai, E., & Oki, T. (2012). Fabrication of hydroxyapatite coatings by the ball impact process. *Surface and Coatings Technology*, 206(19-20), 3949-3954. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.066>
7. Kreller, T., Sahm, F., Bader, R., Boccaccini, A. R., Jonitz-Heincke, A., & Detsch, R. (2021). Biomimetic calcium phosphate coatings for bioactivation of titanium implant surfaces: Methodological approach and in vitro evaluation of biocompatibility. *Materials*, 14(13), 3516. <https://doi.org/10.3390/ma14133516>
8. McEntire, B., Bal, B. S., Rahaman, M., Chevalier, J., & Pezzotti, G. (2015). Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(16), 4327-4369. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.034>
9. Ohtsu, N., Takahara, T., Hirano, M., & Arai, H. (2014). Effect of treatment temperature on the biocompatibility and mechanical strength of hydroxyapatite coating formed on titanium using calcium phosphate slurry. *Surface and Coatings Technology*, 239, 185-190. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.038>
10. Romankov, S., Kaloshkin, S. D., Hayasaka, Y., Sagdoldina, Z., Komarov, S. V., Hayashi, N., & Kasai, E. (2009). Structural evolution of the Ti-Al coatings produced by mechanical alloying technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 483(1-2), 386-388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.199>
11. Romankov, S., Komarov, S. V., Vdovichenko, E., Hayasaka, Y., Hayashi, N., Kaloshkin, S. D., & Kasai, E. (2009). Fabrication of TiN coatings using mechanical milling techniques. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(2), 492-497. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.10.005>
12. Saber-Samandari, S., & Gross, K. A. (2009). Nanoindentation reveals mechanical properties within thermally sprayed hydroxyapatite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 203(12), 1660-1664. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.12.025>
13. Savrai, R. A., & Morozova, A. N. (2021). A review of studies in the field of production of coatings on metals by means of mechanical alloying. *Surfaces and Interfaces*, 27, 101451. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101451>
14. Yazdani, A., & Isfahani, T. (2018). Hardness, wear resistance and bonding strength of nano structured functionally graded Ni-Al₂O₃ composite coatings fabricated by ball milling method. *Advanced Powder Technology*, 29(5), 1306-1316. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.02.025>
15. Zadorozhnyy, V. Y., Kaevitser, E., Kopylov, A. N., Borisova, Y. V., Sudarchikov, V. V., Khasenova, R. S., . . . & Kaloshkin, S. (2015). Synthesis of the hydroxyapatite coatings on the Ti substrates by mechanical alloying. *Surface and Coatings Technology*, 281, 157-163. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.056>
16. Zadorozhnyy, V. Y., Shahzad, A., Pavlov, M. D., Kozak, D. S., Chirkov, A. M., Zagrebin, D. S., . . . Kaloshkin, S. D. (2017). Synthesis of the Ni-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 707, 351-357. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.189>