



Original Research Article - Extended Abstract

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 candidate, 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 (Hamid Omidvar)

Paper History:

Received: 2023-08-21

Revised : 2023-09-05

Scientific Accepted: 2023-09-27

Keywords:

Mechanical Coating Technique (MCT)

Hydroxyapatite (HA)

Ti-6Al-4V Alloy

Functionally Graded Coating (FGC)

Nanoindentation

Abstract: Titanium alloys, notably Ti-6Al-4V, are widely used in biomedical and implant manufacturing. Further, many efforts are made to coat this alloy with hydroxyapatite as a biocompatible ceramic material, to obtain more favorable properties in terms of osteogenesis and greater integration of the implant with the host tissue. Moreover, the mechanical properties of the coating are very important and the closer it is to the properties of bone, the more desirable it will be. One of the new methods for determining the mechanical properties of thin layers and coatings is nanoindentation, which is of interest to 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 by scanning electron microscope (SEM). Their mechanical properties including elastic modulus and hardness were also studied by nanoindentation method. The results indicated that 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). According to the SEM images of the cross-section of the coatings, the reason is 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 bone substitutes. Efforts are being 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 [1]. Additionally, the development and creation of functionally graded coatings (FGCs) containing hydroxyapatite has received attention in recent years. In 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 [2].

One of the methods used to deposit hydroxyapatite is mechanical coating technique (MCT), which is based on the mechanical alloying process and could be used to coat many kinds of materials on 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 the surface of the substrate create a coating of powders on it. By optimizing process variables such as frequency and amplitude of vibration, time, ball to powder weight ratio and the size of balls inside the chamber, suitable coatings are expected to be obtained. Since in the MCT process, the coating is created at ambient temperature, the problems of high temperature such as change of crystal phase, dissolution of the coating and reduction of implant life, brittleness of the coating, less crystallinity and creation of cracks in the coatings are less [3].

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 the stress shielding phenomenon and reduces the life of implant. The nanoindentation test is one of the methods that have been welcomed by researchers in recent years for measuring mechanical properties. The main use of this method is to measure the hardness and elastic modulus in materials especially thin layers and coatings [4]. Up to now, there has been no report on the use of nanoindentation method for measuring the mechanical properties of the MCT produced hydroxyapatite coatings. The aim of this research is to measure and compare the elastic modulus and hardness of HA/Ti composite and graded coatings deposited by MCT.

2. MATERIALS AND METHODS

Circular sheets of Ti-6Al-4V alloy with a diameter of 20 and a thickness of 2 mm 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 included 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 researches [5]. The microstructure of the cross section and the thickness of the coatings were examined by a scanning electron microscope (SEM) model MIRA3 (TE-SCAN). The nanoindentation test was performed 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 shows 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 have also created favorable connections with them.

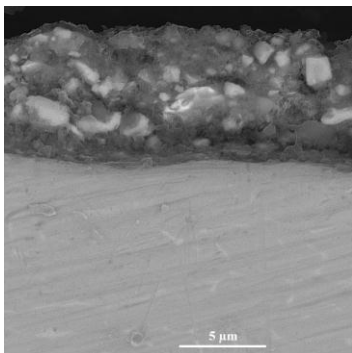


Figure 1. SEM image of cross-section of composite coating

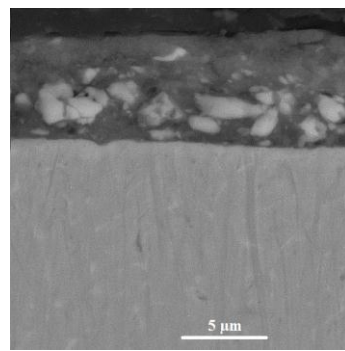


Figure 2. SEM image of cross-section of graded coating

Comparing Figures 2 and 3 shows that the top surface of the graded coating is much smoother and it has 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 performed based on the ISO 14577 standard on two composite and graded coatings. The test was repeated 5 times on each of the samples. The values of the reduced elastic modulus in the composite coating had a very high dispersion (13.3 ± 8.5 GPa). The hardness of this coating was also very low (0.26 GPa). But the elastic modulus in the graded coating had a much lower dispersion (36.6 ± 4.7 GPa) and the hardness was obtained around 0.94 GPa. These results can be justified by considering the SEM images of the cross-sectional surfaces of the coatings. In Figure 1, the surface of the composite coating has less smoothness and more non-uniformity, and more porosity is also observed in it, which is due to the powder composition and the higher percentage of titanium particles in it. Due to lower brittleness, titanium particles have less possibility of crushing during the deposition process, and their larger dimensions create more empty spaces in the coating. But in the graded coating of Figure 2, the top layer is much smoother, denser and less rough. 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. Considering the large difference between the elastic modulus of titanium (100 GPa) and bone (10-30 GPa), which leads to some problems in the application of implants, the average size of the modulus of 36.6 GPa, which is very close to the elastic modulus of bone, could provide mechanical compatibility between the coating and the host tissue.

