ساخت و مشخصه یابی پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت/ زیرکونیا با درصدهای متفاوت از پایدارکننده ایتریا

سحر صالحی*، محمدحسین فتحی** و کیوان رئیسی*** گروه بیومواد، دانشکدهٔ مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۵/۳– دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۱/۱۱)



* - دانشجوي دکتري

*** – دانشيار

استقلال، سال ۲۹، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۸۹ (مواد پیشرفته در مهندسی)

** – استاد

Fabrication and characterization of nanostructured hydroxyapatite (HA)/ yttria stabilized zirconia (YSZ) composite coatings with various *contents* of yttria

S. Salehi, M. H. Fathi and K. Raeissi

Biomaterials Group, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract: The addition of ZrO_2 particles to the HA coating has received considerable attention because ZrO_2 particles increase the bonding strength between HA coating and substrate. In this study, nanostructured hydroxyapatite (HA)/yttria stabilized zirconia (YSZ) coatings were prepared by a sol-gel method. It was found that at 950°C, the dominant phases were HA and tetragonal (t)-zirconia in 3YSZ, cubic (c)-zirconia in 8 YSZ and t-c-Zirconia in 5YSZ phases with the small amounts of β -tricalcium phosphate (β -TCP) and CaZrO₃. The crystallite size of the coating was about ~20-30 nm for tetragonal and cubic zirconia grain size and 40-80 nm for hydroxyapatite grain size. Crack-free and homogeneous HA/YSZ composite coatings were obtained with no observable defects. In vitro evaluation in 0.9% NaCl showed that Ca²⁺ dissolution rate of composite coatings was lower than that of pure HA coatings. The decrease in electrochemical performance of these coated samples in comparison with the uncoated type 316L St.St could be associated with chloride ion and water penetration into the coating, transport of ions through the coating, and the subsequent electrochemical reactions at the coating–metal interface.

Keywords: Hydroxyapatite, Zirconia, Sol-Gel, Nanocomposite, Yttria, Nano particles.

از جمله روشهای یوشش دهی کاشتنیهای فلزی در سالهای اخير ياشـش يلاسـمايي، سـل-ژل، الكتروفورتيـك و امثـال آن هستند. روش سل-ژل با کنترل ساختار يوشش در ابعاد اتمي، ساختار همگن با چسبندگی مناسب بین پوشش و زیرلایه فراهم می کند، ضمن آنکه واکنش پذیری بالای مواد سبب کاهش دمای بلوری شدن شده و پوشش مورد نظر نیز با ضخامتهای کم و بر سطح انواع زیرلایهها قابل تـأمین اسـت. پوشـشهای کـامپوزیتی تهیه شده به روش سل-ژل یکنواختی مناسبی داشته و می توانـد در ابعاد نانوساختار باشد. مزیت ساختارهای نانومتری در این پوششها افزایش چسبندگی سلولهای استخوانساز و کاهش احتمال مرگ سلولی است. واکنش پذیری بالای این سطوح افزایش معدنی شدن آپاتیت را در سطح آنها به همـراه داشـته و سبب تثبيت سريعتر كاشتنى در محيط بدن خواهد شد [٣]. ساخت پوشش بیوسرامیکی کامپوزیتی حاوی اجزای نانومتری می تواند زیستسازگاری و زیستفعالی مطلوب، کنترل نرخ اضمحلال پوشش و بهینه ساختن خواص مکانیکی را موجب شود. در پژوهش حاضر تولید پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی آیاتیت/ زیرکونیای پایدار شده با مقادیر متفاوت ایتریا بر روی زیرلایهای از جنس فولاد زنگنزن ۳۱۶ ال به

۱– مقدمه

هيدروكسي آپاتيت (HA,Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) بيوسراميک زیستفعال با قابلیت ترویج رشد استخوان است و از آن برای ساخت تکهای کاشتنی یا یوشش دهم استفاده می شود. هيدروكسي آياتيت همانند ساير بيوسراميكها به دليل داشتن خواص مکانیکی ضعیف ذاتی مانند چقرمگی شکست پایین و تردی، اغلب به صورت پوشش بر روی سطح کاشتنیهای فلزی کاربرد دارد. در این حالت با اعمال این پوششها مشکل زیستسازگاری ضعیف کاشتنیهای فلزی نیز تا حدی رفع می شود. یوشش هیدروکسی آیاتیت چسبندگی ضعیفی با زیرلایه داشته و نرخ اضمحلال آن هم هنگام قرارگرفتن در بدن زیاد خواهد بود [1]. برای غلبه بر این مشکل می توان از پوششهای كاميوزيتي استفاده كرد. هيدروكسي آياتيت تقويت شده با زیرکونیا به دلیل چقرمگی شکست بالا و خواص مکانیکی فوق العاده، مورد توجه قرار گرفته است. زيركونيا با ساختار آلوتروپی تتراگونال یا مکعبی که با افزودن ایتریا به آن در دمای اتاق پایدار می شود، بالاترین میزان استحکام و چقرمگی را دارا خواهد بود و سبب خواهد شد تا چسبندگی پوشش به زیرلایـه نيز به نحو قابل توجهي افزايش يابد [٢].

روش سل-ژل اعمال شد و تغییرات ساختاری بر حـسب تغییـر مقادیر پایدارکننده ایتریا مورد مطالعه قرار گرفت.

