تهیه و ارزیابی پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت– فورستریت– شیشه زیستفعال برای کاشتنیهای پزشکی



(دریافت مقاله: ۸۹/۱۰/۵– دریافت نسخه نهایی: ۹۱/۳/۵)

چکيده –

واژگان کلیدی :

*: مسئول مكاتبات پست الكترونيكي: m.mazrooei@ma.iut.ac.ir

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱ www.SID.ir

Fabrication and characterization of hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanostructured composite coating for biomedical applications

M. H. Fathi and M. Mazrooei Sebdani¹

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

Abstract: Despite excellent bioactivity of bioactive ceramics such as hydroxyapatite, their clinical applications have been limited due to their poor mechanical properties. Using composite coatings with improved mechanical properties could be a solution to this problem. Therefore, the strength of metal substrate and the bioactivity of the improved composite coating combined could yield suitable results. The aim of this work was fabrication and characterization of hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanocomposite coating. The sol-gel technique was used to prepare hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanocomposite in order to coat on 316L stainless steel (SS) by deep coating technique. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) techniques were used to investigate the microstructure and morphology of the prepared coating. The results obtained from XRD analysis showed that the suitable temperature for calcination is 600 °C. At this temperature, the homogenous and crack-free coating could attach to the 316L SS substrate. The crystallite size of composite coatings determined via AFM was lower than 100 nm. Overall, the results obtained from this work indicate that hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanocomposite glass nanocomposite coating can be a good candidate for biomedical applications.

Keywords: Nanostructured composite coating, Hydroxyapatite, Forsterite, Bioactive glass.

آزمایشگاهی مشاهده شده است که اضافه کردن شیشههای زيست فعال با تركيب اكسيد سيليسيم- اكسيد كلسيم- اكسيد يفر (P₂O₅-CaO-SiO₂) انتخاب مناسبی است [۹]. کامبوزیت ہیدروکسی آیاتیت- شیشہ زیست فعال توانایی پیوند بے ہے دو بافت سخت و نرم را بدون ایجاد بافت یا لایـه رشـتهای دارد و فعالیت بیولوژیکی بیشتری را نسبت به هیدروکسی آپاتیت منفرد نشان مي دهد [١٠]. با اين وجود، همانند هيدروكسي آياتيت، اين شیشهها نمی توانند در شیرایط بارگذاری استفاده شوند و در نتيج، خواص مكانيكي اين كامپوزيتها نسبت به هيدروكسي آپاتيت منفرد چندان بهبود نمي يابد [٧]. از سوى دیگر، انتظار می رود که اضافه کردن سایر سرامیکهای با خواص مكانيكي بالاتر مثل فورستريت، خواص مكانيكي پوششهاي كاميوزيتي هيدروكسي آياتيت- شيشه زيست فعال را بهبود بخشد. در مقایسه با شیشه زیست فعال و هیدروکسی آیاتیت، سرامیک فورستریت چقرمگی شکست و سختی قابل ملاحظهای را نشان می دهد. چقر مگی شکست سرامیک فو رستریت بر ابر است با ۲/۴ MPa.m^{0.5} که بالاتر از مقدار گزارش شده برای

۱– مقدمه

بیوسرامیکهای زیست فعال یکے از پرکاربردترین مواد در یزشکی طبی سبه دهیه اخیبر بودهانید [۱]. استفاده از این بيوسراميكها بـ معلـت زيـست سـازگاري، پايـداري شـيميايي و چگالی کم گسترش یافته است [۲]. در این میان، توجه بسیاری بر هیدروکسی آیاتیت به علت شباهت شیمیایی و ساختاری با فاز معدنی استخوان و دندان متمرکز شده است [۳]. تاکنون استفاده از هیدروکسی آیاتیت به شکلهای یودر [۴]، یوشش [۵] و کامیوزیت [۶] بررسی شدہ است. با این وجود، خواص مکانیکی ضعیف هیدروکسی آیاتیت مثل تردی ذاتی و چقر مگے شکست یایین (۱MPa.m^{0.5}) محدودیت اصلی در رابطه با استفاده از آن در شرایط بارگذاری است [۷]. تلاشهای بسیاری برای تلفیق هیدروکسی آیاتیت با سایر سرامیکها به منظور تولید سرامیکهایی با خواص مکانیکی و زیست فعالی بهبود یافته، انجام شده است. پوششهای کامپوزیتی موضوع مورد توجـه بـه منظور تلفیق خواص مطلـوب پوشـش و زیـر لایـه و غلبـه بـر محدودیت اصلی هیدروکسی آیاتیت است [۸]. در مطالعات