4. CONCLUSION

Composite and graded HA/Ti coatings were applied by mechanical coating technique on Ti-6Al-4V substrate and their mechanical properties were determined by nanoindentation method. SEM images of the cross-sectional surface of the coatings showed more roughness and porosity in the composite coating, while in the graded coating, a smoother surface with less roughness and more compression was observed. 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, which is 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., "Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, (2015), 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. Savraï, R., Morozova, A., "A review of studies in the field of production of coatings on metals by means of mechanical alloying", *Surfaces and Interfaces*, Vol. 27, (2021), 101451. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101451>
4. Dey, A., Mukhopadhyay, A. K., Gangadharan, S., Sinha, M. K., Basu, D., Bandyopadhyay, N., "Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating", *Ceramics International*, Vol. 35, (2009), 2295-2304. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.01.002>
5. Zadorozhnyy, V. Y., Kaevitser, E., Kopylov, A., Borisova, Y. V., Sudarchikov, V., Khasenova, R., Gorshenkov, M., Zadorozhnyy, M. Y., Kaloshkin, S., "Synthesis of the hydroxyapatite coatings on the Ti substrates by mechanical alloying", *Surf. Coat Technol.*, Vol. 281, (2015), 157-163. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.056>



مقاله کامل پژوهشی

بررسی تاثیر پوشش دهی مرتبه‌ای بر خواص نانوفروندگی پوشش‌های HA/Ti سنتز شده به

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

محمود جلالی بیداخویدی^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، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۵/۳۱

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۶/۱۴

پذیرش علمی: ۱۴۰۲/۰۶/۱۴

کلیدواژه‌ها:

پوشش دهی مکانیکی،

هیدروکسی آپاتیت،

آلیاژ Ti-6Al-4V،

پوشش مرتبه‌ای،

نانوفروندگی،

چکیده آلیاژهای تیتانیوم و به‌ویژه Ti-6Al-4V کاربرد وسیعی در زیست پزشکی و ساخت کاشتنی‌ها دارند. همچنین تلاش‌های زیادی می‌شود تا با پوشش دادن این آلیاژ با هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک ماده زیست سازگار، خواص مطلوب‌تری از نظر استخوان زایی و یکپارچگی بیشتر کاشتنی با بافت زمینه حاصل شود. از سوی دیگر خواص مکانیکی پوشش به دست آمده نیز از اهمیت زیادی برخوردار بوده و هرچه به خواص استخوان نزدیک‌تر باشد، مطلوب‌تر خواهد بود. یکی از روش‌های نوین برای تعیین خواص مکانیکی لایه‌های نازک و پوشش‌ها نانوفروندگی است که مورد توجه محققین می‌باشد. در این پژوهش پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای حاوی HA/Ti بر روی زیرلایه آلیاژ Ti-6Al-4V به روش پوشش دهی مکانیکی اعمال شده و ساختار میکروسکوپی سطح مقطع آنها با میکروسکوپ الکترونی رومشی SEM و خواص مکانیکی آنها شامل مدول الاستیک و سختی با روش نانو فروندگی تعیین و مقایسه گردید. نتایج حاکی از آن بود که مدول الاستیک و سختی در پوشش مرتبه‌ای (مدول 4.7 ± 36.6 و سختی 0.94 گیگاپاسکال) بیشتر از پوشش کامپوزیتی (مدول 8.5 ± 13.3 و سختی 0.26 گیگاپاسکال) بوده و از یکنواختی بسیار بیشتری برخوردار است. علت این موضوع با توجه به تصاویر SEM سطح مقطع پوشش‌ها، به تخلخل بیشتر و ناصافی سطح پوشش کامپوزیتی غیرگردانی مربوط می‌باشد.