۲– مواد و روش تحقیق

ابتدا تری اتیل فسفیت (C2H5O)3P) در اتانول و آب حل شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت هم خوردن هیدرولیز شد. برای دستیابی به نـسبت اسـتوکیومتری Ca/P = ۱٬۶۷، نیتـرات کلـسیم چهار آبه (Ca(NO₃)₂.4H₂O) در اتانول حل شد و سپس به سل فسفیت هیدرولیز شده افزوده شد و ۲۴ ساعت هم خورد. پس از آن پیشساز زیرکونیوم، کمپلکس زیرکونیـوم ایزوپروپکـساید (Zr(OC₃H₇)₄OC₃H₈) در الکل ۲- پروپانول حل شد. ایتریم استات و اسید استیک غلیظ نیےز بے عنوان عوامل پایدارکنندہ استفاده شد. پیش ساز ایتریم با حل شدن ایتریم استات ((III) (CH₃CO₂)₃Y.XH₂O)) در الکل ۲- پروپانول آماده شد و مقدار آن به گونهای که در محصول نهایی زیرکونیا با مقادیر صفر، سه، پنج و هشت درصد مولی ایتریا پایدار شده باشد، به سل زيركونيا افزوده شد. محلول حاصل تحت همخوردن شـديد بـه مدت ۲۴ ساعت يكنواخت شد. نهايتا سل هيدروكسي آپاتيت به سل زیرکونیا به نحوی که میزان تقویتکننده ۳۰ درصد وزنی باشد، افزوده شد. پس از یک ساعت همخوردن، ۵ درصد حجمی محلول فرم آمید HCONH₂ به سل کامپوزیت افزوده شد و ۲۴ ساعت تحت همخوردن قرار گرفت. زیرلایههای ۳۱۶ ال (ابعاد ۱×۲۰×۱۰میلی متر) پس از آماده سازی توسط سـنباده زنے و پولیش، با استون، اتانول و آب مقطر در حمام التراسونیک به مدت یک ساعت چربیزدایی شدند و کاملاً تمیز شده و سپس خشک شدند و در نهایت در سل آماده شده به وسیله فرایند پوشش دهی غوطهوری پوشش داده شدند. سرعت پوشش دهی ۵۰ میلی متر بر دقیقه بود. نمونهها در ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شده و سپس در کوره قابل برنامـه-ریزی با نرخ ۲ درجه بر دقیقه و اتمسفر هوا در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد به مدت یک ساعت کلسینه و تا دمای محیط در کوره سرد شدند. از تکنیک تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD)

در محـدوده زاویـهای ۸۰ × ۲θ × ۲۰ و گام ۲۰٬۰ بـه منظـور بررسی ترکیب فـازی و میـزان بلـورینگی پوشـش کـامپوزیتی کلسینه شده و تعیین اندازه دانهها اسـتفاده شـد. انـدازه دانـه بـا استفاده از رابطه شرر، رابطه (۱)، [۴] و بلورینگی هیدروکـسی-آپاتیت با استفاده از رابطه (۲)، [۵] محاسبه شد. (۱) (1) (

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30) برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی سطح پوشش بهکار رفت و ضحن ارزیابی ویژگیهای سطح و یکنواختی پوشش، میکروآنالیز عنصری آن نیز به کمک تکنیک تحلیل تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) تعیین شد. ضخامت پوششهای تهیه شده توسط دستگاه ضخامت سنج ,DP40 (Dual Scope MP40) شده توسط دستگاه ضخامت سنج ,ich edo و خواص (Dual Scope MP40, نررسی نرخ اضمحلال و خواص سازگاری زیستی پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-سازگاری زیستی پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت تک-فاز، با غوطه وری پوششها در محلول سرم فیزیولوژی (۹، فاز، با غوطه وری پوششها در محلول سرم فیزیولوژی (۹، میزان رهایش یون کلسیم از پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-زیرکونیا به کمک تکنیک طیفسنجی جذب اتمی (AAS) اندازه گیری شد.

ب منظ ور اجرای آزمون الکتروش یمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، نمونههای پوشش داده شده و بدون پوشش فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال با سیم روکش دار اتصال داده شد. اطراف هر نمونه به گونهای با عایق پوشانده شد که فقط سطح پوشش داده شده آن آزاد باشد، هر نمونه در الکترولیت نمک نرمال یا

> استقلال، سال ۲۹، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۸۹ (مواد پیشرفته در مهندسی) www.SID.ir



شکل ۱– الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت– زیرکونیا با درصدهای متفاوت پایدارکننده ایتریا و کلسینه شده در ۹۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت.

آزمونها ۱ میلیولت بر ثانیه بود.

۳– نتایج و بحث ۳–۱– ارزیابی ساختاری (فازی)

بررسی ساختار فازی پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت – زیرکونیا کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد، شکل (۱) نشان می دهد که زیرکونیا بدون افزودن ایتریا در ساختار هیدروکسی آپاتیت با ساختار مکعبی ظاهر شده است. زیرکونیای خالص در دمای اتاق با ساختار مونوکلینیک پایدار است اما در نمونه صفر درصد مولی ایتریا، زیرکونیا از فاز مونوکلینیک به فاز مکعبی تبدیل و هیدروکسی آپاتیت به طور جزیی تجزیه شده است. واکنش تجزیه هیدروکسی آپاتیت به

