

# تولید نانوپودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با تکنیک سل-ژل

دکتر محمد حسین فتحی<sup>\*</sup>، دکتر وجیه السادات مرتضوی<sup>۱</sup>، دکتر پریسا خدامباشی امامی<sup>۲</sup>

## چکیده

**مقدمه:** هدف از پژوهش حاضر، تولید نانوپودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به روش سل-ژل و مشخصه یابی و ارزیابی آن برای استفاده در تهیه ترمیم‌های دندان‌های بود.

**مواد و روش‌ها:** برای تولید پودر، مقداری اکسی‌کلراید زیرکونیم و نیترات ایتریم به نسبت لازم جهت دست‌یابی به سه درصد مولی ایتریا در ترکیب نهایی در اتانول خالص حل و محلول اولیه تهیه شد. محلول اولیه بر روی همزن مغناطیسی در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد تا سل شفاف به دست آمد. با هم زدن سل حاصل، ژل تشکیل شد. ژل پس از چندین بار شستشو با آب بدون یون، در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۰ ساعت خشک گردید. سپس پودر حاصل ابتدا با نرخ  $0/5$  درجه بر دقیقه تا دمای  $400^{\circ}\text{C}$  و سپس با نرخ  $5$  درجه بر دقیقه در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت زمان ۱، ۲ و ۳ ساعت حرارت‌داده شد. از تکنیک‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) برای شناسایی ساختار و فازها، تعیین اندازه کریستالیت‌ها و اندازه دانه‌های پودر، بررسی مرفولوژی پودر و بنیان‌های موجود در محصول، استفاده شد.

**یافته‌ها:** یافته‌ها تأیید نمود که پودر نانومتری زیرکونیای پایدار شده با سه درصد مولی ایتریا با اندازه کریستالیت حدود ۲۰ نانومتر و اندازه ذرات حدود ۸۰ نانومتر تهیه شده است. دما و زمان کلسینه کردن بهینه برای تهیه محصول، به ترتیب  $600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد و ۳ ساعت می‌باشد.

**نتیجه‌گیری:** نانوپودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با خواص ویژه‌ای که ناشی از ساختار در مقیاس نانو می‌باشد با موفقیت تولید شد. با کاهش اندازه دانه سرامیک تولید شده از پودر نانومتری زیرکونیا، خواص مورد بهبود می‌یابد. بنابراین، استفاده از نانوپودر تولید شده برای تهیه ترمیم‌های مصرفی در دندان‌پزشکی مثل اینله، انله، پست و کور، کراون و بریج دندان‌های پیشنهاد می‌شود.

**کلید واژه‌ها:** زیرکونیا، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، نانوپودر زیرکونیا، ترمیم دندان‌های، کراون، ونیر.

\* دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان (مؤلف مسؤول)  
v\_mortazavi @ dnt.mui.ac.ir

۱: استاد، گروه ترمیمی و مرکز تحقیقات دکتر ترابی‌نژاد، دانشکده دندان‌پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

۲: کارشناس ارشد مهندسی مواد

این مقاله در تاریخ ۸۷/۴/۲ به دفتر مجله رسیده، در تاریخ ۸۷/۵/۲۴ اصلاح شده و در تاریخ ۸۷/۶/۲۱ تأیید گردیده است.

مجله دانشکده دندان‌پزشکی اصفهان  
۱۳۸۷: ۴(۳)، ۱۱۱ تا ۱۲۰

## مقدمه

زیرکونیای پایدار شده با سه درصد مولی ایتریا (3Y-TZP) به واسطه خواصی نظیر پایداری شیمیایی و ابعادی خوب، استحکام مکانیکی خوب، چقرمگی (Toughness) و ضریب یانگ (Young's Modulus) مناسب، به عنوان یک بیوسرامیک برای ساخت پروتزهای جراحی، ارتوپدی و تهیه ترمیم‌های دندان‌های مورد توجه قرار گرفته است [۱]. در سال‌های اخیر، جهت توسعه زیرکونیا انواع مختلفی از محلول‌های جامد برای کاربردهای زیست-پزشکی ارزیابی و آزمایش شد، ولی تحقیقات بعدی بر سرامیک‌های زیرکونیا-ایتریا با ریزساختار دانه ریز و شبکه تتراگونال زیرکونیا (TZP) تمرکز بیشتری پیدا نمود [۲، ۳]. پلی‌کریستال زیرکونیای تتراگونال مورد استفاده در جراحی، توسط استاندارد ASTM F1873-98 و ISO13356 تأیید و عرضه می‌شود [۴]. تا سال ۱۹۹۹ میلادی، تعداد سیصد هزار گوی مفصل ران مصنوعی زیرکونیایی در بدن بیماران قرار گرفته، که این میزان در سال ۲۰۰۶ میلادی به ششصد هزار عدد رسیده است. جامعه دندان‌پزشکی نیز با پی بردن به مزایای زیبایی و خواص مکانیکی زیرکونیا به شدت از آن استقبال کرده، بازار زیرکونیا برای کاربردهای پزشکی به طور متوسط سالانه حدود ۱۲ درصد رشد نشان می‌دهد [۵].

زیرکونیا هیچ گونه فرایند خوردگی را در محیط‌های بیولوژیکی نشان نمی‌دهد و اغلب در بدن موجود زنده پایدار می‌ماند. پژوهش‌های آزمایشگاهی و کلینیکی در بدن نشان می‌دهد که زیرکونیا به طور چشمگیری توسط بافت اطراف مورد پذیرش قرار می‌گیرد. زیرکونیا با استخوان پیوند شیمیایی برقرار نمی‌کند و به عنوان بیوماده خنثی شناخته شده است [۶]. استانداردهای ASTM F748-82 و ASTM F763-82 و نیز استاندارد ISO10993، راهنمای مناسبی برای آزمون بیولوژیکی مواد مصرفی برای کاربردهای ارتوپدی است. بر اساس آزمون‌های مذکور، نشان داده شده است که زیرکونیا خاصیت سمی ندارد و سازگاری زیستی خوبی نشان می‌دهد [۴].

