

## بررسی و مقایسه پوشش نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-آلومینا-زیرکونیا بر روی تیتانیوم در دو روش Dip-coating و Spin-coating

رکسانا فامیلی<sup>۱\*</sup>، مهران صولتی هاشجین<sup>۲</sup>، شهرام نامجوی نیک<sup>۳</sup> و علی نعمتی<sup>۴</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران، دانشکده مهندسی مواد، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

۳- مرکز پژوهشی صنعتی معدنی ۱/۳۶۸۸۴/الف رشته صنعتی مهندسی پزشکی، تهران

۴- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۶/۱۳، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۸/۱۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۹/۱۲

### چکیده

در این پژوهش، برای اولین بار از نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت به همراه آلومینا و زیرکونیا به عنوان پوشش بر تیتانیوم استفاده گردید. دو نوع پایه تیتانیوم خالص با درصد ناخالصی آهن متفاوت به عنوان پایه انتخاب شد و پس از آماده‌سازی با سل هیدروکسی آپاتیت-آلومینا-زیرکونیا پوشش داده شدند. روش پوشش دهی سل-ژل به دو صورت غوطه‌وری (Dip-coating) و چرخشی (Spin-coating) بر روی نمونه‌ها اعمال گردید. انتخاب این روش به دلیل ارزان بودن و قابلیت پوشش دهی انواع نمونه‌ها بوده است. با مقایسه پوشش‌های بدست آمده مشاهده شد که در روش Dip-coating، ترک کمتر و ساختار پوشش یکنواخت‌تر است. البته پوشش حاصل از روش Spin-coating نیز تقریباً یکنواخت است اما ترک‌های بیشتری در آن مشاهده می‌شود. فرآیند پوشش دهی در سه مرحله انجام شد که در بین سه مرحله کار، در مرحله ۲ از نظر همگنی پوشش در تمام قسمت‌ها و تعداد ترک‌ها، پوشش‌های بهتری بدست آمد. به نظر می‌رسد که استفاده از پایه دارای ناخالصی آهن کمتر در هر شرایطی پوشش‌های همگن‌تری را بوجود آورده است. افزایش زمان پیرسازی سل و دمای کلسیناسیون پوشش نیز تأثیر مشخصی بر نتیجه کار داشته و کیفیت پوشش‌های حاصل را افزایش داده است. هدف از انجام این پژوهش بررسی این پوشش‌ها برای استفاده به عنوان پوشش بر روی ایمپلنت‌های دندان تیتانیومی بوده است. بعلاوه با توجه به این نکته که ایمپلنت‌گذاری خود یک جراحی پرهزینه است، از مواد اولیه ارزان جهت پوشش دهی استفاده شده است.

واژه‌های کلیدی: پوشش، نانوکامپوزیت، هیدروکسی آپاتیت، آلومینا، زیرکونیا.

### ۱- مقدمه

استفاده طولانی مدت در محیط خورنده‌ای مانند مایع بدن مناسب نیستند. رهایش یون‌ها در جریان خون می‌تواند برای بیمار مضر باشد و سبب تحریک واکنش‌های آلرژیک یا سرطان‌زا در بدن شود [۱]. ایمپلنت‌های تیتانیومی به طور معمول با هیدروکسی آپاتیت ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA)، بیوسرامیکی که شبیه ترکیبات

به علت خواص بارگذاری خوب، فلزاتی مانند تیتانیوم و آلیاژهای آن به طور گسترده به عنوان مواد پایه برای ایمپلنت‌های دندان استفاده می‌شود. لایه‌های اکسیدی مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند اما برای

\* عهده‌دار مکاتبات: رکسانا فامیلی

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مهندسی مواد

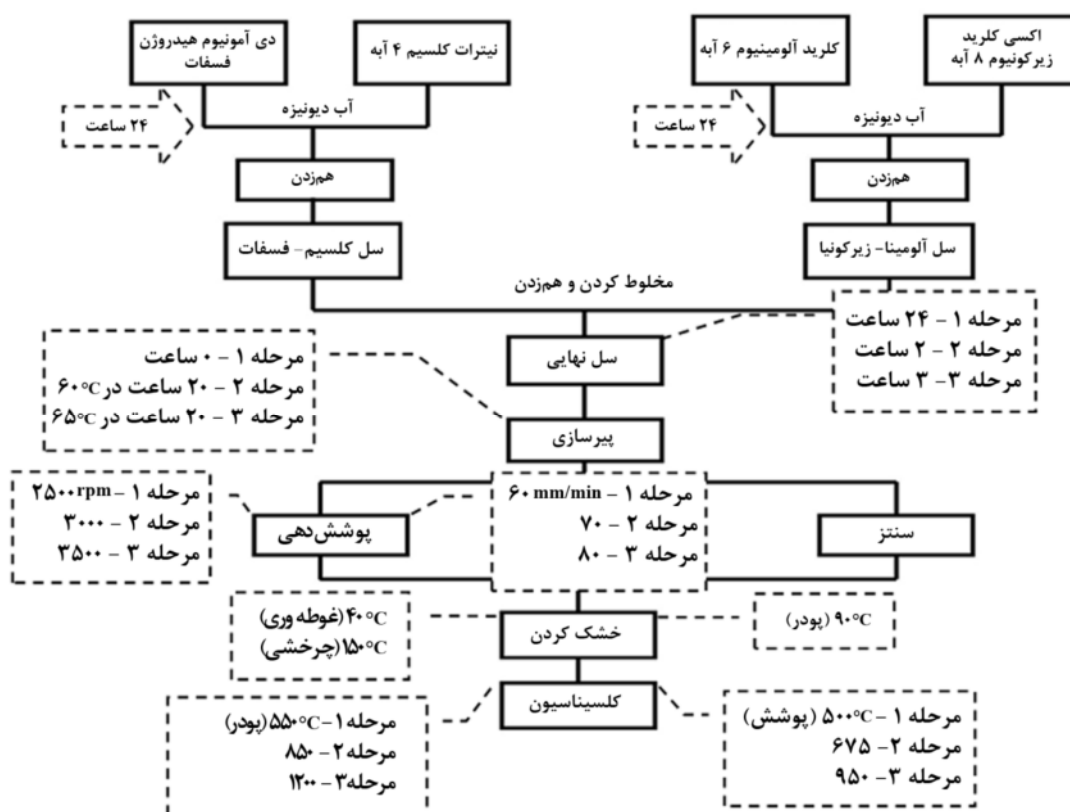
تلفن: ۰۲۱-۴۴۸۶۵۱۵۴، دورنگار: ۰۲۱-۴۴۸۰۴۱۸۱، پست الکترونیکی: Roxana.family2010@gmail.com