 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 + CaO + H_2O$ (۳) در مجاورت فاز تقویت کننده زیر کونیا، CaO حاصل از تجزیـه درون شـبکه زیرکونیـا حـل مـیشـود و مطـابق دیـاگرام فـاز

سرم فیزیولوژی (۹/۰ درصد کلرید سدیم) در دمای ۱±۳۷ درجه سانتی گراد قرار گرفت تا با آن به شـرایط پایـا برسـد. سـطح هـر نمونه (سطح در تماس با الکترولیت از هـر نمونـه) بـه دقـت بـا كوليس اندازه گيري شد. از يك پيل آزمون الكتروشيميايي پلاريزاسيون خوردگی برای انجام آزمايشهای پلاريزاسيون پتانسیودینامیکی استفاده شد. پلاتین به عنـوان الکتـرود شـمارنده " (کمکی) بهکار رفت و الکترود مرجع[†] یک الکترود کالومل اشباع^۵ بود. محلول سرم فیزیولوژی^۶ موسوم به نمک نرمال (۹٫۰ درصـد كلريـد سـديم) بـه عنـوان الكتروليـت مـصرف شـد. منحنيهـاي پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای هر نمونه با استفاده از دسـتگاه پتانسیواستات با کنترل رایانهای مجهز به نرم افزار بـهدسـت آمـد. پس از ثابت شدن پتانسیل مدار باز^۷ (تغییرات کمتر از ۵ میلی ولت در ۵ دقیقه) [۶] آزمونها آغاز شدند. پس از حصول نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی و آندی برای هر نمونه، پتانسیل خوردگی آن مشخص شد و مقدار چگالی جریان خوردگی نیز به روش برونیابی تافل تعیین شد. نرخ روبش در انجام کلیه

34



دو طرف واکنش یعنی هیدروکسیآپاتیت و زیرکونیا یکسان شود، لذا ورود اکسید کلسیم به ساختار زیرکونیا تا حدی موجب پایداری ساختار تتراگونال شده و با رسیدن به حد حلالیت خود در شبکه زیرکونیا و میزانی معادل با کلسیم موجود در ساختار CaZrO₃، این فاز در ساختار تشکیل میشود [۹]. لذا در یک نتیجه گیری مشخص می شود که بسته به میزان حلالیت کلسیم در ساختار زیرکونیا، استحاله فازی در آن رخ میدهد و آن را به صورتهای مختلف پایدار می سازد. میزان کم CaZrO₃ در الگوهای پراش حاصل را می توان به واکنش CaZrO₃ و زیرکونیا و تـشکیل زيركونياي مكعبي مربوط دانست. بررسي كامپوزيتهاي حاوي زیرکونیا پایدار شده با ایتریا رفتار دیگری را نشان میدهند. حضور ۳ درصد مولى ايتريا در ساختار زيركونيا موجب پايـداري آن با ساختار تتراگونال شده است. این در حالی است که کامپوزیت حاوی ۵ درصد مولی ایتریا ساختار دوفازی تتراگونال و مکعبی زیرکونیا را نشان میدهد. کامپوزیت حاوی ۸ درصد مولى ايتريا نيز ساختار تكفاز مكعبي زيركونيا را نشان ميدهد.

دیاگرام تعادلی فازی Y₂O₃-ZrO₂ شکل (۳) [۱۰]، پایـداری ساختار تکفاز تتراگونال را در محدوده ۲-۳ درصد مولی ایتریـا و ساختار تکفاز مکعبی را در حـدود ۸ درصـد مـولی نـشان میدهد. در حضور ۵ درصد مولی ایتریا نیز ساختار زیرکونیـا را بـه صـورت دوفازی تتراگونـال و مکعبـی معرفـی مـیکنـد.



شکل ۲- دیاگرام فازی ZrO₂-CaO [۸].

CaO-ZrO₂ ساختار زیرکونیا را تغییر میدهد [۸] و آن را به صورت تتراگونال یا مکعبی در دمای اتاق پایدار میسازد (شکل۲). واکنش زیرکونیای مونوکلینیک (بدون پایدارکننده) با محصول واکنش تجزیه هیدروکسی آپاتیت سبب حل شدن کلسیم اضافه در ساختار زیرکونیا شده و زیرکونیای جزیی کلسیم اضافه در ساختار تتراگونال را نتیجه میدهد [۸]، رابطه (۴). (۴)

ادامه حل شدن CaO در ساختار زیرکونیا مطابق واکنش ۵ سبب تشکیل فاز CaZrO₃ خواهد شد [۸].

 $Ca_4 \left[O(PO_4)_2\right] + Ca\text{-} \text{ doped t-} ZrO_2 = Ca_3(PO_4)_2 + CaZrO_3 \eqno(d)$

ادامه واکنش CaZrO₃ با ct-ZrO₂ موجب ورود بیشتر کلسیم به ساختار زیرکونیا و پایداری آن به صورت مکعبی خواهد شد. علت پایداری ساختار مکعبی در نمونه بدون پایدارکننده ایتریا، حضور اکسید کلسیم (CaO) به عنوان یکی دیگر از انواع پایدارکنندههای زیرکونیاست. تحت اثر آزاد شدن اکسید کلسیم و تشکیل محلول جامد در زیرکونیا، پایداری زیرکونیای مونوکلینیک کاهش یافته و به فاز تتراگونال تبدیل می شود. اما خروج کلسیم از ساختار هیدروکسیآپاتیت و نفوذ آن به ساختار زیرکونیا تا زمانی ادامه می یابد که پتانسیل شیمیایی یون کلسیم در

استقلال، سال ۲۹، شمارهٔ ۱، بهار ۱۳۸۹ (مواد پیشرفته در مهندسی) www.SID.ir

بلورينگى(٪)	اندازه دانه	اندازه دانه		
	زير كونيا(nm)	هیدروکسی آپاتیت(nm)	ىمونە	
V۵	<i>kk</i>	٨۵	HA-0YSZ	
٩١	۵١	٩٥	HA-3YSZ	
٨٠	۶۸	٩۵	HA-5YSZ	
٩٠	۶۸	٧۵	HA-8YSZ	

جدول ۱– اندازه دانه و میزان بلورینگی پوششهای بیوسرامیکی کامپوزیتی با درصد مختلف از پایدارکننده ایتریا.