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱

www.SID.ir

کاشتنیهای استخوان و سرامیکهای هیدروکسی آپاتیت است[۱۱]. از این گذشته، انتظار میرود که افزودن این سرامیکها با اندازه دانه کمتر از ۱۰۰ نانومتر خواص مکانیکی را بهبود بخشد [۱۱]. بنابراین، پیش بینی میشود که پوششهای کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت فورستریت شیشه زیست فعال دارای خواص مکانیکی بالاتر از هیدروکسی آپاتیت منفرد و پوششهای کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت - شیشه زیست فعال

از میان روشهای متنوع موجود، استفاده از روش سل- ژل به علت خواص ذاتی مناسب مثل در دسترس بودن، اقتصادی بودن و توانایی تولید پوششهای نازک، گسترش بسیاری یافته است. در این روش، پیش سازها در سطح مولکولی مخلوط شده و دمای مورد استفاده برای تولید محصولات کمتر از سایر روشهاست. همچنین، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی فیلمهای نازک و پودرها می تواند به آسانی به وسیله پارامترهای مختلف کنترل شود [11].

هدف از پژوهش حاضر، تولید و ارزیابی پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسیآپاتیت-فورستریت- شیشه زیست فعال برای کاربردهای پزشکی بود.

۲– مواد و روشها

۲-۱- تهیه سل به منظور پوشش دهی

ب منظ ور تهیه پوشش ک امپوزیتی نانوس اختار هیدروکسی آپاتیت – فورستریت – شیشه زیست فعال، ابتدا پنتا اکسید ف سفر (مرک، 2O₂O₇) و کلسیم نیترات چهار آبه (مرک،2.4H₂O(مرک) با مقادیر مشخص استوکیومتری بهصورت جداگانه در co ۴۰ اتانول خالص (مرک) به مدت ده دقیقه به کمک همزن مغناطیسی حل شد و پس از آن، به یکدیگر افزوده شد. در ادامه، مقادیر ثابتی از پودر شیشه زیست فعال 458 با ترکیب (SiO₂) ۲۵/۵ – 2₀ ۲۹ – ۲۵/۵) که براساس روش مستند شده در گروه بیومواد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان [۱۳] تهیه شده بود، در مقادیر مشخصی

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱ www.SID.ir

از اتانول خالص حل شد و به مدت ۲ ساعت به کمک همزن مغناطیسی با سرعت مشخص ۱۲۰۰ دور بر دقیقه همزده شد. همچنین بـه منظـور بررسـی تـأثیر افزودنیهـای شـیمیایی بـرای حصول پوششهای صاف، بدون عیب و عاری از ترک، پودر اسید اکسالیک به میزان یک در صد وزنے محلول به سیستم اضافه شد. از آن جایی که ترک و تخلخل به علت تبخیر آب و حلالها در حین فرایند خشک کردن ایجاد میشود، لـذا اسید اکسالیک می تواند به عنوان عامل جلوگیری کننده از ایجاد تـرک در حین فرایند خـ شک کردن باشـد [۱۴]. فورسـتریت نیـز بـا روشی که قبلاً توسط پژوهشگران گروه بیومواد دانشکده مـواد، دانشگاه صنعتی اصفهان [۱۵] اجرا و مستند شده بود، تهیه شـد. بهصورت همزمان، سل هیدروکسی آپاتیت با مقادیر متفاوتی از فورستریت حل شده در آن، بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه همزده شد. پس از گذشت مدت زمان دو ساعت، دو محلول سل به یک دیگر افزوده شده و به مدت ۱۵ساعت مجدداً بر روی همزن مغناطیسی به منظور ایجاد پوششی یکنواخت قرار گرفت. زیر لایه انتخاب شده به منظور يوشش دهي، فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بود.