پژوهش‌های گسترده‌ای به منظور کاربرد زیرکونیا در دندان‌پزشکی صورت گرفته و اطلاعات مطلوبی درباره ساخت و ارزیابی خواص زیرکونیا برای تهیه بریج دندان‌ها، ونیر، سازه‌های تمام‌سرامیکی، اینله و کراون دندان‌ها در دسترس است [۷-۱۳]. از

آن جا که سرامیک‌های دندان‌های ترد بوده، مقاومت به شکست و استحکام خمشی کمی دارند، امکان ساخت ترمیم‌های دندان‌های تمام‌سرامیکی از آن‌ها محدود می‌باشد. در حال حاضر، به کارگیری سرامیک زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (Y-TZP)، از طریق طراحی و ساخت به کمک کامپیوتر (CAD/CAM) در دندان‌پزشکی، ساخت ترمیم‌های تمام‌سرامیکی را مقدور ساخته است. سرامیک زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (Y-TZP)، خواص نوری عالی نسبت به دیگر گروه‌های مواد، عملکرد و کارایی مکانیکی عالی، استحکام و مقاومت به شکست زیاد و چقرمگی شکست فوق‌العاده نسبت به سایر سرامیک‌های دندان‌ها از خود نشان داده است [۱۴، ۱۷]. تهیه ایمپلنت‌های دندان‌ها، اینله، انله، پست و کور، کراون و بریج دندان‌ها از زیرکونیا در دهه پایانی قرن بیستم گزارش شده است [۱۲، ۱۶]. از آن جا که زیرکونیای پایدار شده با ایتریا (Y-TZP) خواص مکانیکی مناسبی دارد، جهت ساخت بریج‌های دندان‌ها تمام‌سرامیکی برای جایگزینی دندان‌های آسیا مورد توجه قرار گرفته است [۷]. این ماده به طور موفقیت آمیزی به صورت ایمپلنت دندان‌ها در حیوانات آزمایش شده است [۱۵]. به تازگی نیز پست‌های تهیه شده از زیرکونیای پایدار شده برای ترمیم دندان‌های معالجه ریشه شده معرفی شده است [۱۹-۱۶]. پژوهش‌های گسترده‌ای نیز به منظور بهینه‌سازی شرایط تولید زیرکونیای پایدار شده با ایتریا جهت کاربردهای دندان‌پزشکی صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به افزودن اکسیدهای رنگی به سرامیک زیرکونیا به منظور ایجاد ترمیم‌های هم‌رنگ دندان اشاره نمود [۲۰].

پلی‌کریستال زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا (Y-TZP) با اندازه دانه زیر میکرون، خواصی نظیر استحکام خمشی و چقرمگی شکست بالا در دمای اتاق از خود نشان می‌دهد. با کاهش اندازه دانه‌ها به محدوده نانومتر، می‌توان این خواص را بهبود بخشید [۲]. با کاهش اندازه دانه‌های سرامیک تولید شده از پودر نانومتری زیرکونیا، خواص نوری بهبود یافته‌ای از لحاظ شفافیت و نیمه شفافیت حاصل می‌شود. بهبود خواص نوری به ویژه برای ساخت مواردی چون کراون و ونیر دندان‌ها اهمیت به‌سزایی دارد [۲۱].

در پژوهش حاضر تلاش شد تا با اجرای حداقل مراحل ممکن به روش سل-ژل، فرایند ساده و به نسبت سریعی جهت

ژل خشک شده در یک کوره قابل برنامه‌ریزی ابتدا با نرخ ۰/۵ درجه بر دقیقه تا دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و سپس با نرخ ۵ درجه بر دقیقه در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان سه ساعت حرارت داده شد. به منظور بررسی امکان کلسینه کردن نمونه در زمان‌های کمتر، نمونه‌هایی نیز علاوه بر زمان ۳ ساعت به مدت زمان‌های ۱ و ۲ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، حرارت دهی شد. در جدول ۱ شرایط آماده‌سازی نمونه‌های مختلف همراه با نام‌گذاری آنها آورده شده است.

به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده و همچنین تعیین اندازه کریستالیت‌ها، پودر آماده شده توسط آزمون پراش پرتوی ایکس با دستگاه فلیپس (Philips) مدل XPert-MPD System تحت ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر مورد بررسی قرار گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس با استفاده از لامپ  $CuK\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم در بازه ۲۰ تا ۸۰ درجه و اندازه گام ۰/۰۲ و زمان هر گام ۵ ثانیه به دست آمد. پس از حصول الگوی پراش پرتوی ایکس، فازها و اجزای سازنده آن از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد اطلاعات نرم‌افزار دستگاه مشخص و تعیین گردید. تعیین اندازه کریستالیت‌های نانو پودر تهیه شده هم با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس و نیز رابطه  $d = 0.89 \lambda / \beta \cdot \cos\theta$  به انجام رسید. در رابطه مذکور،  $d$  اندازه دانه‌ها بر حسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر با ۰/۱۵۴ نانومتر)،  $\beta$  عرض بلندترین پیک در نصف ارتفاع آن بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه پیک می‌باشد.