اکسید کلسیم، موجود خواهد بود [۹]. دمای تشکیل CaZrO₃ در کامپوزیت حاوی زیرکونیا خالص ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد است و کاهش این دما در نوع پایدار شده زیرکونیا به دلیل عدم نفوذ اکسید کلسیم در شبکه و ایجاد فوق اشباع در سطح زیرکونیا است [۸]. نتایج حاصل در توافق خوبی با دستاوردهای سایر محققان بود [۹]. اویس[^] و همکارانش تنها ساختار پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت– زیرکونیا را در حضور صفر، سه و هشت درصد مولی پایدار کننده ایتریا بررسی کردند. پوششهای ساخته شده در پژوهش حاضر با درصدهای مشابه از پایدارکننده، ساختارهای نزدیکی را در مقایسه با پژوهش مذکور ظاهر ساختند البته در پوششهای کامپوزیتی تهیه شده به روش سل ژل تا کنون تغییر درصد این

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس هیچ گونه پیکی را مربوط به ایتریا نشان نداد. این مطلب نشان می دهد که ایتریا به طور کامل در شبکه زیرکونیا حل شده است و موجب پایدار شدن زیرکونیا با ساختار تتراگونال یا مکعبی شده است. حضور ایتریا در ساختار زیرکونیا، استحاله فازهای دمای بالای تتراگونال و مکعبی را محدود می کند. از تطبیق پیکهای شاخص فازهای میدروکسی آپاتیت و زیرکونیا با استاندارد به خوبی مشخص میشود که هر دو تحت شدتهای قابل قبول شکل گرفتهاند و میشود که هر دو تحت شدتهای قابل قبول شکل گرفتهاند و است. نتایج اندازه دانه نمونههای کامپوزیتی و همچنین بلورینگی هیدروکسی آپاتیت در جدول (۱) ارایه شد.

همانطور که ملاحظه میشود کلیـه اجـزای تـشکیل دهنـده

درکامپوزیت مورد بررسی وقوع تجزیه هیدروکسی آپاتیت در حضور زیرکونیا علی رغم پایداری هیدروکسی آپاتیت تکفاز تا ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد [۸] به کاهش پایداری آن در حضور جزء ثانویه باز می گردد. در کامپوزیت حاوی زیرکونیا پایدارشده با ایتریا، اکسید کلسیم حاصل از تجزیه در ساختار زیرکونیا حل شده و رابطه ای به صورت رابطه (۶) خواهد داشت [۷].

+CaO- doped Y-ZrO₂ (c)/ Y-doped CaZrO₃ +H₂O (V)

مقایسه نتایج در نمونه های حاوی زیر کونیای جزیی پایدار شده با ۳ درصد مولی ایتریا و پایدار نشده نشان داد که حضور زیر کونیای تتراگونال جزیی پایدار شده موجب تجزیه کمتر هیدروکسی آپاتیت می شود، کامپوزیتهای حاوی ۵ و ۸ درصد مولی ایتریا نیز رفتاری مشابه داشتند. در سطح ذرات مکعبی زیر کونیا، CaZrO تشکیل می شود که به دلیل رسیدن غلظت اکسید کلسیم به حد اشباع خود در سطح ذرات زیر کونیاست لذا اکسید کلسیم اضافه تر به صورت در سطح ذرات زیر کونیاست لذا اکسید کلسیم اضافه تر به صورت واکنش پذیری کمتری با اکسید کلسیم داشته و دلیل این واکنش -پذیری کمتر، نفوذ آرامتر اکسید کلسیم در نمونه های حاوی ایتریاست. در واقع تاثیر ایتریا کاهش ضریب نفوذ اکسید کلسیم در زیر کونیاست، عیوب موجود در ساختار زیر کونیا در حضور ایتریا

۳۶



شکل ۴- مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-0YSZ



شکل ۵- مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-3YSZ

پوششهای تهیه شده از بلورینگی مناسبی برخوردارند و لذا در راستای کنترل نرخ اضمحلال آنها و تأمین پایداری و دوام طولانی مدت پوشش در بدن می توانند مفید باشند [۱۳]. درجه بلورینگی بر روی انحلال و رفتار بیولوژیکی پوشش موثر خواهد بود. تحقیقات نشان می دهد که پوششهای با بلورینگی بالا دارای نرخ اضمحلال کمتری خواهند بود [۱۳].