<https://doi.org/10.30501/jamt..2023.412015.1288>URL: https://www.jamt.ir/article_178646.html

۱- مقدمه

بالایی برخوردار است [۱، ۲]. به دلیل تفاوت‌های ذاتی در خواص فیزیکی و مکانیکی سرامیک و فلز، پوشش دادن هیدروکسی آپاتیت بر روی زیرلایه فلزی اغلب با مشکلاتی همراه است و تلاش‌هایی صورت گرفته تا با ساخت پوشش‌های کامپوزیتی حاوی هیدروکسی آپاتیت و سایر مواد که خواص نزدیکی به زیرلایه دارند، این مشکلات کاهش یابند. با این کار، ضمن حفظ زیست‌سازگاری 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 پوشش‌های کامپوزیتی، توسعه و ایجاد پوشش‌های مرتبه‌ای^۱

آلیاژهای تیتانیوم به دلیل چگالی پایین، رفتار خوردگی مناسب و خواص مکانیکی مطلوب، به‌عنوان جایگزین استخوان و بافت‌های آسیب‌دیده، کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند و تلاش‌های زیادی صورت می‌گیرد تا با پوشش دادن سطح آنها با مواد زیست‌سازگار مناسب، خواص سطحی بهبود یافته و هم‌بندی و اتصال آنها با استخوان و بافت میزبان افزایش یابد. یکی از مناسب‌ترین مواد برای پوشش آلیاژهای تیتانیوم، هیدروکسی آپاتیت است که ساختاری مشابه بخش معدنی استخوان داشته و از خاصیت هدایت استخوانی و زیست‌فعالی

¹ Graded coating

حاوی هیدروکسی‌آپاتیت نیز در سال‌های اخیر مورد توجه 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 گردد. ولی در پوشش مرتبه‌ای، تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی، تا حد زیادی این مشکل را مرتفع می‌کند [۳].

اغلب روش‌های مورد استفاده برای پوشش‌دادن ترکیبات هیدروکسی‌آپاتیت بر روی کاشتنی‌های فلزی (مانند پاشش پلاسما، پاشش حرارتی، الکتروفوریتیک، سل-ژل، پوشش‌دهی با لیزر) در دمای بالا انجام می‌شوند. این دماهای بالا باعث بروز معایب مختلفی از قبیل تغییر فاز کریستالی مواد پوششی و زمینه فلزی، انحلال پوشش و کاهش عمر کاشتنی، تردی پوشش‌ها، بلورینگی کمتر و آمورف شدن، ایجاد ترک و تشکیل فازهای ناخواسته می‌گردد [۴، ۵]. از این رو در سال‌های اخیر تلاش‌هایی صورت گرفته تا این پوشش‌ها در دمای پایین ایجاد شوند. یکی از این روش‌ها، پوشش‌دهی مکانیکی است که بر پایه فرایند آلیاژسازی مکانیکی بوده و برای پوشش‌دادن انواع مواد بر روی زیرلایه‌های فلزی قابل کاربرد می‌باشد [۶]. 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 فرکانس و دامنه ارتعاش، زمان، نسبت وزنی گلوله به پودر و اندازه گلوله‌های داخل محفظه، می‌توان پوشش‌های مناسبی به دست آورد [۶، ۷].

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^۱ و کاهش عمر کاشتنی می‌گردد. لذا اندازه‌گیری خواص مکانیکی پوشش حاوی هیدروکسی‌آپاتیت اعمال شده بر روی کاشتنی از اهمیت زیادی برخوردار است [۸]. آزمون نانوفروروندگی، یکی از روش‌های اندازه‌گیری خواص مکانیکی است که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. اصلی‌ترین کاربرد این روش، یافتن مقدار سختی و مدول الاستیک در مواد بویژه لایه‌های نازک و پوشش‌ها می‌باشد. در این آزمون نوک فرورونده

در تماس با سطح پوشش یا ماده موردنظر قرار گرفته 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 برکوویچ^۲ (هرم سه وجهی با نیم زاویه‌ی ۶۵/۳ درجه) است. معمولاً تجهیزات این روش به سیستم نرم‌افزاری مجهز است که اطلاعاتی از قبیل نمودار نیرو بر حسب جابجایی، عدد سختی، مدول کاهش یافته و سفتی تماس را به دست می‌دهد [۸، ۹].