۲-۲- آمادهسازی زیر لایههای فولادی

جدول (۱) ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ ال مورد استفاده را ارائه میدهد. فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال (ساخت شرکت اسکولاپ آلمان) در ابعاد ۲×۱۰×۲۰ میلیمتر به عنوان زیر لایه به کار برده شد.

آمادهسازی سطح، نقش بسیار مؤثری را در بهبود خواص پوشش ایجاد شده از جمله چسبندگی پوشش به زیر لایه خواهد داشت. به همین منظور پس از برش صفحات فولاد زنگنزن ۳۱۶ ال در ابعاد ذکر شده سنبادهزنی از ۸۰ تا ۲۰۰۰ و پس از آن پولیش مکانیکی تا حصول سطح صاف و آینهای انجام شد. پس از آن در سه محیط استون، اتانول و آب مقطر هر کدام به مدت ۲۰ دقیقه و به کمک حمام آلتراسونیک عملیات چربیزدایی صورت گرفت، پس از آن نمونهها خشک و آماده پوششرهمی شدند.

جدول ۱– ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ ال

Fe	Si	Cr	Mn	Р	Nb	Ni	V	Мо	Cu	С	Ti
پايە	• _/ V	١٨,٧	۲, ۴	°, ° Y	۰٫۲	١٣,٧	۰٫۱	١,٨	•,*	۰٬۰۲	∘∕∘۷

۲-۲- پوششدهی به روش غوطهوری

پوششدهی زیر لایههای آمادهسازی شده فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال، به روش غوطهوری و به کمک دستگاه پوششده_ی غوطهوری موجود در آزمایشگاه بیومواد، دانـشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. پوشش دهی پس از همزدن محلول به مدت ۱۵ ساعت که درست قبل از نقطه ژلی شدن بود، صورت گرفت. زیر لایههای آمادهسازی شده به درون محلول حاصل با سرعت ۶ میلیمتر بر دقیقه فرو برده شد و با همین سرعت خارج گردید. سپس، زیر لایههای پوشـش داده شـده بـه منظـور پیرسـازی در جهـت تکامل فرایندهای پلیمریزاسیون در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در ادامه، پوششهای حاصل در ۵۰ درجه سانتیگراد به مـدت ۲۴ سـاعت خـشک شـد تـا آب و رادیکالهای الکلی موجـود از درون پوشـش خـارج شـود و سپس در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد تحت نرخ گرمایشی ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه گرمادهی شد و در محیط کـوره تـا دمای اتاق سرد شد تا چگالی و بلورینگی لازم در پوشش حاصل شده و از ترک خوردن پوشش ضمن سرد شدن آرام جلوگیری به عمل آید. نمونههایی با درصدهای متفاوت از فورستریت با نامگذاری نمونهها براساس تفاوت درصد فورستريت موجود در أنها بـ مصورت F0 (بـدون افـزودن فورستریت)، F1 (افزودن ده درصد فورستریت)، F2 (افزودن بیست درصد فورستریت)، F3 (افزودن سے درصد فورستریت) تهیه شد. پودر حاصل از ژل خشک شده در یک کورہ قابل برنامہریزی (Nobertherm، آلمان) با نرخ پنج درجه سانتیگراد بر دقیقه بهطور همدما تحت دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت.

۲-۴- ارزیابی و مشخصهیابی پوشش کامپوزیت سهتایی هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال

به منظور بررسی و شناسایی ساختار فاز و تعیین اندازه دانه پوششهای تهیه شده به روش سل- ژل، آزمون پراش پرتو ایکس' (Philips X pert MPD system) انجام شد. به این منظور نمونهها درون نگهدارنده دستگاه پراش پرتو ایکس قرار داده شده و سپس طیف پرتو ایکس بر روی آنها تابانده شد. الگوهای پراش با استفاده از لامپ Ω_{ka} با طول موج الگوهای پراش با استفاده از لامپ Ω_{ka} و زمان الگوهای پراش با ستفاده از لامپ که با طول موج پر گام ۱ ثانیه بهدست آمد. با مقایسه زاویه و شدت پیکهای پراش الگوی پراش پرتو ایکس با اطلاعات موجود در کارتهای استاندارد، هر یک از فازها و اجزای سازنده آن مشخص و تعیین شد.