۲-۲ ارزیابی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش

مورفولوژی سطح پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-زیرکونیا با درصدهای متفاوت پایدارکننده ایتریا و تهیه شده بـه روش سـل-ژل توسـط میکروسـکوپ الکترونـی روبـشی (شکلهای الف ۴ تا ۷) بررسی شد. حصول پوشـشهای سالم و بـدون عیـب بـا حـداقل میـزان تـرک هـدف مـوردنظر در پوششهای کامپوزیتی، نانومتریاند. اندازههای نانومتری دانههای زیرکونیا علی رغم دمای بالای کلسینه کردن به دلیل حضور ایتریا در ساختار زیرکونیاست، چنانچه ایتریا بتواند در مرز کریستالیتها جدایش یابد، آنگاه می تواند با کاهش حرکت مرزدانه، به اندازه و نرخ کمتر رشد کریستالیتها منجر شود [۱۱]. در زیرکونیا انتقال جرم از طریق نفوذ سطحی رخ می دهد و خضور ایتریا در ساختار زیرکونیا رشد دانهها را با ممانعت از نفوذ به تاخیر انداخته و کاهش می دهد [۱۱]. حضور زیرکونیا در ساختار هیدروکسی آپاتیت نیز مانع رشد دانههای مرزدانههای هیدروکسی آپاتیت مانع از رشد دانهها حین عملیات مرزدانههای هیدروکسی آپاتیت مانع از رشد دانهها حین عملیات مرزدانههای میدروکسی آپاتیت مانع از رشد دانهها حین عملیات کامپوزیتی نشان می دهد که در ۹۵۰ درجه سانتی گراد،



شکل ۶-مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-5YSZ



شکل ۷-مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-8YSZ

میکرومتر هستند. تصاویر سطح مقطع پوششها نشان داد که در فصل مشترک پوشش ترکی وجود ندارد، (شکلهای ب ۴ تا ۷). در واقع، در سطح مقطع لایه لایه شدن و جدایشی بین پوشش و زیرلایه مشاهده نشد که تا حدودی پایداری مکانیکی پوشش را فراهم خواهد کرد. تخلخلهای پوشش، سطح آن را افزایش میدهند و نسبت به پوششهای متراکم واکنش پذیری بیشتری را ایجاد میکنند [۱۴]. ویژگی ترویج رشد استخوان در پوششهای هیدروکسی آپاتیت به رفتار اضمحلالی آنها در محیط بدن انسان بستگی دارد. حل شدن پوشش و توزیع یونهای کلسیم و فسفر موجب ترویج تشکیل استخوان طبیعی جدید خواه د شد. آزاد شدن تدریجی یونهای کلسیم و فسفر اثر مثبتی بر تثبیت کاشتنی در مجاورت بافت استخوانی داشته و رشد بافت استخوانی بر سطح کاش_تنی را نتیج_ه میده د. [10].

پوشش دهی بود. لذا به منظور ممانعت از ترک خوردن پوششها و کنده شدن آنها از سطح زیرلایه از فرم آمید استفاده شد تا پیوستگی پوشش را حین خشک کردن و عملیات حرارتی حفظ کند و از کنده شدن آن جلوگیری کند. تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی که در شکلهای (۴ تا ۷) مشاهده میشود سطح و سطح مقطع برش خورده پوششها را نشان میدهد و نشانگر پوششهای کامپوزیتی با پیوستگی مناسب و عیوب اندک بر روی زیرلایه فولادی است. تحلیل فازی (XRD) شکل (۱)، این پوششها نیز نشان داد

تحلیل فازی (XRD) شکل (۱)، این پوششها نیز نشان داد که به دلیل خروج مواد شیمیایی افزوده شده به سل در ترکیب نهایی که طی مراحل خشکاندن و انجام عملیات حرارتی صورت می گیرد، تغییرات فازی مشاهده نشده است. پوششهای کامپوزیتی دارای سطح خشن، همگن با تخلخلهای یک تا دو

۳۸

جدول ۳– اندازهگیری ضخامت پوششها توسط

ضخامت (ميكرومتر)	نمونه
۳۰_۱۰۰	HA-0YSZ
$\circ - \circ \wedge$	HA-3YSZ
۳۰-۱۰۶	HA-5YSZ
۳۰-۷۵	HA-8YSZ

می شوند. لذا اندازه ضخامت پوششها که اغلب توسط یک یا دو مرتبه پوشش دهی تهیه شدهاند در حدود ۳۰ میکرومتر در وسط و ۱۰۰ میکرومتر در لبهها به دست آمد.

۳-۳- بررسی اضمحلال پوششها و مقاومت خوردگی

نرخ اضمحلال پوشش امری است که پایداری پوشش را در بدن تحت تأثیر قرار می دهد. پایداری کافی پوشش به پایدارسازی کامل کاشتنی و دریافت عکس العمل مطلوب از بافت استخوانی مجاور می انجامد [۳]. شکسته شدن پوشش موجب آزادشدن مقادیر زیادی یونهای کلسیم و فسفر در محیط اطراف می شود، در حالی که پوشش پایدار نرخ آزاد سازی کمتر این یونها را به دنبال دارد [۳]. نتایج بررسی نرخ آزادشدن یون کلسیم طی ۴ روز غوط وری پوشش در محلول ۹/۰ درصد کلرید سدیم و تعویض محلول در بازه های زمانی ۲۴ ساعت در نمودار (۸) ارایه شده است.