تولید نانوپودر زیرکونیای پایدار شده با سه درصد مولی ایتریا حاصل شود. دستیابی به فناوری تهیه نانوپودر زیرکونیا ممکن است ضمن موفقیت در تولید این بیوسرامیک در مقیاس نانو در کشور، با حصول خصوصیات مطلوب مثل خواص مکانیکی و نوری برتر مورد نظر در دندان‌پزشکی، کشور را از وارد کردن محصول از خارج بی‌نیاز سازد.

## مواد و روش‌ها

این پژوهش از نوع تجربی-آزمایشگاهی و بدون جهت بود. جمعیت مورد پژوهش، نمونه‌های تهیه شده زیرکونیای پایدار شده بود. برای تولید پودر زیرکونیای پایدار شده با سه درصد مولی ایتریا (3Y-TZP) به روش سل-ژل، مقدار مشخصی از اکسی‌کلراید زیرکونیم،  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (BDH Chemicals, UK) و نترات ایتریم  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich, Germany) به نسبت لازم جهت دستیابی به سه درصد مولی ایتریا ( $Y_2O_3$ ) در ترکیب نهایی در اتانول خالص (Merk Chemicals, Darmstadt, Germany) با خلوص بیش از ۹۹ درصد حل و محلول اولیه با غلظت ۰/۰۰۱ مول بر لیتر تولید شد. محلول اولیه بر روی همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد تا سل شفاف به دست آمد. با همزدن سل حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط مذکور، ژل تشکیل شد. جهت حذف یون کلر، ژل چندین بار با آب بدون یون شستشو داده شد. عمل شستشو تا هنگامی تکرار گردید که رسوبی به هنگام اضافه کردن محلول نترات نقره ( $AgNO_3$ ) یک دهم مولار مشاهده نشد. ژل شستشو داده شده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت خشک گردید. پودر حاصل از

جدول ۱. شرایط و نحوه آماده‌سازی نمونه‌های مختلف.

نمونه	دمای هم‌زدن (C°)	حلال	دمای خشک کردن (C°)	دمای کلسینه کردن (C°)	زمان کلسینه کردن (ساعت)
S <sub>2</sub>	۵۰	اتانول	۵۰	۶۰۰	۱
S <sub>3</sub>	۵۰	اتانول	۵۰	۶۰۰	۲
S <sub>4</sub>	۵۰	اتانول	۵۰	۶۰۰	۳

### یافته‌ها

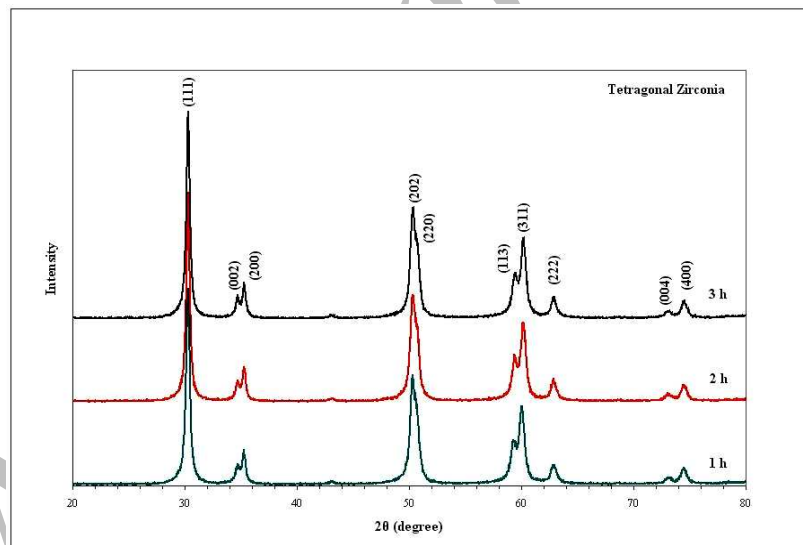
الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت در شکل ۱ مشاهده می‌شود. تمامی پیک‌های ظاهر شده متعلق به فاز تتراگونال زیرکونیا است.

با استفاده از معادله شرر، اندازه کریستالیت پودرهای کلسینه شده به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد محاسبه گردید، که در جدول ۲ ارائه شده است. لازم به ذکر است  $\beta$ ، عرض بلندترین پیک در نصف ارتفاع آن، یعنی پیک ظاهر شده در زاویه  $2\theta \approx 30.3^\circ$ ، از اطلاعات ارائه شده توسط نرم‌افزار APWD به دست آمد.

شکل ۲، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، پودر حاصل از عملیات خشک کردن ژل در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز در

برای بررسی بنیان‌های موجود در محصول تهیه شده، از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه Bomem-MB 100 در محدوده  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  و با سرعت روبش  $2 \text{ cm}^{-1}$  استفاده شد. این نوع طیف‌سنجی ابزار بسیار مفیدی برای شناسایی گروه‌های عاملی ترکیبات آلی می‌باشد. استفاده از چنین روشی کم و بیش در ترکیبات معدنی هم دیده می‌شود.

بررسی مورفولوژی سطحی پودر تولید شده، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30) انجام شد. ولتاژ مورد استفاده برای اجرای آزمون‌ها بین ۵ تا ۱۵ کیلو ولت بود. از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (Philips CM2000 FEG) نیز برای بررسی وضعیت ذرات پودر و تخمین اندازه ذرات نانو پودر تولیدی استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری، تصویر مستقیمی از ذرات و توزیع اندازه آنها نشان می‌دهد.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت.

جدول ۲. اندازه کریستالیت‌های پودر کلسینه شده به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد که به کمک اطلاعات الگوی پراش پرتو ایکس و با استفاده از رابطه شرر تعیین شد.