معایب جدی آن است. آلومینا که آن نیز به عنوان یک ماده بیومتریال خنثی دسته‌بندی می‌شود، می‌تواند به عنوان یک تقویت‌کننده برای هیدروکسی‌آپاتیت انتخاب شود. با این وجود مطلوب است که خواص مکانیکی عالی  $ZrO_2$  و خنثایی شیمیایی  $Al_2O_3$  و  $ZrO_2$  به عنوان تقویت‌کننده برای هیدروکسی‌آپاتیت در نظر گرفته شوند [۷]. برای این منظور در این تحقیق از هیدروکسی‌آپاتیت با تقویت‌کننده‌های آلومینا و زیرکونیا به عنوان پوشش استفاده شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

تعداد ۱۲ پایه از جنس تیتانیوم خالص انتخاب و با روش سل-ژل پوشش داده شد. روش پوشش‌دهی به دو صورت Dip-coating و Spin-coating بود و در نهایت خواص پوشش‌های تهیه شده با این دو روش با یکدیگر مقایسه شدند. پوشش مورد نظر هیدروکسی‌آپاتیت همراه با دو تقویت‌کننده آلومینا و زیرکونیا بوده که این کامپوزیت برای نخستین بار به صورت پوشش مورد استفاده قرار گرفته است. پوشش‌دهی بر روی پایه‌های تیتانیومی (تهیه شده از مرکز پژوهشی صنعتی معدنی ۰۱/۳۶۸۸۴/الف رشته صنعتی مهندسی پزشکی) با ابعاد ایمپلنت دندان، ۶ پایه با درصد آهن کمتر (سفید) و ۶ پایه با درصد آهن بیشتر (قرمز) صورت گرفت. فرآیند انجام کار شامل سه مرحله (مرحله ۱، ۲ و ۳) با زمان هم‌زدن سل نهایی، زمان پیرسازی، دمای کلسیناسیون و سرعت پوشش‌دهی متفاوت بود. در ابتدا، یک سل با مشخصات معین که شامل زمان هم‌زدن سل نهایی، زمان پیرسازی، دمای کلسیناسیون و سرعت پوشش‌دهی معین بود، ساخته شد. در ادامه، تعداد ۲ پایه به روش Dip-coating و ۲ پایه به روش Spin-coating با استفاده از سل آماده شده، پوشش داده شدند. برای پوشش‌دهی به هر روش از دو نوع پایه با مقدار ناخالصی آهن متفاوت استفاده شد. بخشی از سل تهیه شده به صورت پودر درآمد و با استفاده از آنالیزهای XRD و FTIR مورد بررسی قرار گرفت. پایه‌های پوشش داده شده نیز با کمک تکنیک‌های SEM و EDS آنالیز شد و مورفولوژی پوشش‌های تهیه شده به روش‌های مختلف بر