مجموعه تغییرات غلظت یون کلسیم در ۴ روز، حل شدن مداوم پوشش را نشان می دهد اما با گذشت زمان نرخ این حل شدن کمتر شده و در روزهای آخر به نسبت روز اول و دوم میزان غلظتهای اندازه گیری شده که هش یافته است. غلظت یونهای کلسیم کلیه پوششها روند مشابهی را با گذشت زمان دارند. در روز اول غوطه وری، درصد بالای کلسیم ناشی از حل شدن اکسید کلسیم و تری کلسیم ضفات از پوشش درون محلول است. سپس نرخ اضمحلال کاهش مییابد و غلظت یون کلسیم کمتر می شود. با توجه به تعویض محلولها در هر ۲۴ ساعت

جدول ۲- نسبت کلسیم به فسفر حاصل از تحلیل

تفکیک انرژی پر تو ایکس.

نسبت کلسیم به فسفر (wt%)	نمونه
۲٫۱۰	HA-0YSZ
۲, • ۲	HA-3YSZ
۲/•۸	HA-5YSZ
۲٫۲۲	HA-8YSZ

واکنش پذیری بالای این پوششها که از ساختار نانومتری و متخلخل آنها ناشی می شود می تواند تامین کننده این هدف باشد. نتایج حاصل از میکروآنالیز عنصری از سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال پوشش داده شده، حضور عناصر اصلی کامپوزیت یعنی کلسیم، فسفر، زیرکونیم و ایتریم را نشان داد. جدول (۲) نسبت وزنی کلسیم به فسفر محاسبه شده از تحلیل عنصری پوششها را نشان می دهد. ملاحظه می شود که نسبتهای به دست آمده به نسبت استوکیومتری ۲/۱۵ نزدیک بوده و تنها به میزان کمی و احتمالا به دلیل تجزیه اندک هیدروکسی آپاتیت و حل شدن کلسیم در شبکه زیرکونیا از میزان استوکیومتری انحراف دارد.

توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده زیر کونیا در زمینه هیدروکسی آپاتیت می تواند از نظر کنترل نرخ اضمحلال و تأمین پوشش با پایداری طولانی مدت مؤثر باشد [۱۶] به علاوه اثر استحکام بخشی مناسب ذرات زیر کونیا نیز با توزیع یکنواخت آنها در تمام پوشش امکانپذیر خواهد بود [۱۷]، نحوه توزیع عناصر در پوششها نیز به کمک نقشه توزیع عناصر مورد بررسی قرار گرفت و توزیع یکنواخت عناصر فازهای تقویت کننده دستیابی به هدف مورد نظر را تایید کرد. تصاویر نقشه توزیع

اندازه گیری ضخامت در نقاط مختلف پوشش با استفاده از دستگاه ضخامتسنج انجام و نتایج آن در جدول (۳) ارایه شد. پوششهای تهیه شده به روش غوطهوری معمولاً در لبهها ضخامتهای متفاوتی نسبت به وسط پوشش دارند [۱۸] و پوشش یکنواخت تر و نازکتر در نواحی وسط پوشش دیده



انحلال پوشش و آزادسازی یونهای کلسیم و فسفر ضروری است. این امر بدان نحو است که پوشش بایستی ضمن دارا بودن پایداری و استحکام کافی که با بلورینگی مناسب و توزیع یکنواخت عناصر تقویت کننده تامین میشود قادر به آزاد سازی تدریجی یونهای کلسیم و فسفر باشد تا بتواند به ترویج رشد بافت استخوانی در مجاورت کاشتنی کمک کند [۲۱] و این قابلیت نیز از ساختار نانومتری و متخلخل پوششهای کامپوزیتی می آید. در پژوهش حاضر مشاهده شد که پوششهای کامپوزیتی از ویژگیهای ذکر شده برخوردارند و نرخ اضمحلال کنترل شده تری به نسبت پوششهای تکفاز دارند.

نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون در شکل (۹) و جدول (۴) ارایه شده است. بررسیهای صورت گرفته توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های پوشش داده شده نشان داد که پوششها بسیار متخلخل اند و ترکهای سطحی در آن دیده می شود که البته ترکها به زیرلایه نرسیده و در سطح پوششها هستند. طی غوطه وری پوششها درون الکترولیت محلول سرم فیزیولوژی ۹/۵ درصد کلرید سدیم یونهای کلر و مولکولهای آب به درون پوششها نفوذ کرده و به فصل مشترک پوشش و زیرلایه خواهند رسید و پوشش هیدراته خواهد شد. یونهای کلرید با

انتظار می رود که در روز اول بالاترین میزان اضمحلال دیده شود و با تعویض محلولها انحلال به دلیـل عـدم وجـود تعـادل ترمودینامیکی از نظر غلظت یون کلسیم در محلـول ادامـه یابـد ولى با گذشت زمان و حل شدن پوشش، ميزان يـون كلـسيم در محلولها کاهش پیدا میکند. مقایسه انواع پوششها و بررسی نرخ اضمحلال أنها نمشان مريدهمد كه پوشمش تكفاز هیدروکسیآپاتیت بالاترین میزان آزادسازی یون کلسیم را دارد حال آن که سینتیک حل شدن در پوششهای کامپوزیتی بـه نحـو دیگری بوده و نرخ حلشدن این پوششها آرامتر است، به گونهای که در روز اول میزان یون کلسیم آزاد شده از این پوششها کمتر است. علت آن است که در پوششهای کامپوزیتی در نتيجــه حــضور ذرات تقويــتكننــده ســطح تمــاس هیدروکسی آپاتیت با محلول کمتر است، ذرات زیرکونیا در محلول حل نشده و در پوشش باقی میمانند و با گذشت زمان سطح تماس هیدروکسی آپاتیت با محلول در اثر حضور و باقی ماندن این ذرات کمتـر شـده و نـرخ اضـمحلال بیـشتر کـاهش می یابد [۱۹و ۲۰]. در یک نتیجه گیری کلی از بررسی درجه بلورينگى پوشـشها، ماهيـت متخلخـل أنهـا، توزيـع يكنواخـت عناصر تقویت کننده در زمینه و نتایج حاصل از نرخ اضـمحلال پوششها مشاهده می شود که ایجاد یک سرعت بهینه بین نرخ



شکل ۹- نمودار منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی پوششهای تک فاز و کامپوزیتی و زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال.