میزان بلوری شدن پارامتر بسیار مهمی بوده که به دما وابسته است. این پارامتر تأثیر بسیاری بر خواص پوشش حاصل دارد. برای اندازه گیری میزان بلوری شدن فاز هیدروکسی آپاتیت از معادله(۱) ارائه شده توسط پانگ و بائو [۱۶] استفاده شد؛ (۱) (۲) (۲) میدا توسط پانگ و بائو (۲۰ استفاده شد؛ (۱) (۲) (۲) میدرو کسی آپاتیت و مودا شدت پیکهای پراش (۱۱۲) و (۳۰۰) هیدروکسی آپاتیت و ۲۵۵ شدت پیک تفرق (۳۰۰) است.

مورفول وژی سطحی نمون ه ا به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (Philips XL30) بررسی شد. به این منظور ابتدا پوشش مورد بررسی برای مطالعه با میکروسکوپ الکترونی روبشی، بر روی چسب کربنی قرار داده شده و بر پایه نگهدارنده قرار گرفت. سپس پوشش بسیار نازک طلا به وسیله سیستم رسوب فیزیکی بخار بر روی نمونه اعمال شد. ولتاژ مورد استفاده

www.SID.ir

برای اجرای آزمونها بین ۵ تا ۲۰ کیلو ولت بود. از دستگاه طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس^۳ (Seron, AIS-2001) به منظور تحلیل عنصری نمونه های پوششهای تهیه شده استفاده شد. از میکروسکوپ نیروی اتمی^۴ (CSM-Bruker) به منظور ارزیابی توپوگرافی پوشش کامپوزیتی استفاده شد.

تکنیک میکروسکوپ الکترونی عبوری به منظور ارزیابی مورفولوژی و سایز دانه نانوپودر کامپوزیتی تهیه شده استفاده شد (TEM, CM 2000 Philips).

۳- نتایج و بحث
۳-۱- بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش
کامپوزیت سهتایی هیدروکسی آپاتیت فورستریت شیشه زیست فعال

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی متشکل از هیدروکسی آپاتیت به عنوان زمینه با ده درصد از هر کدام از اجزای فورستریت و شیشه زیست فعال را نشان میدهد. در شکل(۱) پیکهای مشخصه هر یک از دو جزء هیدروکسی آپاتیت و فورستریت مطابق با استاندارد JCPDS^۵ بهترتیب با شماره کارتهای ۴۳۲ ۵-۹۰ و ۱۸۹ ۵-۳۴، به خوبی قابل مشاهده است [۱۷و۸].

شکل (۲) مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس پوششهای کامپوزیت سه تایی هیدروکسی آپاتیت - فورستریت - شیشه زیست فعال با مقادیر مختلف فورستریت را نشان می دهد. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیت سهتایی هیدوکسی آپاتیت - فورستریت - شیشه زیست فعال حضور پیکهای مشخصه فورستریت و هیدروکسی آپاتیت را مطابق با استاندارد JCPDS تأئید می کند [۱۷ و ۱۸]. مطابق با شکل (۲)، با افزایش مقدار فورستریت شدت پیکهای مربوط به آن، به میزان جزیی افزایش یافته است.

شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیت سهتایی هیدروکسی آپاتیت – فورستریت – شیشه زیست فعال را در دماهای مختلف عملیات حرارتی نشان میدهد. شکل (۳)

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱ www.SID.ir

گویای تأثیر دمای تف جوشی بر تشکیل پوشش کامپوزیت سهتایی هیدروکسی آپاتیت فورستریت شیشه زیست فعال بهویژه هیدروکسی آپاتیت است. دمای تف جوشی نقش مهمی بر پایداری هیدروکسی آپاتیت دارد. مطابق با شکل (۳)، زمانی که دمای تف جوشی از ۵۰۰ درجه سانتیگراد به ۵۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می یابد، بسیاری از پیکهای هیدروکسی آپاتیت مشخص تر شده و همچنین عرض پیکها باریک تر می شود که نشان دهنده افزایش در درجه بلورینگی است. مطابق با نشان دهنده افزایش در درجه بلورینگی است. مطابق با نشان دهنده افزایش در درجه بلورینگی است. مطابق با در ۲CP) و اکسید کلسیم (CaO) در دمای تف جوشی ۵۰۷ درجه سانتیگراد و بالاتر ظاهر شده است. این مشاهدات دلالت بر آن دارد که هیدروکسی آپاتیت میتواند به این دو فاز کریستالی تجزیه شود. واکنش تجزیه هیدروکسی آپاتیت بر طبق واکنش (۲) است:

 $Ca_{1,0} (PO_{\tau})_{\xi} (OH)_{\tau} = rCa_{\tau} (PO_{\tau})_{\tau} + CaO + H_{\tau}O$ (۲) همچنین مطابق با شکل (۳)، همواره با افـزایش دمـای عملیـات حرارتی، شدت خطوط پراش مربوط به فازهای ثانویه (بتا تـری کلـسیم فـسفات (β-TCP) و اکـسید کلـسیم(CaO) افـزایش مـیبابـد. علـت ایـن امـر را مـیتـوان بـه افـزایش تمایـل هیدروکسی آپاتیت به تجزیه به دو فاز ثانویه مذکور بـا افـزایش دمای عملیات حرارتی نسبت داد. این نتایج حـاکی از آن است که دمای مناسب به منظور عملیـات حرارتی پوشـشهای تهیـه شده، دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد است [۱۹].

۳–۲– مطالعه مورفولوژی پوشش کامپوزیت نانوساختار سهتایی هیدروکسیآپاتیت– فورستریت– شیشه زیست فعال به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی

پارامترهای بسیاری مثل اندازه دانه مواد تشکیل دهنده پوشش، مدت زمان هم خوردن سل با هدف انجام عملیات پلیمریزاسیون، سرعت غوطهوری نمونه به درون سل، مدت زمان نگهداری نمونه در درون سل، دمای عملیات حرارتی، افزودنیها و مدت زمان پیرسازی بر تشکیل یک پوشش همگن و



شکل۱- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی نانوساختار متشکل از هیدروکسی آپاتیت-۱۰٪ فورستریت-۱۰٪ شیشه زیست فعال



شکل۲- الگوی پراش پرتو ایکس پوششهای کامپوزیتی نانوساختار با درصدهای مختلف فورستریت. (F0: پوشش بدون فورستریت، F1: ۱۰٪ فورستریت، F2: ۲۰٪ فورستریت، F3: ۲۰٪ فورستریت، F3: ۲۰٪ فورستریت)



شکل ۳- تأثیر دمای عملیات حرارتی مختلف بر پوشش کامپوزیت نانوساختار هیدروکسیآپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال

اکسالیک به عنوان عامل جلوگیریکننده از ایجاد ترک به آن افزوده شد. شکل (۴-الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

پوشش کامپوزیت نانوساختار سمتایی هیدروکسی آپاتیت-فورستریت- شیشه زیست فعال با شرایط افزودن اسید یکنواخت مؤثر است [۱۴ و ۲۰- ۲۴]. نگهداری در درون سل، میتواند در دمای محیط و یا در دماهای بالاتر از دمای محیط به مدت زمان کمتر باشد تا عملیات پلیمریزاسیون بهصورت کامل انجام گرفته و ویسکوزیته لازم در سل ایجاد شود [۲۵]. به منظور ایجاد پوششی یکنواخت و عاری از ترک، از اسید

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱

www.SID.ir

۶



شکل ۴– مورفولوژی الف– پوشش بهینه کامپوزیت نانوساختار هیدروکسیآپاتیت– فورستریت– شیشه زیست فعال، ب– سطح مقطع پوشش و زیرلایه