مینرالی استخوان و دندان است پوشش داده می‌شود [۲]. با اعمال این پوشش‌ها مشکل زیست‌سازگاری ضعیف کاشتنی‌های فلزی نیز تا حدی رفع می‌شود [۳]. پوشش هیدروکسی‌آپاتیت رهایش یون‌های فلزی را با عملکرد خود به صورت یک محمل کاهش می‌دهد و در همان زمان بیواکتیویته استخوان را با ترکیبات شیمیایی خود افزایش می‌دهد [۲]. با این وجود هیدروکسی‌آپاتیت معایبی مانند تردی، استحکام کششی و تافنس شکست پایین دارد [۴]. برای رفع این مشکلات پوشش‌های کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت بویژه پوشش‌های نانو کامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرند. گزارش شده است که هیدروکسی‌آپاتیت در ابعاد نانو، زیست‌فعالی بهتری نسبت به بلورهای درشت از خود نشان می‌دهد [۵]. واقعیتی که در پشت موفقیت مواد نانوفاز نهفته است مبتنی بر این حقیقت است که خواص سطحی (مانند سطح، بار و توپوگرافی) بر پایه اندازه دانه و تغییرات ثانویه در شکل سطح یک ماده استوار است. بر این اساس مواد نانوفاز که بنا به طبیعت خودشان دارای شمار بسیار زیادی اتم در سطح، مساحت سطحی زیاد، عیوب سطحی بسیار زیاد، افزایش عدم استقرار الکترونی و افزایش مرزدانه در سطح هستند، نسبت به سایر مواد با اندازه دانه بزرگ‌تر برای کاربردهای بیولوژیکی گزینه مناسب‌تری به شمار می‌روند [۶]. پوشش هیدروکسی‌آپاتیت چسبندگی ضعیفی با زیرپایه داشته و سرعت حلالیت آن نیز در بدن زیاد است. برای غلبه بر این مشکل می‌توان از پوشش‌های کامپوزیتی استفاده کرد [۱، ۲]. سرامیک‌های پیشرفته فازهای بلورین گوناگونی دارند که به خوبی خواصی مانند مقاومت دمایی و پایداری شیمیایی بالا را از خود نشان می‌دهند. در میان سرامیک‌های پیشرفته اکسیدهای سرامیکی  $Al_2O_3$  و  $ZrO_2$  استفاده‌های بسیاری دارند. زیرکونیا به علت چقرمگی و استحکام بالا به طور معمول به عنوان فاز تقویت‌کننده برای بسیاری از سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. خنثایی آن از دید بیومواد و نداشتن هرگونه پیوند شیمیایی یا بیولوژیکی با بافت بدن نیز یکی از ویژگی‌های مناسب آن است. با این وجود واکنش‌های شدید بین  $ZrO_2$  و هیدروکسی‌آپاتیت برای شکل‌دهی تری کلسیم فسفات و زیرکونیای کاملاً پایدار شده یکی از



شکل ۱: شماتیک انجام فرآیند.

روی پایه‌های گوناگون با یکدیگر مقایسه گردید. این روند برای مرحله‌های ۲ و ۳ نیز به همین ترتیب و با مشخصات معین مربوط به آن مرحله، انجام شد. شماتیک کلی انجام این فرآیند در سه مرحله در شکل ۱ ارائه شده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی فازی

الگوی پراش پرتو ایکس در شکل ۲ نشان می‌دهد با توجه به اینکه کامپوزیت مورد نظر در این پژوهش زمینه هیدروکسی‌آپاتیتی با تقویت‌کننده‌های آلومینا و زیرکونیا (مجموعاً ۲۰٪ از هیدروکسی‌آپاتیت) می‌باشد، فاز هیدروکسی‌آپاتیت در هر سه مرحله به میزان بالایی تشکیل شده است و پیک‌های آلومینا و زیرکونیا به علت کم بودن میزان آنها، چندان محسوس نیستند. کلروآپاتیت در نمونه‌های مرحله ۱ و ۲ به میزان زیاد تشکیل شده است و پیک ماکزیمم آن در  $2\theta = 32^\circ$  مشاهده می‌شود که

با توجه به ماهیت آپاتیتی آن، به پیک ماکزیمم هیدروکسی‌آپاتیت ( $2\theta = 31.774^\circ$ ) بسیار نزدیک است. در واقع این فاز نوعی آپاتیت است که در آن به جای گروه هیدروکسیل، کلر قرار دارد. فرمول آن به صورت  $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$  می‌باشد و حضور این فاز را می‌توان به علت استفاده از دو ماده اولیه کلردار (کلرید آلومینیوم ۶ آب و اکسی دی کلرید زیرکونیم ۸ آب) نسبت داد [۸]. طبق گزارش‌ها اعلام شده حضور این فاز اثرات نامطلوبی بر روی بدن ندارد [۹]. در مرحله ۲ نسبت به مرحله ۳ شدت پیک کلروآپاتیت کمتر از نمونه اول شده و این نشان می‌دهد که در این دما ( $850^\circ C$ )، کلروآپاتیت در حال تجزیه شدن است. در مرحله ۳ کلروآپاتیت کاملاً از بین رفته است. در مرحله ۲ ( $850^\circ C$ ) هیدروکسی‌آپاتیت با زیرکونیا واکنش کرده و به بتا تری کلسیم فسفات، اکسید کلسیم و بخار آب تبدیل می‌شود [۱۰].

پیک بتا تری کلسیم فسفات در شکل مرحله ۲ و ۳ مشخص است اما پیک اکسید کلسیم به علت کم بودن

$$t = 0.89\lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

در این رابطه  $t$  اندازه دانه،  $B$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\theta$  زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. در این رابطه  $B$  برحسب رادیان می‌باشد و برای اندازه‌گیری آن باید یک ماده استاندارد را با ماده مورد نظر مخلوط و پیک‌های آنها را با هم مقایسه کرد. در این حالت می‌توان از رابطه  $B^2 = B_M^2 - B_S^2$  استفاده کرد که در آن  $B_M$  و  $B_S$  به ترتیب عرض پیک ماده و عرض پیک استاندارد در نصف شدت بیشینه هستند. (در اینجا به علت در دسترس نبودن  $B_S$ ،  $B = B_M$ ) با توجه به پیک‌های هیدروکسی‌آپاتیت بدست آمده در شکل ۲، اندازه دانه هیدروکسی‌آپاتیت با این روش محاسبه شده و نتایج بدست آمده در جدول ۱ دیده می‌شوند.