پتانسیل خوردگی (mV)E _{corr} (چگالی جریان خوردگی په (µA/cm ² I _{corr}	نمونه
-740	• _/ ۵	فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال
-777	• /¥	НА
-۳۳۶	• /٨	HA-0YSZ
-۳۰۶	١	HA-3YSZ
-137	١	HA-5YSZ
-99	۲	HA-8YSZ

جدول۴– مقادیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بدون پوشش و پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت و پوششهای کامپوزیتی در محلول سرم فیزیولوژی در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد.

نیست به طور کامل از برهمکنش زیرلایه با الکترولیت جلوگیری کند و احتمالا نمی تواند از آزادشدن یونهای فلزی ممانعت جدی به عمل آورد. می توان گفت که پوششهای اعمال شده بر روی زیرلایه فلزی نمی تواند مانند یک سد و مانع فیزیکی عمل کند و لذا نقش چندانی در جلوگیری از واکنش های الکتروشیمیایی در سطح زیرلایه ندارد. محققان دیگری نیز بر این نکته تاکید کردهاند خوردگی موضعی شده و در نهایت مواد هیدراته و یونها وارد حفرات شده و رسوب میکنند [۲۲]. نقل و انتقال الکترونها در فصل مشترک فلز و محلول الکترولیت مجاور موجب ایجاد واکنش حل شدن میشود و تخلخلهای موجود در پوشش این مسیر را برای تماس محلول با فلز زیرلایه فراهم میکنند. پوشش هیدروکسی آپاتیت با ساختار متخلخل و داشتن ریزترکها قادر هيدروكسي آياتيت حاصل شد. نانومتري بودن ذرات

زیرکونیا منجر به پایداری فازی زیرکونیا با چقرمگی

۴- بررسی اضمحلال پوششهای کامپوزیتی نےشان داد کے نےرخ

آزادشدن یون کلسیم در پوشـشهای کـامپوزیتی نـسبت بـه پوشش تیکفاز هیدروکسی آپاتیت کمتر است و لذا

اضمحلال يوششهاي كاميوزيتي سرعت آرامتر وكمتري

۵- سرعت آزادشدن کلسیم در زمانهای اولیه بررسی اضمحلال

پوششها سریعتر است و با گذشت زمان نرخ آن کم می شود،

در مجموع اضمحلال پوششها، روند افزایشی آزادشدن یون

۶- نقل و انتقال الكترونها در فصل مشترك فلـز و محلـول

الكتروليت مجاور موجب ايجاد واكنش حل شدن مي شود و

تخلخلهای موجود در پوشش این مسیر را برای تماس

محلول با فلز زیرلایه فراهم میکنند. پوشـشهای کـامپوزیتی

اعمال شده بر روی زیرلایه فلزی نمی تواند مانند یک سد و

مانع فیزیکی عمل کند و لذا نقش چندانی در جلـوگیری از

واکنشهای الکتروشیمیایی در سطح زیرلایه ندارد.

شكست بالا مي شود.

کلسیم را نشان داد.

دارد.

[۲۳]. به نظر می رسد در صورتی که بتوان خواص یوشش را به نحوی بهینه کرد کـه در نهایـت ایـن پوشـشها ممانعـت کامـل از تماس زيرلايه و محلول الكتروليت به عمل أورنـد، مـي تـوان بـه خواص بهتری نسبت به آنچه گزارش شد دست یافت.

۴- نتيجه گيري

- ۱- در کامیوزیت حاوی زیرکونیای خالص، تحت واکنشهای میان هیدروکسی آپاتیـت و زیرکونیـا، زیرکونیـا بـا سـاختار مکعبی پایدار شد ضمن آنکه در ۳ درصد مولی افزودنی ايتريا ساختار زيركونيا تتراگونال، در ۵ درصد افزودنی ایتریا، دوفازی تتراگونال و مکعبی و در ۸ درصـد افزودنـی ايتريا، ساختار تک فاز مکعبی برای زيرکونيا به دست آمد.
- ۲- پوششهای کامپوزیتی با ساختار یکنواخت، بدون تـرک و بـا حداقل عیب بـه کمـک پوشـشدهـی غوطـهوری و فراینـد سل-ژل و افزودن ماده شیمیایی فرم آمید قابل تولید است. ضخامت یوششهای کامیوزیتی در بازه ۳۰ تـا ۷۰ میکرومتر تعیین شد ضمن آنکه در فصل مشترک پوشش و زیرلایه جدایش و لایه لایه شدن مشاهده نشد. ۳- پوشـش کـامپوزیتی بـا دانـههـای نـانومتری زیرکونیـا و

واژه نامه

2. stabilized

1. reinforced

- 4. reference electrode
- 5. standard calomel electrode (SCE)

- 6. normal saline solution
- 7. open-circuit potential (OCP) 8. Evis

- 1. Ramachandra, R., and Kannan, T. S., "Synthesis and Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composites," Materials Science and Engineering C, Vol. 20, pp. 187–193, 2002.
- 2. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., and Rajeswari, S., "Electrochemical and Structural Characterisation of Zirconia Reinforced Hydroxyapatite Bioceramic Sol-Gel Coatings on Surgical Grade 316L SS for Biomedical Applications," Ceramics International, Vol. 33, pp. 605-614, 2007.
- 3. Hench, L.L., and Wilson J., An Introduction to

Bioceramics, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1993.