> اکسالیک، گذشت مدت زمان لازم برای ایجاد سوسپانسیونی یکنواخت، گذشت مدت زمان ۲۴ ساعت به منظور پیرسازی را نشان میدهد. مطابق با شکل، پوششهای هموژن، یکنواخت و عاری از ترک بدون هرگونه عیب قابل مشاهده بهدست آمد. چنین پوششی توانمندی ایحاد سد مکانیکی بر روی زیر لایه فلزی را دارد و میتواند رفتار خوردگی زیر لایه را بهبود بخشد.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش و زیرلایه از پوششهای بهینه تهیه شده در شکل (۲-ب) نشان داده شده است. شکل (۲-ب) نشان میدهد که پوشش بهینه کامپوزیت نانوساختار هیدروکسیآپاتیت- فورستریت-شیشه زیست فعال تقریباً یکنواخت بوده و پیوستگی مناسبی با شیشه زیست فعال تقریباً یکنواخت بوده و پیوستگی مناسبی با زیرلایه دارند. حفره و تخلخل محسوسی نیز در فصل مشترک پوشش و زیرلایه دیده نمی شود. پوششهای تهیه شده یکنواختی سطحی و پیوستگی مناسبی در فصل مشترک را نشان میده در علت این امر را می توان به تأثیر تقویتکننده های افزوده شده در کاهش تخلخل نسبت داد. ضخامت پوششهای تهیه شده در بازه

۳–۳–تحلیل عنصری پوشش کامپوزیت سهتایی هیدروکسی آپاتیت – فورستریت – شیشه زیست فعال به کمک طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) نتایج تحلیل عنصری به کمک طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس پوشش کامپوزیت نانوساختار سهتایی

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱ www.SID.ir

هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال بر زیرلایـه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال در شکل (۵) نـ شان داده شـده اسـت. پیکهای کرم، آهن و نیکل متعلق به فولاد زنگ نـزن ۳۱۶ ال بـه عنوان زیرلایه است. وجود پیکهای کلسیم(Ca)، فسفر(P)، سیلیسیم(Si) و منیزیم (Mg) دلالـت بـر وجـود عناصـر اصـلی تشکیلدهنده پوشش تهیه شده است. همچنین در شکل (۶)، نقشه EDX مربوط به پوشش کامپوزیتی تهیـه شـده نـشان داده شده است. همانگونه که در این تصاویر دیده می شود، توزیع یکسانی از عناصر تشکیل دهنده ماده قابل مشاهده است. از طرف دیگر، الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش کامپوزیت سەتايى ھىدروكسى كپاتېت- فورسىترىت- شيىشە زيىست فعال حضور عناصر تشکیل دهنده هر سه فاز را تأئید کرده است. دو علت ذکر شده به همراه اطلاعات موجود در زمینه تشکیل پیوند با استخوان توسط هر سه ماده ذکر شده ناشی از زیست فعالی مناسب آنها [۴و۱۱و۱۵] دلیلی بر کامپوزیت بودن ترکیب حاضر مى باشد.

۴-۳- تحلیل TEM

شکل (۷) میکرو گراف TEM نانوپودر کامپوزیت سهتایی هیدروکسی آپاتیت – فورستریت – شیشه زیست فعال تراشیده شده از سطح پوششهای تهیه شده و در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شده را نشان میدهد. همان گونه که در تصاویر مشاهده می شود، اندازه ذرات نانوپودر بهدست



شکل ۵- نتایج تحلیل عنصری پوشش کامپوزیت نانوساختار هیدروکسیآپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال به کمک طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس



شکل ۶- نقشه طیفسنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس پوشش کامپوزیت نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال



شکل۷– تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوپودر کامپوزیت سهتایی هیدروکسیآپاتیت-فورستریت- شیشه زیست فعال تف جوشی شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱



شکل۸– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوششهای با درصدهای مختلف فورستریت (d)F3, c)F2, b)F1,a)F0) پس از قرارگیری در محلول شبیه سازی شده بدن به مدت ۲۸ روز

آمده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

كامپوزيتي تهيه شده

به منظور ارزیابی تأثیر گنجانـدن فورسـتریت بـر زیـست فعالی نمونهها، پوششهای تهیه شده در مایع شبیهسازی شده بدن (SBF) فرو برده شد. تغییرات بر سطح پوشـشهای تهیـه شده در فاصلههای زمانی از پیش تعیین شده در تماس با (SBF) بەوسىلە فرو بردن پوششھاى نانوكامپوزىتى تھيە شـدە در محلول شبیه سازی شده بدن انجام شد. تغییرات مورفولوژی سطح پوششهای تهیه شده پس از غوط هوری در فاصله زمانهای از پیش تعیین شده تحلیل شده است. میکروسکوپ الکترونی روبے شی (SEM) به منظور مطالعه تغییرات مورفولوژی که در سطح پوشش پـس از غوطـهوری در SBF استفاده شد.