نمونه	S2 (۱،۶۰۰°C ساعت)	S3 (۲،۶۰۰°C ساعت)	S4 (۳،۶۰۰°C ساعت)
اندازه: (نانومتر)	۲۰٫۳	۲۱٫۲	۲۱٫۳

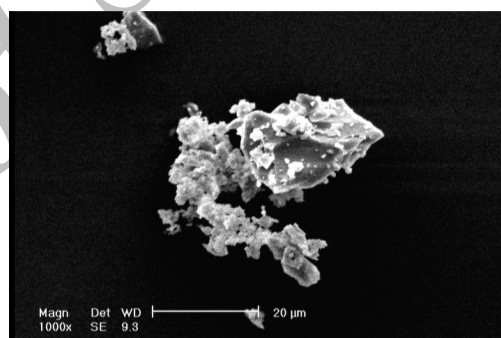
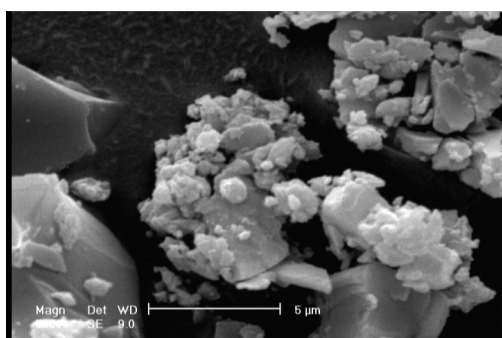
مدت ۳ ساعت نیز در شکل ۵-ج نشان داده شده است.

### بحث

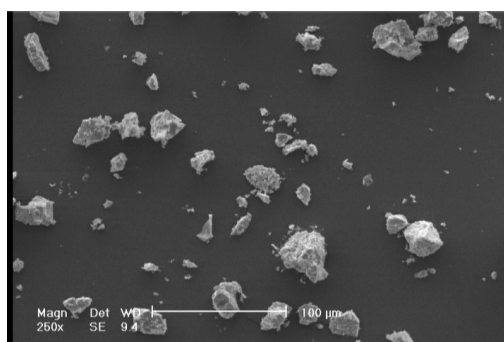
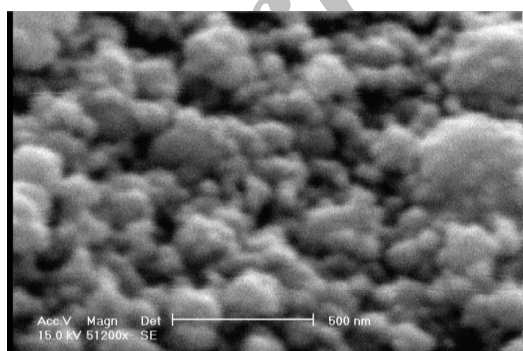
روش‌های مختلفی مثل سنتز پلاسمایی (plasma synthesis) فرایند هم‌رسوبی (co-precipitation)، رسوب گرمایی (hydrothermal precipitation) و نیز فرایند سل-ژل جهت تولید زیرکونیا وجود دارد [۲]. فرایند سل-ژل یک روش سنتز ویژه برای تولید و تهیه پودرهای غیر آلی ریز است که علاوه بر یکنواختی و خلوص بیشتر پودر تولیدی، امکان فراوری در دمای پایین را در مقایسه با سایر فرایندهای متداول فراهم می‌آورد. همچنین کنترل مورفولوژی ذرات کریستالی بسیار ریز و کاهش اندازه ذرات تا حد نانومتر نیز در این روش مقدور می‌باشد.

شکل ۳ ارایه شده است. میکروگراف‌های تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای پودر کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت در بزرگنمایی‌های مختلف در شکل ۴ آورده شده است.

شکل ۵-الف، طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) مربوط به سل تهیه شده از پیش‌سازها در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز، در محدوده تعداد موج ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ در سانتی‌متر مربع انجام شده است. در طیف مادون قرمز ژل حاصل از سل مذکور نیز (شکل ۵-ب)، باندهای پیش‌گفته حضور دارند و فقط به مقداری کمی از شدت آن‌ها کاسته شده است. نمودار طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به



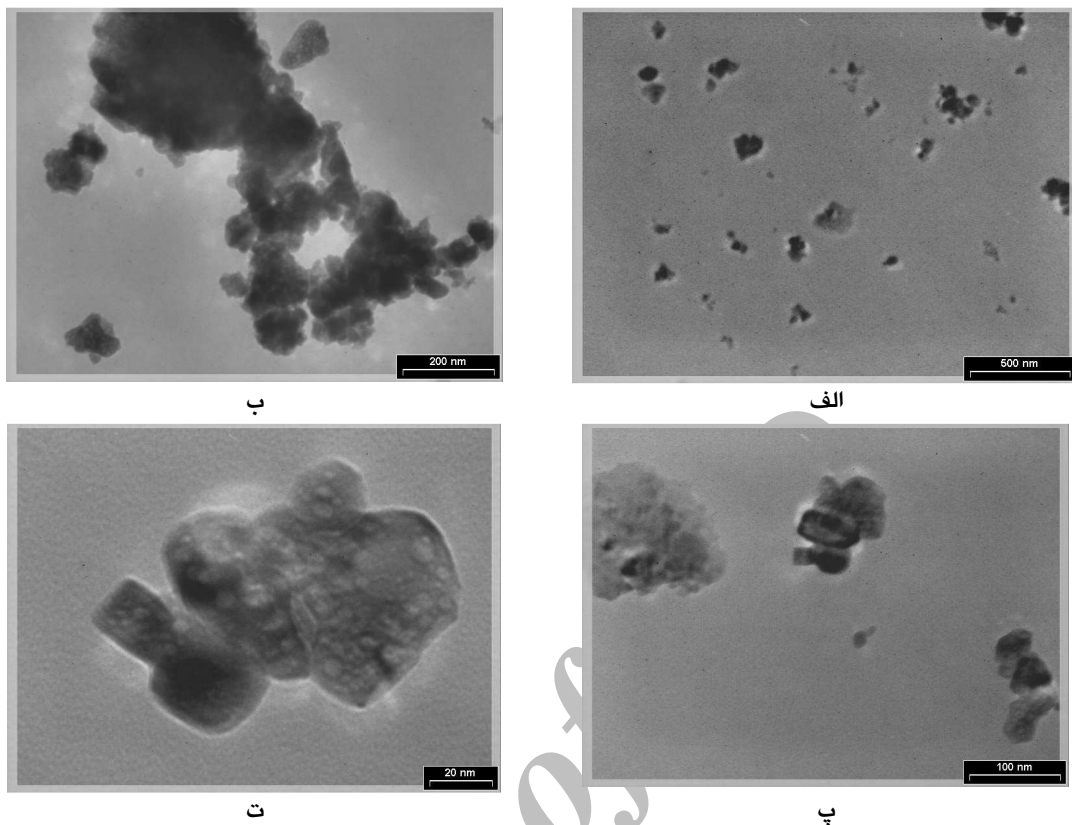
شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ژل خشک شده در ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت.