- 4. Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffracton, Addison-Wesley, 1978.
- 5. Pang, Y.X., and Bao, X., "Influence of Temperature, Ripening Time and Calcination on the Morphology and Crystallinity of Hydroxyapatite Nanoparticles," J Eur Ceram Soc, Vol. 23, pp. 1697-1704, 2003.
- 6. Fathi, M. H., Salehi, M., Saatchi, A., Mortazavi, V., and Mousavi, B., "In Vitro Corrosion Behavior of Bioceramic, Metallic, and Bioceramic- Metallic Coated Stainless Steel Dental Implants," Dental

47

مراجع

- 3. auxiliary electrode

Materials, Vol. 19, 3, pp. 188-198, 2003.

- Guo, H., Khor, K.A., Boey, Y.C., and Miao, X., "Laminated and Functionally Graded Hydroxyapatite/Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 667-675, 2003.
- Heimann, R.B., and Vu, T.A., "Effect Of CaO on Thermal Decomposition During Sintering of Composite Hydroxyapatite- Zirconia Mixtures for Monolithic Bioceramic Implants," *J Mater Sci Lett*, Vol. 16, pp. 437-439, 1997.
- 9. Evis, Z., Ergun, C., and Doremus, R.H., "Hydroxyapatite-Zirconia Composites: Thermal Stability of Phases and Sinterability as Related to the CaO-ZrO₂ Phase Diagram," *J Mater Sci*, Vol. 40, pp. 1127-1134, 2005.
- 10. Piconi, C., and Maccauro, G., "Zirconia as a Ceramic Biomaterial," *Biomaterials*, Vol. 20, pp. 1-25, 1999.
- Matsui, K., Yoshida, H., and Ikuhara, Y., "Grain Boundary Structure and Microstructure Development Mechanism in 2-8mol% Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystals," *Acta materialia*, Vol. 56, pp. 1315-1325, 2008.
- 12. Li, H., Khor, K.A., Kumar, R., and Cheang, P., "Characterization of Hydroxyapatite/ Nano-Zirconia Composite Coatings Deposited by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spray Process," *Surf & Coat Tech*, Vol. 182, 227-236, 2004.
- Sridhar, T.M., Mudali, U.K., and Subbaiyan, M., "Sintering Atmosphere and Temperature Effects on Hydroxyapatite Coated Type 316L Stainless Steel," *Corrosion science*, Vol. 45, pp. 2337-2359, 2003.
- Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., and Rajeswari, S., "Elaboration of Sol Gel Derived Apatite Films on Surgical Grade Stainless Steel for Biomedical Applications," *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2288-2293, 2006.
- 15. Liu, D.M., Troczynski, T., and Tseng, W.J., "Water Based Sol – Gel Synethesis of Hydroxyapatite

Process Development," *Biomaterials*, Vol. 22, pp. 1721-1730, 2001.

- 16. Chang, E., Chang, W.J., Wang, B.C., and Yang, C.Y., "Plasma Spraying of Zirconia-Reinforced Hydroxyapatite Composite Coatings on Titanium, Part II Dissolution Behaviour Simulated Body Fluid and Bonding Degradation," *J Mater Sci: Mater Med*, Vol. 8, pp. 201-211, 1997.
- Sung, Y.M., Shin, Y.K., and Ryu, J.J., "Preparation of Hydroxyapatite/ Zirconia Bioceramic Nanocomposites for Orthopedic and Dental Prosthesis Application," *Nanotechnology*, Vol. 18, 065602, 2007.
- Verweij, H., "Ceramic Membranes: Morphology and Transport," *J Mater Sci*, Vol. 38, pp. 4677-4695, 2003.
- Silva, V.V., Lameiras, F.S., and Lobato, Z.I.P., "Biological Reactivity of Zirconia–Hydroxyapatite Composites," *J. Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, Vol. 63, pp. 583–590, 2002.
- Kokubo, T., Kim, H.M., and Kawashita, M., "Novel Bioactive Materials with Different Mechanical Properties," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 2161–2175, 2003.
- 21. Gu, Y.W., Khor, K.A., and Cheang, P., "In Vitro Studies of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite/Ti6Al4V Composite Coatings in Simulated Body Fluid (SBF)," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 1603-1611, 2003.
- 22. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., and Rajeswari, S., "In Vitro Biological, Chemical and Electrochemical Evaluation of Titania Reinforced Hydroxyapatite Sol–Gel Coatings on Surgical Grade 316L SS," *Mater Sci and Eng C*, Vol. 27, pp. 162–171, 2007.
- 23. Souto, R. M., Laz, M. M., and Reis, R. L., "Degradation Characteristic of Hydroxyapatite Coatings on Orthopaedic TiAlV in Simulated Physiological Media Investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 4213-4221, 2003.