پوششهای نانوکامپوزیتی هیدروکسیآپاتیـت- فورسـتریت-شیشه زیست فعال با مقادیر مختلف فورستریت در مایع

> مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱ www.SID.ir

شبیهسازی شده بدن تحت شرایط فیزیولوژیکی pH7.4 در مای 0.1±37.4 برای یک فاصله زمانی یک تـا چهـار هفتـه ۳- ۵- ارزیابی زیست فعالی داخل بدن پوششهای برای ارزیابی خارج بدن است. شکل (۸) بخشهای (A-D) نشان میدهند لایه آپاتیت تـشکیل شـده بـر پوشـشهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف فورستریت پس از غوطهوری در محلول شبیهسازی شده بدن به مدت ۲۸ روز را نـشان میدهد. همانگونه که دیده میشود، رشد لایه آپاتیت برای پوششهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف فورستریت متمایز از یکدیگر است. قابل مشاهده است که لایه سطحی با افزایش در مقدار فورستریت ضخیمتر میشود.

۳– ۶– ارزیابی به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی

شکل (۹) توپوگرافی سـه بعـدی معمـول میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسیآپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال را نـشان مىدهد. تصوير ميكروسكوپ نيروى اتمى نشان مىدهـد كـه سطح پوشـش زبـر اسـت. انـدازه کريـستالهاي تعيـين شـده



شکل ۹- توپوگرافی سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از پوشش کامپوزیتی نانوساختار تهیه شده

بهکمک میکروسکوپ نیروی اتمی کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود.

۵- نتیجه گیری

پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت-فورستریت- شیشه زیست فعال به روش سل- ژل و شیوه پوششدهی غوطهوری تهیه شد. دمای بهینه به منظور عملیات حرارتی پوششهای نانوساختار تهیه شده ۶۰۰ درجه سانتیگراد

- 1. X-ray diffraction
- 2. scanning electron microscopy

energy disperse X-ray
atomic force microscopy

كاشتنيهاي يزشكي باشد.

5. joint committee on powder diffraction standards

مراجع

واژه نامه

 Czka, M., Cholewa, K., and Czka-Osyczka, A., "Gel-Derived Powders of CaO-P₂O₅-SiO₂ System as a Starting Material to Production of Bioactive Ceramics," *J. Alloys Compd.*, Vol. 248, pp. 42–51, 1997.

است. در این دما، پوششهای تهیه شده هموژن، یکنواخت و عاری از ترک با اندازه کریستالهای تشکیل دهنده کمتر از ۱۰۰

نانومتر است. نتایج حاصل نشانگر آن است که پوششهای

كامپوزيتى نانوساختار هيدروكسي آپاتيت- فورستريت- شيشه

زیست فعال می تواند کاندیدای مناسبی برای استفاده بر روی

- Ohgushi, H., Goldberg, V.M., and Caplan, A.I., "Hetrotopic Osteogenesis in Porous Ceramics Induced by Marrow Cells," *J. Orthop Res.*, Vol. 7, pp. 568–578, 1989.
- 3. Albee, F.H., and Morrison, H.F., "Studies in Bone Growth: Triple Calcium Phosphate as a Stimulus to Osteogenesis, "*Ann. Surg.*, Vol. 71, pp. 32, 1920.
- Fathi, M.H., and Hanifi, A., "Evaluation and Characterization of Nanostructure Hydroxyapatite Powder Prepared by Simple Sol–Gel Method," *Mater. Lett.* Vol. 61, pp. 3978-3983, 2007.
- Sung, Y., Lee, J., and Yang, J., "Crystallization and Sintering Characteristics of Chemically Precipitated hydroxyapatite Nanopowder," *J. Cryst. Growth.* Vol. 262, pp. 467, 2004.
- 6. Balamurugan, A., Ballosier, G., Kannan, S., and

Rajeswari, S., "Elaboration of Sol–Gel Derived Apatite Films on Surgical Grade Stainless Steel for Biomedical Applications, "*Mater. Lett.* Vol. 60, pp. 2288-2293, 2006.