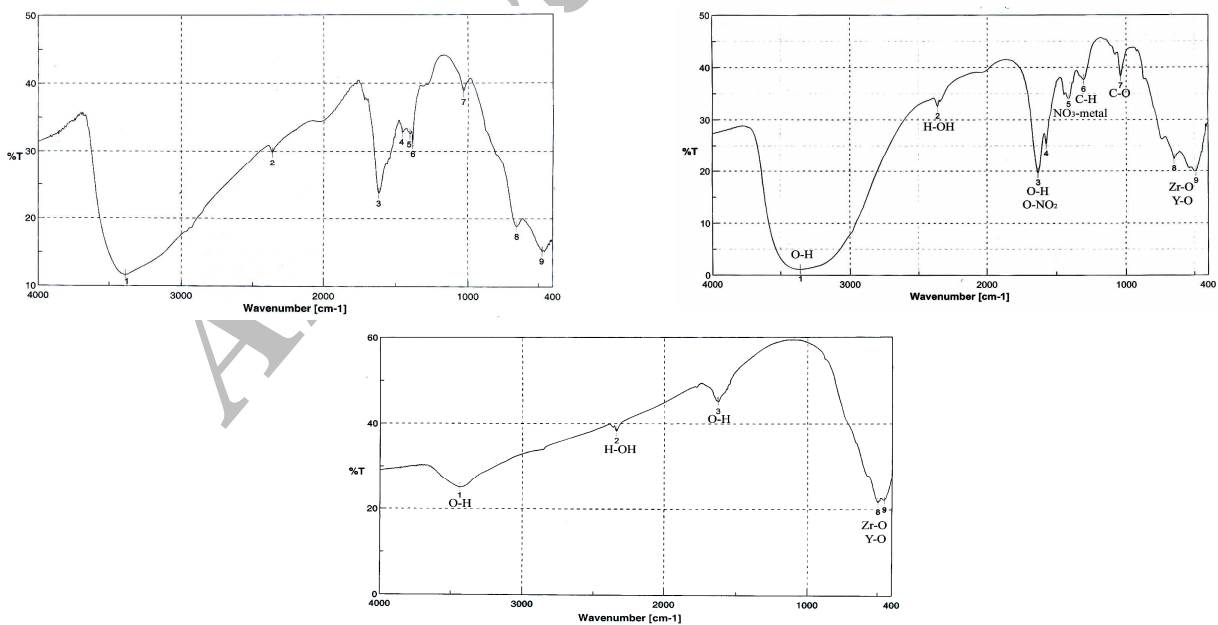
ب

الف

شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت.



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری پودر کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت



شکل ۵. (الف) طیف حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه از سل تهیه شده از پیش‌سازها در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد. (ب) طیف حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه از ژل خشک شده در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ ساعت. (ج) طیف حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه مربوط به پودر کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت.

زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، حتی با انتخاب ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد برای عملیات کلسینه کردن، همچنان پودر تولیدی تنها حاوی فاز تتراگونال بود [۲۷].

فرایند سل-ژل روشی بسیار حساس به عواملی همچون نوع و خلوص مواد اولیه است. علاوه بر این، تشکیل و پایداری فازهای مونوکلینیک و تتراگونال، بسیار وابسته به کاتالیزورهای به کار رفته، pH محلول، افزودنی‌های مورد استفاده و دمای کلسینه کردن است. تغییر در هر یک از موارد فوق موجب تغییر در دمای تشکیل فاز کریستالی و نوع (تتراگونال یا مونوکلینیک) و مقدار آن می‌گردد [۲۸]. به عنوان مثال، pH اسیدی محلول و حضور آنیون‌هایی نظیر  $SO_4^{2-}$ ، به افزایش دمای جوانه‌زنی فاز تتراگونال و پایداری آن تا دمای بالاتر در زیرکونیای خالص می‌انجامد [۲۹]. اختلاف بین دمای گزارش شده برای تشکیل و تجزیه فاز تتراگونال در پژوهش‌های مختلف نیز ناشی از چنین عواملی است. الگوی پراش پرتوی ایکس پودر کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های مختلف، در شکل ۱ نشان داده شده است. پهن‌شدگی قابل توجه پیک‌ها که در الگوی پراش پرتوی ایکس دیده می‌شود، اشاره به این موضوع دارد که پودر حاوی کریستالیت‌هایی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. مجموع پهن‌شدگی پیک‌های XRD شامل دو اثر می‌باشد، یکی ناشی از اندازه کوچک کریستالیت‌ها و دیگری ناشی از میکرو کرنش در مقیاس اتمی [۳۰]. عرض پیک ناشی از اندازه کوچک کریستالیت‌ها به تنهایی را می‌توان توسط رابطه شرر توصیف کرد و در نتیجه اندازه متوسط کریستالیت‌ها قابل تعیین است [۳۱].