جدول ۱: اندازه دانه در نمونه کامپوزیتی.

نمونه	اندازه دانه (نانومتر)	$B_M$ (رادیان)
۱	۸	۰/۰۱۷۴
۲	۹	۰/۰۱۵۷
۳	۲۳	۰/۰۰۴۳

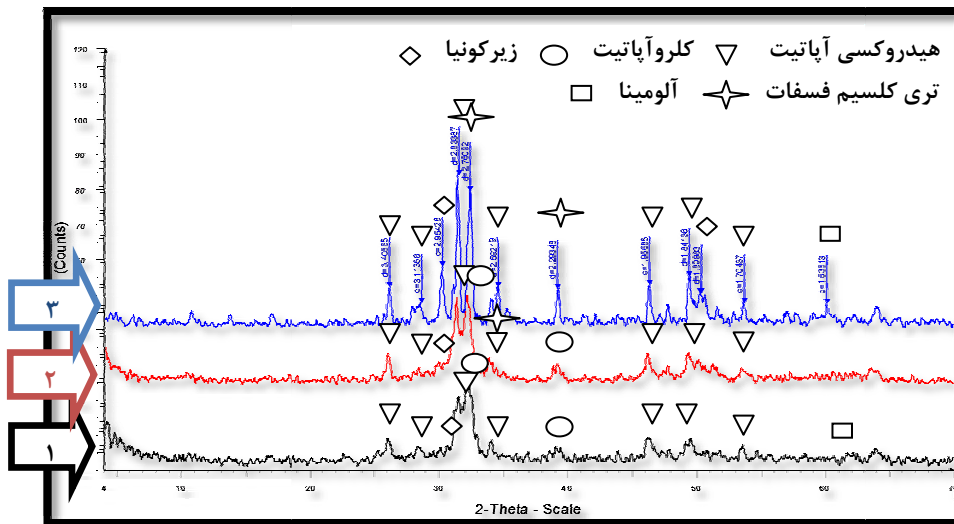
با توجه به جدول ۱ این محاسبات نیز افزایش اندازه دانه از نمونه اول به سوم را با افزایش دمای کلسیناسیون نشان می‌دهد.

### ۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز فوریه

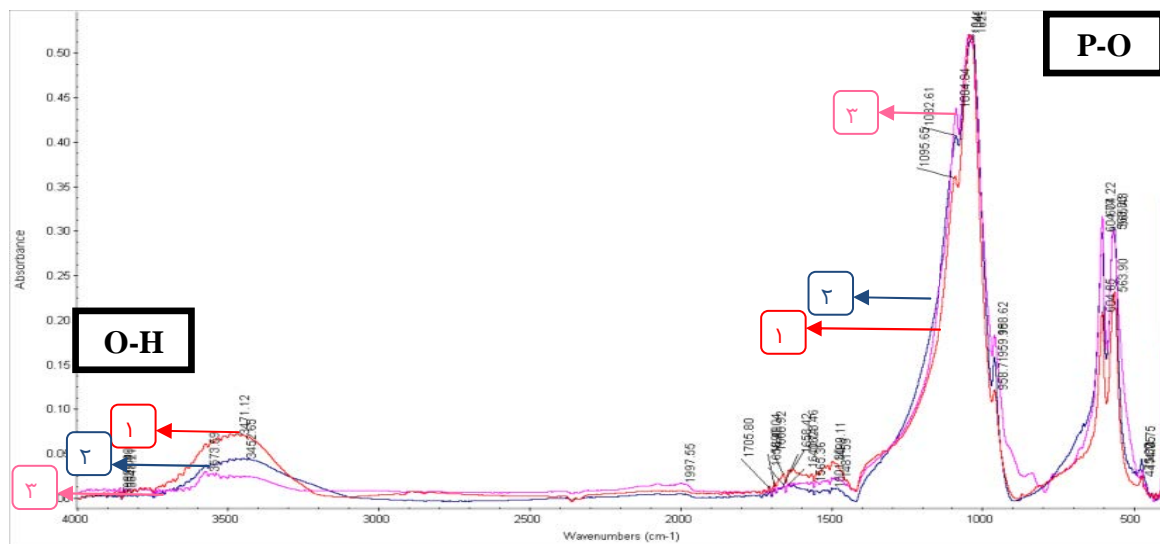
در هر سه شکل طول موج‌های ۴۷۴، ۵۶۰، ۶۰۴، ۹۵۸-۹۵۹، ۱۰۲۹-۱۰۴۴ و  $1082-1095 \text{ cm}^{-1}$  طول موج‌های مربوط به پیوند P-O و یا گروه  $\text{PO}_4^{3-}$  هستند. طول موج‌های ۵۵۹-۶۰۰ ارتعاشات خمشی P-O هستند. حضور باندهای P-O در کامپوزیت نشان دهنده وجود یک فسفات کلسیم است که با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس، (XRD) مؤید حضور هیدروکسی‌آپاتیت در سیستم کامپوزیت است و چون P-O در ترکیب آلومینا و زیرکونیا وجود ندارد، تنها منبع حضور آن هیدروکسی‌آپاتیت است. البته همه این طول موج‌ها باندهای شاخص ندارند و باند قوی فسفات در  $1029-1044 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود.