تاکنون گزارشی از بکارگیری روش نانوفروروندگی برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی پوشش حاوی هیدروکسی‌آپاتیت که به روش مکانیکی تولید شده باشد، ارائه نگردیده است. هدف در این پژوهش، اندازه‌گیری و مقایسه مدول الاستیک و سختی پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای HA/Ti اعمال شده به روش مکانیکی می‌باشد.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه بکار رفته در پژوهش حاضر مطابق جدول ۱ می‌باشند. ورقه‌های دایره‌ای شکل از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V گرید ۵ (ASTM) به قطر ۲۰ و ضخامت ۲ میلیمتر به عنوان زیرلایه مورد استفاده قرار گرفتند. سطح این ورقه‌ها قبل از پوشش‌دهی با کاغذهای سنباده ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ پولیش مکانیکی و سپس با تانول و آب مقطر کاملاً شستشو داده شدند. مواد پوشش‌دهی مورد استفاده شامل پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیوم با میانگین اندازه ذرات ۱۰-۵۰ میکرون بودند.

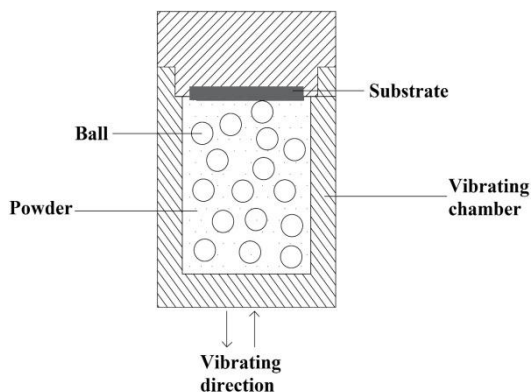
دستگاه پوشش‌دهی مورد استفاده در این پژوهش، با الهام گرفتن از تحقیقات و مقالات قبلی، توسط نویسندگان این مقاله طراحی و ساخته شد و تصویر شماتیک آن در شکل ۱ نشان داده شده است [۷، ۱۰-۱۳]. برای تنظیم متغیرهای فرایند پوشش‌دهی، ضمن استفاده از نتایج پژوهش‌های قبلی، آزمون‌های اولیه ای انجام شد و مقادیر بهینه برای به دست آوردن پوشش‌های مناسب تعیین گردید (جدول ۲). همان گونه که در این جدول مشاهده می‌شود، در تولید پوشش مرتبه‌ای دولایه، برخی از متغیرهای فرایند برای لایه دوم تغییر داده شدند. علت این موضوع باتوجه به مکانیزم فرایند قابل تشریح می‌باشد.

² Berkovich

¹ Stress shielding

جدول ۲. مقادیر بهینه متغیرهای فرایند پوشش دهی مکانیکی

متغیرهای فرایند	پوشش کامپوزیتی	لایه ۱ پوشش مرتبه ای	لایه ۲ پوشش مرتبه ای
فرکانس (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



شکل ۱. تصویر شماتیک فرایند پوشش دهی

۳- نتایج و بحث

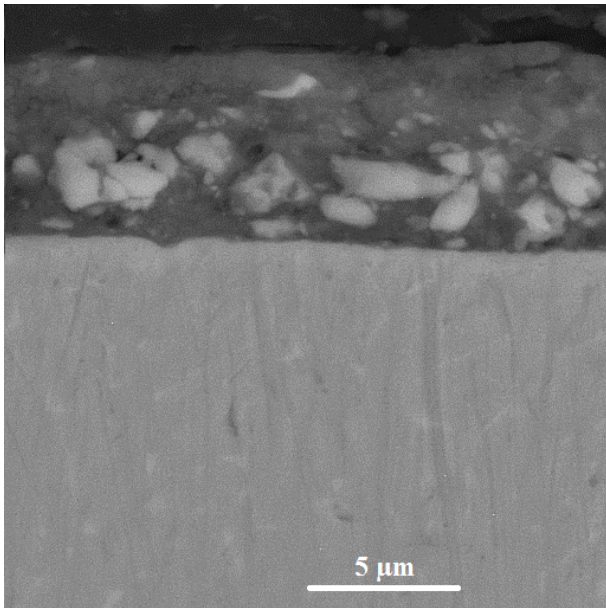
شکل ۲ تصویر SEM از سطح مقطع پوشش کامپوزیتی به دست آمده از مخلوط پودری HA / ۵۰٪ Ti / ۵۰٪ را نشان می دهد. مطابق تصویر، این پوشش ضخامتی در حدود ۸ میکرون داشته و نقاط اتصال مناسبی در فصل مشترک آن با زمینه دیده می شود که عمدتاً به دلیل حضور ذرات تیتانیوم می باشند. در این سطح مقطع، ذرات تیتانیوم (سفید رنگ) با اندازه های مختلف از پراکندگی مناسبی برخوردار بوده و ذرات هیدروکسی آپاتیت نیز اتصالات مطلوبی را با آنها ایجاد کرده اند.