همان طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود، اندازه کریستالیت‌های پودر زیرکونیای پایدار شده با سه درصد مولی ایتریا (3Y-TZP)، با افزایش زمان کلسینه کردن افزایش می‌یابد. البته اثر زمان بر افزایش اندازه کریستالیت‌ها بسیار کم است.

شکل ۲ مخلوطی از آگلومره‌های اسفنجی و ورقه‌ای را نشان می‌دهد. ژلی که در اثر واکنش تراکمی حاصل می‌شود، اغلب از ذرات کروی سل تشکیل شده که به شکل توده‌های حجیم (voluminous aggregates) در آمده است.

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس پودر تهیه شده (شکل ۱) نشان می‌دهد که پیک‌ها ناشی از فاز تتراگونال زیرکونیا می‌باشند، بدون این که هیچ‌گونه پیکی مربوط به ایتریا موجود باشد و نشانگر آن است که ایتریا به طور کامل در شبکه زیرکونیا حل شده است. پژوهشگران نشان داده‌اند که حل شدن کامل ایتریا در شبکه زیرکونیا به پایدار شدن فاز تتراگونال در زیرکونیا منجر می‌شود که با دیگرام فازی زیرکونیا-ایتریا نیز تطابق دارد [۲۲]. با افزایش مدت زمان کلسینه کردن از ۱ به ۳ ساعت، مکان و شکل پیک‌ها بدون تغییر می‌ماند، ضمن این که پیک جدیدی نیز مشاهده نمی‌شود (شکل ۱). از آن جا که رنگ پودر کلسینه شده در زمان‌های ۱ و ۲ ساعت خاکستری رنگ می‌باشد، که دلالت بر حضور کربن باقی مانده دارد، زمان ۳ ساعت برای کلسینه کردن نمونه‌ها به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

در روش سل-ژل، ایده اصلی و عمومی فرایند، به دست آوردن پیش‌سازهای پلیمری حاوی زنجیره‌های کلان‌مولکولی به طور تصادفی به یکدیگر پیچیده است که در درون آن کاتیون‌های فلزی به طور یکنواخت در مقیاس اتمی توزیع شده‌اند. تحرک کم کاتیون‌های فلزی در شبکه پلیمری به شدت ویسکوز، از تشکیل پیوندهای مخلوط فلز-اکسیدها توسط کاتیون‌های فلزی جلوگیری می‌کند. بنابراین سرامیک جامد تنها پس از حذف شبکه آلی تشکیل می‌شود، که این مسأله دمای بلوری شدن اکسید را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۳]. در کارهای پژوهشی انجام شده توسط پژوهشگران جهت تولید زیرکونیا به روش سل-ژل، گستره‌ای از دماهای مختلف بین ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد برای عملیات کلسینه کردن و تولید زیرکونیای کریستالی ذکر شده است. Kawaguti و همکاران [۲۴]، در دمای کلسینه ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد مخلوطی از فازهای تتراگونال و مونوکلینیک را برای زیرکونیای خالص گزارش کرده‌اند، در صورتی که Ksapabutr با کلسینه کردن پودر در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، هیچ‌گونه فاز کریستالی برای زیرکونیای خالص به دست نیاورده است [۲۵]. در اکثر پژوهش‌ها با انتخاب دمای کلسینه کردن برابر ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و بیشتر، پودر زیرکونیای خالص تولیدی مخلوطی از دو فاز تتراگونال و مونوکلینیک بود [۲۶]، ولی در مورد

که این امر از طریق خروج حلال میسر می‌شود. کاهش شدت پیک‌های مربوط به گروه‌های OH و C-O در طیف FTIR ژل در مقایسه با طیف سل که به خروج مقداری از حلال اشاره دارد، رخداد مکانیسم مذکور را نیز تأیید می‌کند. همچنین باند جذبی که در حدود  $1309 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود، ناشی از حالت قیچی C-H مربوط به الکل می‌گردد، که در طیف FTIR مربوط به ژل، این باند حذف گردیده است. این مورد نیز در توافق خوبی با مکانیسم مطرح شده می‌باشد. فرکانس ارتعاشی در  $1417 \text{ cm}^{-1}$  طیف FTIR سل و ژل نیز به ناهم‌آرایی (no-co-ordination) یون‌های نیترات ( $\text{NO}_3^-$ ) به یون فلزی اشاره دارد. در نواحی انرژی کم طیف هم، پیوند Y-O و Zr-O باندهای واضحی را هم در  $489 \text{ cm}^{-1}$  و هم در  $649 \text{ cm}^{-1}$  ایجاد می‌کنند (شکل ۵، طیف‌های الف و ب).

در شکل ۵ (ج) مشاهده می‌شود که شدت باند جذب ناشی از ارتعاش کششی O-H به طور قابل ملاحظه‌ای در اثر تبخیر و خروج آب در طی عملیات کلسینه کردن کاهش یافته، به نواحی انرژی بیشتر جا به جا شده است. طبق یک پژوهش انجام شده، این باند جذب مربوط به مولکول‌های آب با شدت کاهش یافته (ناحیه  $3434 \text{ cm}^{-1}$ ) ممکن است ناشی از رطوبت جذب شده از اتمسفر محیط توسط نمونه کلسینه شده باشد [۳۴]. همچنین در این طیف، باند مشاهده شده در حدود  $1624 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی O-H می‌باشد، که ملاحظه می‌شود در اثر کلسینه کردن از شدت آن بسیار کاسته شده است و نظریه فوق تأیید می‌شود.