- Suchanek, W., and Yoshimura, M., "Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement," *J. Mater. Res.*, Vol. 13, pp. 94–117, 1998.
- Ong, J.L., and Chan, D.C.N., "Hydroxyapatite and their Use as Coatings in Dental Implants: a Review," *Annu. Rev. Biomed. Eng.* A., Vol. 28, pp. 667, 2000.
- Izquierdo-Barba, I., Salinas, A.J., and Vallet-Reg, M., "Effect of the Continuous Solution Exchange on the in Vitro Reactivity of a CaO-SiO₂ Sol-Gel Glass," *J. Biomed. Mater. Res.* Vol. 51, pp. 191-199, 2000.
- Daniel, C., Clupper, J.J., Mecholsky, D.C., and Greenspan, D., "Bioactivity of Tape Cast and Sintered Bioactive Glass Ceramic in Simulated Body Fluid," *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 2599–2606, 2002.
- 11. Fathi, M.H., and Kharaziha, M., "The Effect of

مواد پیشرفته در مهندسی ، سال ۳۱، شمارهٔ ۲، پاییز ۱۳۹۱

۱۰

Fluorine Ion on Fabrication of Nanostructure Forsterite during Mechanochemical Synthesis," J. Alloys Compd., Vol. 472, pp. 540-545, 2009.

- Liu, M., Troczynski, T., and Tseng, W.J., "Water-Based Sol–Gel Synthesis of Hydroxyapatite: Process Development," *Biomaterials*, Vol. 22, pp.1721–1730, 2001.
- Fathi, M.H., and Doost mohammadi, A., "Preparation and Characterization of Sol-Gel Bioactive Glass Coating for Improvement of Biocompatibility of Human Body Implant," *Mater. Sci. Eng.* A., Vol. 474, pp. 128-133, 2008.

- Kharaziha, M., and Fathi, M.H., "Synthesis and Characterization of Bioactive Forsterite Nanopowder," *Ceram. Int.* Vol. 35, pp. 2449-2454, 2009.
- Pang, Y.X., Bao, X., "Influence of Temperature, Ripening Time and Calcination on the Morphology and Crystallinity of Hydroxyapatite Nanoparticles," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1697–1704, 2003.
- 17. JCPDS Card No. 34-0189, 1984.
- 18. JCPDS Card No. 9-432, 1994.

دانش، اصفهان، چاپ اول ۱۳۸۶.

- Hsieh, M.F., Perng, L.H. and Chin, T.S., "Hydroxyapatite Coating on Ti6Al4V Alloy Using a Sol–Gel Derived Precursor," *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 74, pp. 245–250, 2002.
- Liu, D.M., Yang, Q., and Troczynski, T., "Sol-Gel Hydroxyapatite Coatings on Stainless Steel Substrates," *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 691–698, 2002.
- Gross, K.A., Chai, C.S., Kannangara, G.S.K., and Ben-Nissan, B., "Thin Hydroxyapatite coatings via Sol-Gel Synthesis", *J. Mater Sci: Mater Med*, Vol.9, pp. 839-843, 1998.
- Kim, H.W., Koh, Y.H, Li, L.H., Lee, S., and Kim, H.E., "Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate with Titania Buffer Layer Processed by Sol-Gel Method," *Biomaterials*, Vol. 25, pp. 2533– 2538, 2004.
- Lopatin, C.M., Pizziconi, V., Alford, T.L., and Laursen, T., "Hydroxyapatite Powders and Thin Films Prepared by a Sol-Gel Technique," *Thin Film Solids*, Vol.326, pp. 227-232, 1998.
- 25. Seok Kim, II., and Kumta, P.N., "Sol–Gel Synthesis and Characterization of Nanostructured Hydroxyapatite Powder," *Mater. Sci. Eng.*, B, Vol.111, pp. 232–236, 2004.