از آنجایی که گلوله های بزرگتر 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 بزرگتر با فرکانس کمتر و دامنه بیشتر انتخاب می شوند تا ضربات گلوله ها با انرژی بیشتری به سطح برخورد کنند. حال اگر لایه دوم را هم بخواهیم 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 نشانده می شود، نیروی کوبش کمتری مورد نیاز است. لذا گلوله های کوچکتر با تعداد ضربات بیشتر (فرکانس بیشتر و دامنه کمتر) جهت رسیدن به یک پوشش مناسب انتخاب می شود.

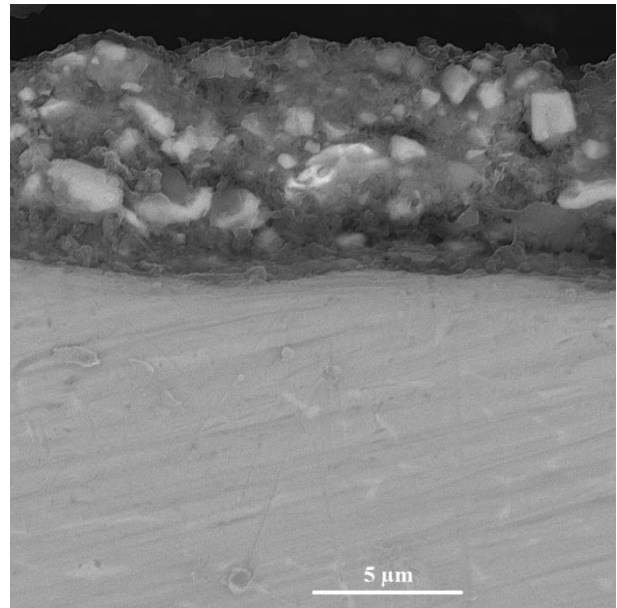
جهت مطالعه سطح مقطع پوشش ها، نمونه ها ابتدا توسط وایرکات برش داده شده و پس از مانیت کردن، پولیش شدند. سپس ریزساختار سطح مقطع و ضخامت پوشش ها، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TE-SCAN مورد بررسی قرار گرفت. از آزمون نانوفروروندگی برای تعیین سختی و مدول الاستیک پوشش ها استفاده شد. دستگاه آزمایش نانوسختی سنجی (Hysitron Inc. Triboscope) مجهز به فرورونده برکویچ همراه با نرم افزار Triboscope 3.5 PL برای این منظور مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه استفاده شده در پژوهش

نام ماده	سازنده	مشخصات
پودر هیدروکسی آپاتیت	Apatech, Iran	فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ میانگین اندازه ذرات: ۵۰-۱۰ میکرون
پودر تیتانیوم	Umicore, Belgium	میانگین اندازه ذرات: ۵۰-۱۰ میکرون
ورقه آلیاژ تیتانیوم	Loterios, Italy	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



شکل ۳. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش مرتبه‌ای



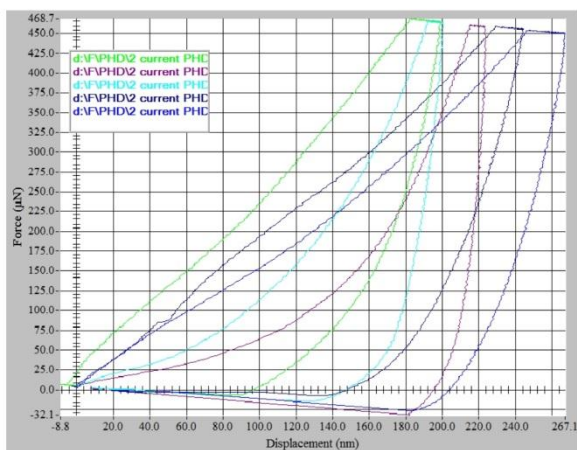
شکل ۲. تصویر SEM از سطح مقطع پوشش کامپوزیتی

مقایسه شکل‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که سطح رویی پوشش مرتبه‌ای صاف‌تر بوده 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 تشکیل دهنده آن می‌باشد.