میزان آن مشخص نیست. در واقع در ساختار آپاتیت مکانیزم جایگزینی یونی رخ داده است. دو یون کلسیم در ساختار آپاتیت توسط یک یون زیرکونیم متعلق به شبکه زیرکونیا طی سنتز پودر جایگزین شده است. علاوه بر جایگزینی کلسیم توسط زیرکونیم در شبکه هیدروکسی‌آپاتیت هنگام حل شدن CaO حاصل از تجزیه هیدروکسی‌آپاتیت، جایگزینی یون زیرکونیم توسط کلسیم نیز انجام می‌شود. یون‌های بزرگ‌تر کلسیم نمی‌توانند در محل‌های بین‌نشین شبکه زیرکونیا قرار گیرند در نتیجه جایگزین محل‌های قرارگیری  $\text{Zr}^{4+}$  می‌شوند. علاوه بر جایگزینی کلسیم توسط زیرکونیم در شبکه هیدروکسی‌آپاتیت هنگام حل شدن CaO حاصل از تجزیه هیدروکسی‌آپاتیت، جایگزینی یون زیرکونیم توسط کلسیم نیز انجام می‌شود. یون‌های بزرگ‌تر کلسیم نمی‌توانند در محل‌های بین‌نشین شبکه زیرکونیا قرار گیرند در نتیجه جایگزین محل‌های قرارگیری  $\text{Zr}^{4+}$  می‌شوند. تشکیل زیرکونیا با ایجاد محلول جامد کلسیم در ساختار سبب کاهش کلسیم مورد نیاز در تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت استوکیومتری می‌شود و منجر به تجزیه هیدروکسی‌آپاتیت و ایجاد تری کلسیم فسفات می‌گردد [۱۰، ۱۱]. به طور کلی در شکل ۲ سه مرحله اشعه ایکس، از نمونه ۱ به ۳، شدت پیک‌ها افزایش یافته و پیک‌ها تیزتر و باریک‌تر شده‌اند. این امر نشان دهنده این است که ذرات بلوری‌تر شده و در عین حال اندازه ذرات افزایش یافته است. علت این امر را می‌توان به افزایش دمای کلسیناسیون نسبت داد [۹]. بعلاوه پیرسازی بیشتر سبب افزایش اتصال بین مولکول‌ها شده، حلال اضافی از نمونه خارج و بلورینگی بیشتر می‌گردد [۱۲].

در نمونه ۱ زمان پیرسازی صفر بوده و در نمونه‌های دوم و سوم، ۲۰ ساعت است. بعلاوه دمای همزدن در حین پیرسازی در نمونه دوم  $60^\circ \text{C}$  و در نمونه سوم  $65^\circ \text{C}$  است. همه این عوامل سبب بلورینگی بیشتر ذرات در نمونه سوم شده است. در روش پراش سنجی، پهن شدن پیک یک ماده به کاهش اندازه ذرات آن وابسته بوده که به رابطه شرر معروف است. بنابراین می‌توان اندازه ذرات یک ماده را با این روش مشخص کرد. طبق رابطه شرر (Scherrer equation) به صورت زیر است:



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس سه مرحله ۱، ۲ و ۳ برای پودرهای سنتز شده.



شکل ۳: طیفسنجی مادون قرمز سه مرحله ۱، ۲ و ۳ برای پودرهای سنتز شده.

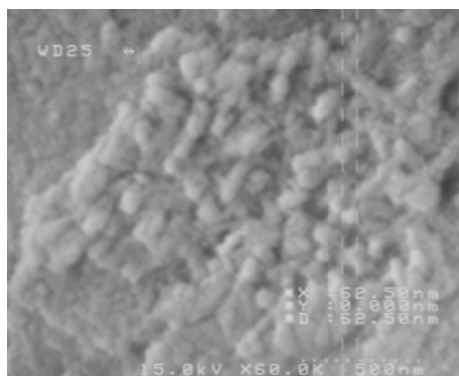
کرده و به همین جهت پهن تر می شود. علت آن دی هیدروکسیلاسیون هیدروکسی آپاتیت در دماهای بالاتر از  $850^{\circ}\text{C}$  است [۱۲، ۱۳].

### ۳-۳- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

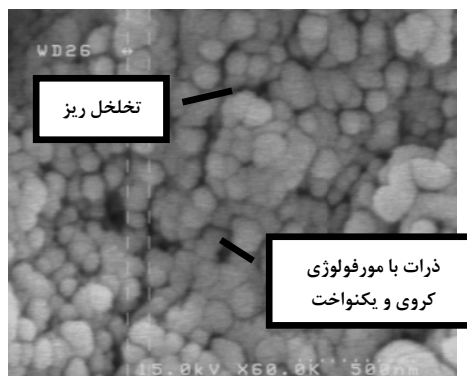
تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌ها در شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌گردد. در مقایسه بین دو پایه سفید و قرمز، پوشش پایه قرمز به نسبت از هموزئیتته کمتری برخوردار است و بیشتر ترک خورده است. همه این عوامل را می‌توان

باند های  $3450-3570\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کش آمدن یون های هیدروکسیل (O-H) می‌باشند. دو بنیان  $\text{OH}^-$  و  $\text{PO}_4^{3-}$  با توجه به فرمول هیدروکسی آپاتیت متعلق به هیدروکسی آپاتیت هستند.