نتایج مجموعه ارزیابی و آزمون‌های به عمل آمده حاکی از آن است که تهیه نانوپودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با موفقیت به انجام رسیده است. این محصول نانومتری با خواص ویژه‌ای که ناشی از ساختار در مقیاس نانو می‌باشد، ممکن است زمینه مناسبی را برای تهیه و ساخت ترمیم‌های مورد استفاده در دندان پزشکی مثل اینله، انله، پست و کور، کراون و بریج‌های دندان از زیرکونیا فراهم آورد. بدیهی است با کاهش اندازه دانه‌های سرامیک تولید شده از پودر نانومتری زیرکونیا، خواص نوری بهبود می‌یابد که به ویژه برای ساخت مواردی چون کراون و ونیر دندانی اهمیت به سزایی دارد.

آگلومره‌ها در پودر حاصل از ژل خشک شده اشاره به این مطلب دارد که آنها ممکن است استحکام کمی داشته، به راحتی تغییر شکل دهند. در اثر کلسینه کردن، این آگلومره‌ها کریستالی شده، شکل آنها بیشتر مجزا می‌شود، در حالی که تخلخل آنها نیز کاهش می‌یابد (شکل ۳).

ذرات پودر نانومتری زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به روش سل-ژل، توده‌هایی (aggregates) با اندازه تقریبی ۱۰ میکرون و کمتر تشکیل داده‌اند. مشابه چنین رفتاری در اکثر پژوهش‌های انجام گرفته جهت تولید پودر زیرکونیای پایدار شده توسط روش‌های شیمی تر از جمله روش سل-ژل نیز مشاهده شده است [۲۳، ۳۲، ۳۳].

میکروگراف‌های تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، اشاره به این مطلب دارد که اندازه پودر سنتز شده زیرکونیای پایدار شده در پژوهش حاضر در حد نانومتر می‌باشد و ذرات حتی در حالت آگلومره شده، شامل کریستالیت‌های ریز می‌باشد. به عنوان مثال، شکل ۴ (ت)، یک ذره با اندازه حدود ۸۰ نانومتر را نشان می‌دهد که حاوی کریستالیت‌هایی با اندازه ۲۰ نانومتر می‌باشد. این مورد، مطالب و نتایج ذکر شده قبلی (شکل ۳ قسمت ب) و جدول ۲ را نیز تأیید می‌کند. به طور کلی، نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد که اندازه متوسط ذرات برای پودر کلسینه شده حدود ۸۰ نانومتر می‌باشد، که در توافق خوبی با نتایج آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی است.

طیف باندهای مختلف جذب که در شکل ۵ نشان داده شده، باند وسیعی ناشی از ارتعاشی کششی OH در  $3358 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که حاکی از حضور آب مولکولی (به صورت آزاد یا H پیوند داده) است. پیک جذب در محدوده  $2361 \text{ cm}^{-1}$ ، اشاره به حضور هیدروژن متصل شده به OH دارد. باند جذب در حدود  $1632 \text{ cm}^{-1}$  ناشی از ارتعاش خمشی O-H (تأیید حضور آب آزاد) و ذرات نیتراتی (کشش غیر تقارنی O-NO<sub>2</sub>) می‌باشد. باند مشاهده شده در  $1040 \text{ cm}^{-1}$  نیز ناشی از ارتعاش کششی C-O الکل اولیه است.

مکانیسم تشکیل ژل از سل کلوتیدی، غلبه نیروی جاذبه واندروالس بین ذرات سل بر نیروی دافعه بین آنها می‌باشد،



## نتیجه گیری

پودر نانومتری زیرکونیای پایدار شده با سه درصد مولی ایتریا با اندازه کریستالیت حدود ۲۰ نانومتر و اندازه ذرات حدود ۸۰ نانومتر تولید شد. دما و زمان پهنه کلسینه کردن برای تولید پودر زیرکونیای پایدار شده با سه درصد مولی ایتریا تحت شرایط آزمایشگاهی به کار رفته در این پژوهش به ترتیب ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و ۳ ساعت می‌باشد. روش سل-ژل به کار رفته در این پژوهش بسیار ساده است، به طوری که می‌توان آن را بدون نیاز به کنترل پارامترهای متعدد نظیر pH، جهت تولید پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا به صورت تجاری برای کاربردهای دندان‌پزشکی به کار برد. این محصول نانومتری با خواص ویژه‌ای که ناشی از ساختار در مقیاس نانو می‌باشد،

ممکن است زمینه مناسبی را برای تهیه و ساخت ترمیم های مورد استفاده در دندان‌پزشکی مثل اینله، انله، پست و کور، کراون و بریج‌دندانی از زیرکونیا فراهم آورد. بدیهی است با کاهش اندازه دانه‌های سرامیک تولید شده از پودر نانومتری زیرکونیا، خواص نوری بهبود می‌یابد که به ویژه برای ساخت مواردی چون کراون و ونیر دندانی اهمیت به سزایی دارد.

## تشکر و قدردانی

این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی با کد IMSB842 و با حمایت مالی دانشگاه صنعتی اصفهان به اجرا درآمده است. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی اصفهان سپاسگزاری می‌شود.