جهت اندازه‌گیری سختی و مدول الاستیک کاهشی (E_r) پوشش‌ها، آزمون نانوفروروندگی بر اساس استاندارد ISO 14577 بر روی دو پوشش کامپوزیتی (از مخلوط $HA / 50\% / Ti$ و مرتبه‌ای (لایه اول و دوم به ترتیب از مخلوط‌های پودری $HA / 25\% / Ti / 75\%$ و $HA / 75\% / Ti / 25\%$) انجام شد. در این آزمون، فرورونده برکوپچ با اعمال نیرو برحسب میکرونیوتن مورد استفاده قرار گرفت. رایانه متصل به دستگاه نانو فرورونده، نیروی عمودی اعمال شده به پوشش و عمق نفوذ فرورونده را در هر لحظه ثبت می‌کند که در شکل‌های ۴ و ۵ نمودارهای مربوط نشان داده شده‌اند. آزمون نانوفروروندگی بر روی هریک از نمونه‌ها ۵ بار تکرار گردید و نتایج آن در جدول ۳ ارائه گردیده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقادیر مدول الاستیک کاهشی در پوشش کامپوزیتی غیرمرتبه‌ای از پراکندگی بسیار بالایی برخوردار است (13.3 ± 8.5 GPa). سختی این پوشش نیز بسیار کم (0.26 GPa) می‌باشد. اما مدول الاستیک در پوشش مرتبه‌ای، پراکندگی بسیار کمتری داشته (4.7 ± 36.6 GPa) و سختی نیز در حدود 0.94 GPa به دست آمده است. این نتایج با درنظر گرفتن تصاویر SEM سطوح

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 $HA / 25\% / Ti / 75\%$ و $HA / 75\% / Ti / 25\%$) است را نشان می‌دهد. در این شکل، نقاط سفید ذرات تیتانیوم هستند که اندازه آنها از 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 درنظر گرفتن شیب ناشی از اختلاف غلظت تیتانیوم بین دو لایه، قابل شناسایی نیست. یزدانی و همکارانش [۱۴] که پوشش کامپوزیتی مرتبه‌ای $Ni-Al_2O_3$ 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 ۴. نمودار نانوفروروندگی پوشش کامپوزیتی

الاستیک استخوان تفاوت زیادی دارد. البته نتایج دیگری از مدول الاستیک پوشش‌های حاوی هیدروکسی‌آپاتیت که با سایر روش‌ها تولید شده‌اند نیز گزارش شده است. به‌طور مثال گراس^۲ و همکارانش [۱۵] خواص مکانیکی پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت تولید شده به‌روش پاشش پلاسما را با این روش بررسی کرده و سختی را در محدوده ۳-۷ و مدول الاستیک را 48 ± 6 GPa گزارش کردند. در یک تحقیق دیگر، صابر سمندری و همکارانش [۹] به‌روش پاشش حرارتی، هیدروکسی‌آپاتیت 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 به‌دست آوردند. همچنین قدمی و همکارانش [۱۶] با روش نانو فروروندگی، تاثیر جنس زیرلایه را بر خواص مکانیکی پوشش هیدروکسی‌آپاتیت ایجاد شده به‌روش مورد بررسی قرار دادند. آنها زیرلایه‌هایی از جنس تیتانیم خالص، آلیاژ Ti-6Al-4V، آلیاژ کبالت-کرم و فولاد زنگ‌نزن را با هیدروکسی‌آپاتیت پوشش داده و سختی را در محدوده $2/4$ تا $7/11$ و مدول الاستیک را نیز بین 34 تا 71 به‌دست آوردند. در این پژوهش، سختی و مدول الاستیک پوشش ایجاد شده بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V به ترتیب $4/25$ و 59 گیگاپاسکال گزارش کردند.