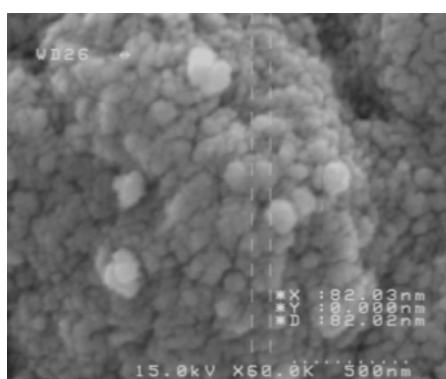
نتایج طیفسنجی مادون قرمز در شکل ۳ جذب  $\text{PO}_4^{3-}$  بیشتری را از نمونه اول به سوم نشان می‌دهد که مبین کلسیم فسفات یا هیدروکسی آپاتیت بیشتر است [۱۲]. باند مربوط به گروه هیدروکسیل نیز پهن است. با توجه به شکل این باند از نمونه اول به سوم، پایداری بیشتری پیدا



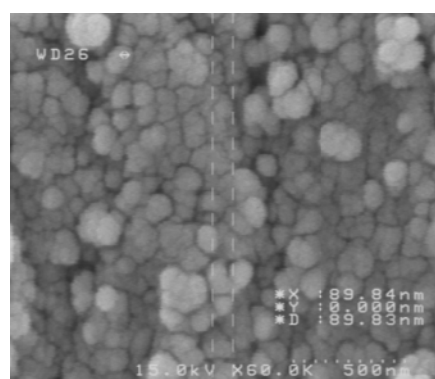
(A)



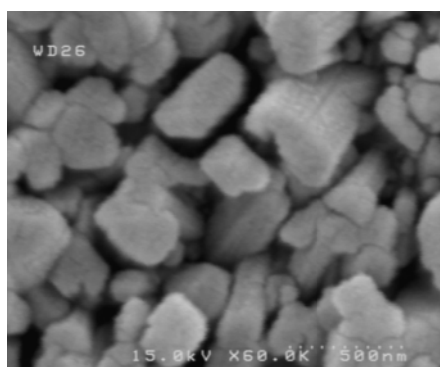
(B)



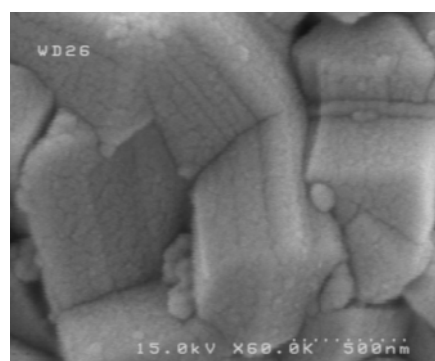
(C)



(D)



(E)