## References

- Hench LL, Wilson J. An Introduction to Bioceramics, Advanced Ceramic Society. Vol 1. Singapore: World Scientific Publishing Co; 1998. p. 139-80.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999; 20(1): 1-25.
- Wattanasiriwech D, Wattanasiriwech S. A sol-powder coating technique for fabrication of yttria stabilised Zirconia. *Mater Res Bull* 2006; 41(8): 1437-146.
- American Society for Testing and Materials. F1873-98, Standard specification for high-purity dense yttria tetragonal zirconium oxide polycrystal (Y-TZP) for surgical implants. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials; 1998.
- Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 2006; 27(4): 535-43.
- Li J, Hastings GW. Oxide bioceramics: Inert ceramic materials in medicine and dentistry. In: Black J, Hastings GW. *Handbook of Biomaterials Properties*. London. Chapman and Hall; 1998. p. 340-54.
- Sundh A, Molin M, Sjogren G. Fracture resistance of yttrium oxide partially-stabilized zirconia all-ceramic bridges after veneering and mechanical fatigue testing. *Dent Mater* 2005; 21(5): 476-82.
- Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater* 2004; 20(5): 449-56.
- Filiaggi MJ, Pilliar RM, Abdulla D. Evaluating sol-gel ceramic thin films for metal implant applications. II. Adhesion and fatigue properties of zirconia films on Ti-6Al-4V. *J Biomed Mater Res* 1996; 33(4): 239-56.
- Luthardt RG, Holzhueter MS, Rudolph H, Herold V, Walter MH. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent Mater* 2004; 20(7): 655-62.
- Sundh A, Sjogren G. Fracture resistance of all-ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering. *Dent Mater* 2006; 22(8): 778-84.
- Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dent Mater* 2002; 18(8): 590-5.
- Taskonak B, Yan J, Mecholsky JJ, Jr., Sertgoz A, Kocak A. Fractographic analyses of zirconia-based fixed partial dentures. *Dent Mater* 2008; 24(8): 1077-82.
- Martinella R. Selection and application of wear resistant materials to increase service life of components. In: Vincenzini P. *Innovative Materials*. Faenza: Techna Srl publication; 1993. p. 441-63.
- Rose RM, Nusbaum HJ, Schneider H, Ries M, Paul I, Crugnola A et al. On the true wear rate of ultra high-molecular-weight polyethylene in the total hip prosthesis. *J Bone Joint Surg Am* 1980; 62(4): 537-49.
- Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. *J Esthet Dent* 1995; 7(2): 73-80.
- Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008; 24(3): 299-307.

18. Dietschi D, Romelli M, Goretti A. Adaptation of adhesive posts and cores to dentin after fatigue testing. *Int J Prosthodont* 1997; 10(6): 498-507.
19. Kern M, Simon MHP, Strub JR. Clinical evaluation of all-ceramic zirconia posts: A pilot study. *J Dent Res* 1997; 76: 293.
20. Cales B. Colored zirconia ceramics for dental application. *Proceeding of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine*. New York, USA; 1998.
21. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: core and veneer materials. *J Prosthet Dent* 2002; 88(1): 10-5.
22. Song SH, Weng LQ, Li Q, Wang HZ, Yuan ZX, Tang XH, et al. Production of nano-sized yttria-stabilised zirconia powder by means of sol-gel supercritical fluid drying. *J Mat Sci* 2005; 40(6): 1547-8.
23. Laberty-Robert Ch, Ansart F, Deloget C, Gaudon M, Rousset A. Powder synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2-8\%Y_2O_3$  via a polymerization route. *Mat Res Bull* 2001; 36(12): 2083-101.
24. Kawaguti CA, Chivacci LA, Pulcinelli SH, Santilli CV, Briois V. Structural features of phosphate and sulfate modified zirconia prepared by sol-gel route. *J Sol-Gel Sci Technol* 2004; 32(1-3): 91-7.
25. Ksapabutr B, Gulari E, Wongkasemjit S. Preparation of zirconia powders by sol-gel route of sodium glycozirconate complex. *Powd Technol* 2004(1); 148: 11-4.
26. Caruso R, Sanctis O, Macias-Garcia A, Benavidez E, Mintzer SR. Influence of pH value and solvent utilized in the sol-gel synthesis on properties of derived  $ZrO_2$  powders. *J Mat Process Technol* 2004; 152(3): 299-303.
27. Viazzi C, Deboni A, Ferreira JZ, Bonino JP, Ansart F. Synthesis of yttria stabilized zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production. *Solid State Sci* 2006; 8(9): 1023-8.
28. Corina A, Geiculescu V, Rack HJ. Atomic-scale structure of water-based zirconia xerogels by X-ray diffraction. *J Sol-Gel Sci Technol* 2001; 20(1): 13-26.
29. Wang JA, Valenzuela MA, Salmones J, Vázquez A, Garcia-Ruiz A, Bokhimi X. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. *Cataly Today* 2001; 68(1-3): 21-30.
30. Ying Ch, Xi-bin L. Preparation of  $ZrO_2$  spherical nanometer powders by emulsion processing route. *Trans Nonferr Metal Soc China* 2006; 16(2): 332-6.
31. Callity BD, *Elements of X-ray Diffraction*. London. Addison-Wesley; 1978. p. 235-302.
32. Diaz-Parralejo A, Macias-Garcia A, Cuerda-Correa EM, Caruso R. Influence of the type of solvent on the textural evolution of yttria stabilized zirconia powders obtained by the sol-gel method: Characterization and study of the fractal dimension. *J Non-Cryst Solid* 2005; 351(24-26): 2115-21.
33. Yao W, Tang Z, Zhang Z, Lu S. Preparation of 8 mol% yttria-stabilized zirconia by an oil flotation-assisted chemical coprecipitation route. *Mat Lett*. 2002; 57(1): 502-6.
34. Kumar P, Oka M, Ikeuchi K, Shimizu K, Yamamuro T, Okumura H, et al. Low wear rate of UHMWPE against zirconia ceramic (Y-PSZ) in comparison to alumina ceramic and SUS 316L alloy. *J Biomed Mater Res* 1991; 25(7): 813-28.