مقاطع پوشش‌ها قابل توجه می‌باشد. در شکل ۲ (سطح مقطع پوشش کامپوزیتی حاصل از مخلوط پودری / 50% HA Ti%50) سطح پوشش از صافی کمتر و غیریکنواختی بیشتری برخوردار است و تخلخل بیشتری نیز در آن مشاهده می‌شود که به خاطر ترکیب پودری و درصد بیشتر ذرات تیتانیم در آن می‌باشد. ذرات تیتانیم به دلیل سختی پایین‌تر، امکان خردایش کمتری در طی فرایند داشته و ابعاد بزرگتر آنها باعث ایجاد فضاهای خالی بیشتری در پوشش می‌شود. بنابراین در حین اندازه‌گیری نانومحختی، نوک فرورونده با فضاهای با تراکم کم برخورد می‌کند و اعداد سختی و مدول الاستیک پایین به دست می‌آیند. اما در پوشش مرتبه‌ای شکل ۳ (لایه اول و دوم به ترتیب از مخلوط‌های پودری / 75% Ti%25 / HA و / 75% Ti%25)، لایه رویی پوشش بسیار صاف‌تر و با زبری کمتری می‌باشد. خردایش بیشتر ذرات هیدروکسی‌آپاتیت باعث فشردگی بیشتر و تخلخل کمتر بویژه در سطح پوشش می‌شود. لذا در آزمون نانوفروروندگی، نتایج مناسب‌تری به دست آمده است. با توجه به اختلاف زیاد بین مدول الاستیک تیتانیم (۱۰۰ GPa) و استخوان (۳۰-۱۰۰ GPa) که منجر به مشکلات زیادی در کاربرد کاشتنی می‌شود، اندازه میانگین مدول $36,6$ GPa در پوشش مرتبه‌ای که بسیار نزدیک به مدول الاستیک استخوان است، می‌تواند سازگاری مکانیکی بین پوشش و بافت میزبان را افزایش دهد.

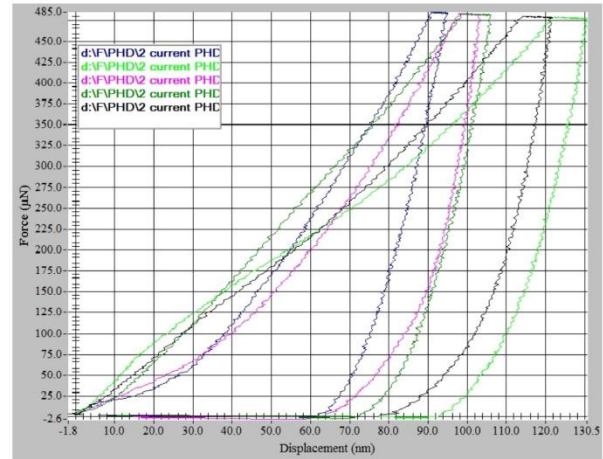
زادوروننی^۱ و همکاران [۷] که هیدروکسی‌آپاتیت را بر روی زمینه تیتانیم خالص و به‌روش مکانیکی پوشش دادند، مدول الاستیک 100 GPa را گزارش کردند که تنها در حدود ۱۰ درصد کمتر از مدول الاستیک تیتانیم زیرلایه می‌باشد و با مدول

³ High Velocity Oxy-fuel

¹ Zadorozhnyy

² Gross

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش‌ها بیانگر زبری و تخلخل بیشتر در پوشش کامپوزیتی می‌باشد درحالی‌که در پوشش مرتبه‌ای، سطح صاف‌تر با زبری کمتر و فشردگی بیشتری مشاهده گردید. نتایج آزمون نانوفوروروندگی نیز مدول الاستیک ۳۶,۶ و ۱۳,۳ و سختی ۰,۹۴ و ۰,۲۶ را به ترتیب در پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای نشان داد که علت آن با توجه به تصاویر سطوح مقاطع پوشش‌های فوق، تفاوت در تخلخل، فشردگی و زبری این دو پوشش می‌باشد.



شکل ۵. نمودار نانوفوروروندگی پوشش مرتبه‌ای

۵- سپاسگزاری

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

بنابراین مقایسه خواص پوشش‌های به دست آمده در این پژوهش با نتایج سایر محققین که عمدتاً با روش‌های دمابالا به دست 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 می‌باشد.