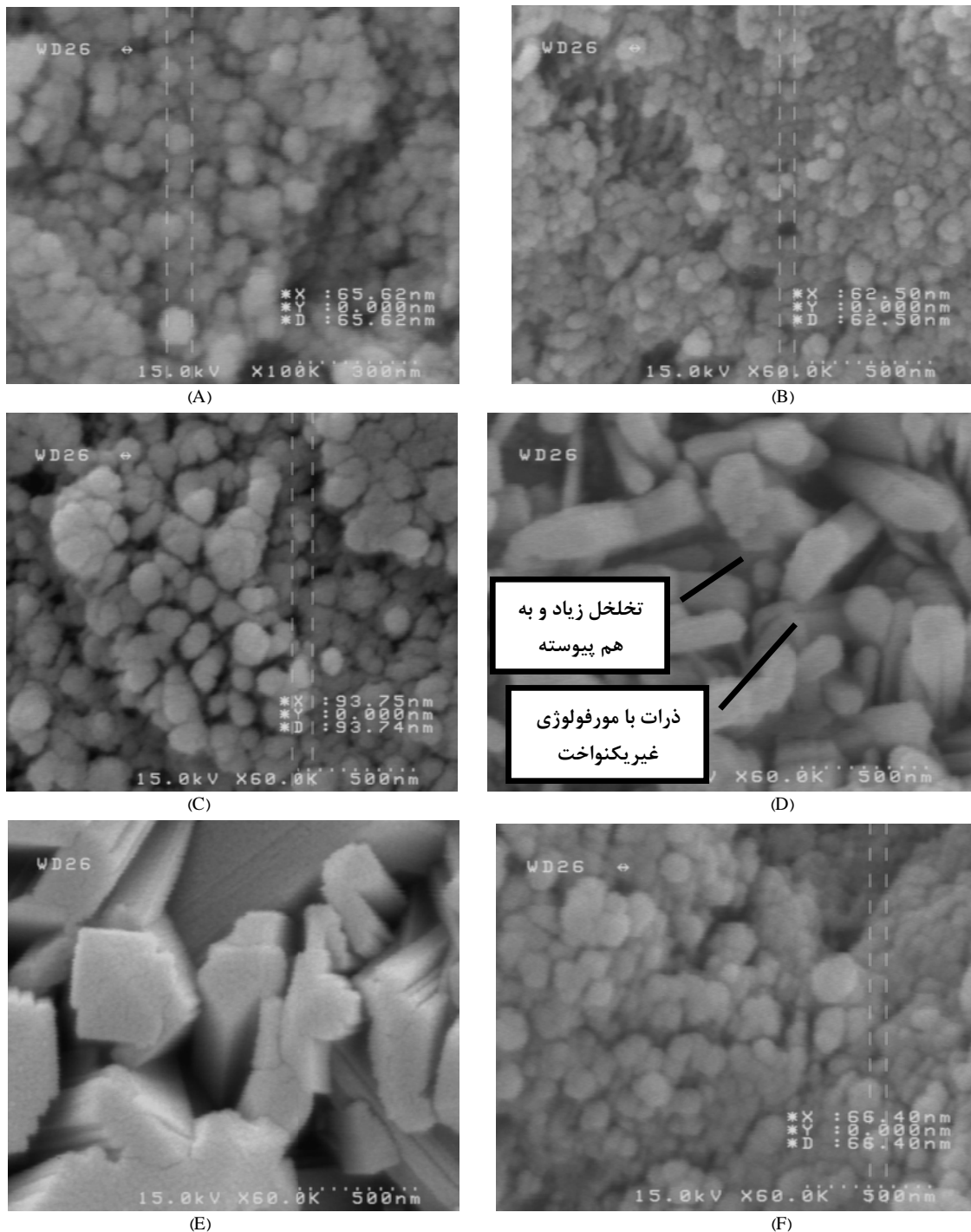


(F)

شکل ۴: تصاویر SEM نمونه‌های غوطه‌وری (A) نمونه قرمز پوشش داده شده به روش غوطه‌وری در مرحله ۱ (B) نمونه سفید پوشش داده شده به روش غوطه‌وری در مرحله ۱ (C) نمونه قرمز پوشش داده شده به روش غوطه‌وری در مرحله ۲ (D) نمونه سفید پوشش داده شده به روش غوطه‌وری در مرحله ۲ (E) نمونه قرمز پوشش داده شده به روش غوطه‌وری در مرحله ۳ (F) نمونه سفید پوشش داده شده به روش غوطه‌وری در مرحله ۳.

بیشتر از نمونه غوطه‌وری مشابه است. در مقایسه بین سه مرحله پوشش‌دهی برای هر نمونه نیز، در مرحله ۱ که تشکیل کریستال‌ها آغاز شده، کریستال‌ها شکل کلوخه‌ای با ذرات ریز بهم چسبیده دارند و آگلومره هستند. آگلومره بودن ذرات در این مرحله به علت نانو بودن ذرات است.

به حضور ناخالصی آهن بیشتر در نمونه قرمز نسبت داد [۹]. در مقایسه بین دو روش اعمال شده (Dip-coating و Spin-coating)، در تمام نمونه‌ها پوشش‌های غوطه‌وری، هم‌وزنیته نسبتاً بهتری نسبت به روش چرخشی دارند و نکته مهم این است که در تمام نمونه‌های چرخشی ترک



شکل ۵: تصاویر SEM نمونه‌های چرخشی (A) نمونه قرمز پوشش داده شده به روش چرخشی در مرحله ۱، (B) نمونه سفید پوشش داده شده به روش چرخشی در مرحله ۲، (C) نمونه قرمز پوشش داده شده به روش چرخشی در مرحله ۲، (D) نمونه سفید پوشش داده شده به روش چرخشی در مرحله ۲، (E) نمونه قرمز پوشش داده شده به روش چرخشی در مرحله ۳ و (F) نمونه سفید پوشش داده شده به روش چرخشی در مرحله ۳.

دارند و در نمونه‌های مرحله ۳، رشد دانه‌ها بسیار زیاد شده زیرا با افزایش دما حجم ذرات بیشتر می‌شود [۹،۱۲].

در نمونه‌های مرحله ۲، کریستال‌ها تا حدی حالت آگلومره خود را از دست داده‌اند و پوشانندگی بهتری بر روی سطح