مراجع

- McEntire, B., Bal, B. S., Rahaman, M., Chevalier, J., Pezzotti, G., "Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, (2015), 4327-4369. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.07.034>
- Doudkanlouy Milan, B., Mohammadzadeh, H., Jafari, R., Soltani, M., "Investigation of the Coating Methods and Types of Coatings Containing Hydroxyapatite for Applications in Tissue Engineering", *Advanced Ceramics Progress*, Vol. 8, (2022), 32-41. https://www.acerp.ir/article_161855.html
- Kreller, T., Sahn, 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>
- Ohtsu, N., Takahara, T., Hirano, M., Arai, H., "Effect of treatment temperature on the biocompatibility and mechanical strength of hydroxyapatite coating formed on titanium using calcium phosphate slurry", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 239, (2014), 185-190. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.038>
- Barry, J. N., Twomey, B., Cowley, A., O'Neill, L., McNally, P. J., Dowling, D. P., "Evaluation and comparison of hydroxyapatite coatings deposited using both thermal and non-thermal techniques", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 226, (2013), 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.039>
- Savrai, R., Morozova, A., "A review of studies in the field of production of coatings on metals by means of mechanical alloying", *Surfaces and Interfaces*, Vol. 27, (2021), 101451. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.101451>
- Zadorozhnyy, V. Y., Kaevitser, E., Kopylov, A., Borisova, Y. V., Sudarchikov, V., Khasenova, R., Gorshenkov, M., Zadorozhnyy, M. Y., Kaloshkin, S., "Synthesis of the hydroxyapatite coatings on the Ti substrates by mechanical alloying", *Surf. Coat Technol.* Vol. 281, (2015), 157-163. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.09.056>
- Dey, A., Mukhopadhyay, A. K., Gangadharan, S., Sinha, M. K., Basu, D., Bandyopadhyay, N., "Nanoindentation study of microplasma sprayed hydroxyapatite coating", *Ceramics International*, Vol. 35, (2009), 2295-2304. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.01.002>
- Saber-Samandari, S., Gross, K. A., "Nanoindentation reveals mechanical properties within thermally sprayed hydroxyapatite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 203, (2009), 1660-1664. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.12.025>
- Hayashi, N., Ueno, S., Komarov, S. V., Kasai, E., Oki, T., "Fabrication of hydroxyapatite coatings by the ball impact process",

جدول ۳. نتایج عددی آزمون نانوفوروروندگی

شماره	پوشش کامپوزیتی		پوشش مرتبه‌ای	
	سختی (GPa)	مدول کاهش یافته (GPa)	سختی (GPa)	مدول کاهش یافته (GPa)
۱	۰,۲۳	۲۶,۳	۱,۲۳	۳۸,۰
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
انحراف معیار	۰,۰۶۶	۸,۵	۰,۲۱	۴,۷

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش‌های کامپوزیتی و مرتبه‌ای حاوی هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیوم به روش پوشش‌دهی مکانیکی بر روی زیرلایه از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V اعمال گردید و خواص مکانیکی آنها با روش نانوفوروروندگی تعیین گردید. بررسی

Surf. Coat Technol., Vol. 206, (2012), 3949-3954.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.066>

11. Romankov, S., Kaloshkin, S., Hayasaka, Y., Sagdoldina, Z., Komarov, S., Hayashi, N., Kasai, E., "Structural evolution of the Ti-Al coatings produced by mechanical alloying technique", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 483, (2009), 386-388.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.199>

12. Zadorozhnyy, V. Y., Shahzad, A., Pavlov, M., Kozak, D., Chirkov, A., Zagrebin, D., Khasenova, R., Komarov, S., Kaloshkin, S., "Synthesis of the Ni-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 707, (2017), 351-357.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.189>

13. Romankov, S., Komarov, S. V., Vdovichenko, E., Hayasaka, Y., Hayashi, N., Kaloshkin, S., Kasai, E., "Fabrication of TiN coatings using mechanical milling techniques", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 27, (2009), 492-497.

<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.10.005>

14. Yazdani, A., Isfahani, T., "Hardness, wear resistance and bonding strength of nano structured functionally graded Ni-Al₂O₃ composite coatings fabricated by ball milling method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, (2018), 1306-1316.

15. Gross, K. A., Saber-Samandari, S., Heemann, K. S., "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*, Vol. 93, (2010), 1-8. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31537>

16. Ghadami, E., Saber-Samandari, S., Rouhi, G., "The Effects of Substrates' Materials on Hardness, Creep, and Residual Stress of the Hydroxyapatite Coating, Deposited by HVOF Method", 2020 27th National and 5th International Iranian Conference on Biomedical Engineering (ICBME), 2020, IEEE,

Accepted Manuscript