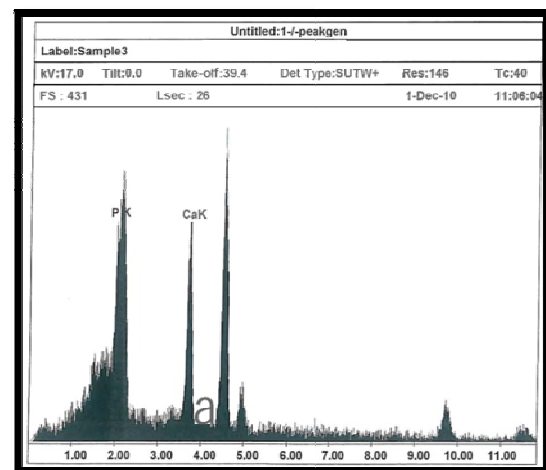
#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، برای اولین بار پوشش نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت با تقویت کننده های آلومینا و زیرکونیا بر روی تیتانیوم خالص به طور موفقیت آمیز اعمال شد. تاثیر نوع پایه و خلوص آن بر مورفولوژی پوشش ها به اثبات رسید و پایه های با درصد ناخالصی آهن کمتر، پوشش های همگن تری را ایجاد کردند. پوشش دهی با دو روش Dip-coating و Spin-coating به طور همزمان برای این نانوکامپوزیت انجام شد، که در نهایت در روش Dip-coating پوشش هایی با ترک کمتر و به نسبت یکنواخت تر بدست آمد. در بین سه مرحله پوشش دهی، مرحله ۲ با پارامترهای زمان همزدن سل نهایی ۲ ساعت، پیرسازی ۲۰ ساعت تحت همزدن در دمای °C ۶۰، دمای کلسیناسیون °C ۶۷۵ برای پوشش و °C ۸۵۰ برای پودر و سرعت پوشش دهی ۶۰ mm/min برای Dip-coating و ۳۰۰۰ rpm در ۵ ثانیه برای Spin-coating، بهینه انتخاب گردید.

#### مراجع

- [1] C. Arnould, J. Denayer, M. Planckaert, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Journal of Colloid and Interface Science*, **336**, 2009, 497.
- [2] C.T. Kwok, P.K. Wong, F.T. Cheng, H.C. Man, *Journal of Applied Surface Science*, **255**, 2009, 6736.
- [3] R. Ramachandra Rao, T.S. Kannan, *Materials Science and Engineering C*, **20**, 2002, 187.
- [4] Y. Mulim, K.S. Hwang, Y.J. Park, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **21**, 2001, 123.
- [5] X. Meng, K. Lv, J. Zhang, *Journal of Key Engineering Materials*, **330**, 2007, 251.
- [6] T.J. Webster, *Journal of Materials Science*, **539**, 2007, 511.
- [7] I. Mobasherpour, M. Solati Hashjin, S.S. Razavi Toosi, R. Darvishi Kamachali, *Ceramics International*, **35**, 2009, 1569.
- [8] T. Suzuki, T. Kibe, *Journal of Crystal Growth*, **312**, 2010, 3025.
- [۹] رکانا فامیلی، "ایجاد پوشش نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیتی بر ایمپلنت های دندان تیتانیومی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ۱۳۸۹.
- [۱۰] سحر صالحی، محمدحسین فتحی، "ساخت و مشخصه یابی پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت/ زیرکونیا به روش سل-ژل"، همایش ملی مواد نو، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۷.
- [۱۱] ایمان مباشرپور، اصغر کاظم زاده، مهران صولتی هاشجین، احمدرضا عباسیان، "تهیه و بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه آپاتیتی- آلومینا-زیرکونیا"، همایش ملی مواد نو، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۷.
- [۱۲] صدیقه جوقة دوست، "پوشش فلونور هیدروکسی آپاتیت با استفاده از فرآیند سل-ژل بر روی پایه های تیتانیومی"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران، ۱۳۸۵.

نمونه های مرحله ۳ تخلخل های بهم پیوسته نیز دیده می شوند. حضور تخلخل ها به علت واکنش بین زیرکونیای مونوکلینیک و هیدروکسی آپاتیت و خروج بخار آب است [۱۱،۱۴]. به همین دلیل تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های سفید مرحله دوم که به دو روش متفاوت پوشش داده شده اند، جهت مقایسه دو روش، در شکل ۴ آورده شده است. در مقایسه بین سه مرحله پوشش دهی برای هر نمونه نیز، در مرحله اول که تشکیل کریستال ها آغاز شده، کریستال ها شکل کلوخه ای با ذرات ریز بهم چسبیده دارند و آگلومره هستند. علت آگلومره بودن پوشش ها در این مرحله به علت نانو بودن ذرات است (نتایج XRD و اندازه دانه طبق بخش پیشین نانو بودن ذرات را تأیید می کنند). در این حالت دانه ها غیریکنواخت بوده و دارای مرزهای برجسته هستند. فازهای تشکیل شده هر سه فاز هیدروکسی آپاتیت، آلومینا و زیرکونیا می باشند. نتایج EDS بر روی یک نمونه تصادفی نیز نسبت Ca/P را تقریباً مشابه هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری، در شکل ۶ نشان می دهد.



شکل ۶: EDS نمونه انتخابی.

در جدول ۲ نیز نسبت مذکور برای نمونه انتخابی آورده شده است [۱۵].

جدول ۲: نتایج آنالیز عنصری نمونه انتخابی.

نمونه	وزن کلسیم	مول کلسیم	وزن فسفر	مول فسفر	نسبت مولی Ca/P
انتخابی	۰/۶۶۵۲	۰/۰۱۶۵	۰/۳۳۴۸	۰/۰۱۰۸	۱/۵۲



*Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **13**, 2012, 1.  
[15] E. Kusriani, M. Sontang, *Radiation Physics and Chemistry*,  
**81**, 2012, 118.

[13] M. Nabil Salimi, R.H. Bridson, L.M. Grover, G.A. Leeke,  
*Powder Technology*, **218**, 2012, 109.  
[14] S. Yugeswaran, C. Yoganand, A. Kobayashi, *Journal of the*