

# تأثیر دمای پیشگرم قالب بر پوشش کلسیم فسفات اعمال شده بر سطح آلیاژ پایه کبالت در حین ریخته گری دقیق

حسین مینوئی، محمود مرآتیان، محمد حسین فتحی و حسین قزوینی زاده

دانشکده مهندسی مواد- دانشگاه صنعتی اصفهان

( دریافت مقاله : ۸۸/۷/۲۶ - پذیرش مقاله : ۸۹/۱/۱۵ )

## چکیده

پوشش های کلسیم فسفاتی برای بهره گیری همزمان از استحکام بالای فلزات برای کاربردهای تحت بار و افزایش توانایی پیوند کاشتنی ها با استخوان توسعه پیدا کرده اند. استفاده از پوشش های کلسیم فسفاتی دو فازی (BCP) به مراتب کارایی و نتایج بهتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت (HA) تنها دارد. در این تحقیق امکان پوشش دهی سرامیک های کلسیم فسفاتی دو فازی بر روی آلیاژ کاشتنی پایه کبالت با استاندارد ASTM F-75 بررسی شد و اثر دمای پیشگرم قالب بر نسبت HA/ $\beta$ -TCP به عنوان عامل مؤثر بر زیست فعالی پوشش مورد مطالعه قرار گرفت. آلیاژ مذاب درون قالب های ریخته گری دقیق که قبلاً دیواره های آن با هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شده بود، ریخته گری شد. دمای پیشگرم قالب معادل ۷۵۰، ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد برای بررسی اثر دمای پیشگرم قالب بر تغییرات فازی پوشش انتخاب شد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای پیشگرم قالب از ۷۵۰ درجه سانتیگراد به ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد نسبت HA/ $\beta$ -TCP از حدود ۷۰/۳۰ به ۲۰/۸۰ تغییر می کند. ارزیابی آزمایشگاهی زیست فعالی بیانگر انحلال بیشتر فاز  $\beta$ -TCP بود و تشکیل بیشتر آپاتیت های شبه استخوانی بر سطح پوششی که دارای نسبت پایین تر HA/ $\beta$ -TCP است، مشاهده شد.

واژه های کلیدی: پوشش زیست فعال، کلسیم فسفات دو فازی، ریخته گری دقیق، هیدروکسی آپاتیت، بنا تری کلسیم فسفات، آلیاژ پایه کبالت.

## Effect of mold preheating temperature on a cobalt base alloy calcium phosphate coating during investment casting

H. Minouei, M. Meratian, M.H. Fathi and H. Ghazvinizadeh

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

### Abstract

The biphasic calcium phosphate (BCP) yields higher bioactivity and efficiency than the Hydroxyapatite (HA) alone. The HA/ $\beta$ -TCP ratio significantly affects BCP bioactivity as well as the extent of BCP resorption. In this study, the BCP coating on ASTM F-75 cobalt base alloy during the investment casting process was investigated. For this purpose, molten metal was poured at 1470 °C into previously coated investment molds preheated to 750, 850, 950, 1050 °C in order to investigate the effect of mold preheating temperatures on coating phase transformations. For in vitro evaluation, samples were immersed in the simulated body fluid (SBF) at 37 °C for 4 weeks and characterized by XRD, SEM, EDS, and optical microscopy. The weight percentages of HA and  $\beta$ -TCP of the specimens were calculated to find that the HA/ $\beta$ -TCP ratio significantly depended on the mold preheating temperature as it caused changes in the dissolution behavior of BCP coating and the bone-like apatite precipitation on coating during in vitro evaluation.

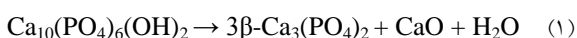
**Keywords:** Biphasic Calcium Phosphate, Bioactivity, Coating, Investment Casting, Hydroxyapatite and  $\beta$ -Tricalcium Phosphate.

**E-mail of corresponding author:** h\_minouie@yahoo.com.

## مقدمه

برای تسریع تشکیل استخوان های جدید می شود. تشکیل هیدروکسی کربنات آپاتیت که مشابه بخش معدنی استخوان است بر روی این سرامیک ها به وسیله فرآیند انحلال/رسوب انجام می شود [۲].

نسبت فاز HA/ $\beta$ -TCP به طور مؤثری تعیین کننده سرعت و اندازه اضمحلال زیستی BCP در شرایط کلینیکی است، در مقادیر  $\beta$ -TCP بالاتر، امکان اضمحلال زیستی سریع تر و بیشتر داده می شود. به طور ایده آل سرعت اضمحلال زیستی باید مطابق با سرعت تشکیل استخوان جدید باشد، بنابراین نسبت HA/ $\beta$ -TCP یک پارامتر بحرانی در حین فرآیند ساخت است [۶]. پایداری حرارتی فازها هنگام تف جوشی BCP و یا پوشش دهی BCP بر روی ایمپلنت های فلزی از ملاحظات بحرانی است. یک واکنش مهم که در دمای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد گزارش شده است، تجزیه هیدروکسی آپاتیت به  $\beta$ -TCP است [۷]:



زمانی که این واکنش تجزیه رخ می دهد نسبت فازی HA/ $\beta$ -TCP در ماده تغییر می کند. این تغییرات باعث تغییر در سرعت اضمحلال زیستی در شرایط کلینیکی می شود [۲]. در پژوهش های انجام شده بیوسرامیک BCP، با روش هایی مثل شیمی تر و یا حالت جامد تولید و سپس به روش های پوشش دهی نظیر پاشش پلاسمایی بر روی زیرلایه های فلزی پوشش داده شده است [۱ و ۸]. بدیهی است این کار باعث ایجاد تغییر در خواص سرامیک BCP می گردد.

سرامیک های BCP به علت خواص مکانیکی ضعیف و تافنس شکست پایین نمی توانند در کاربرد های تحت تحمل بار استفاده شوند. به همین دلیل با پوشش دهی این سرامیک ها بر روی کاشتنی های فلزی می توان از استحکام بالای فلزات در کنار زیست فعالی سرامیک ها استفاده نمود [۷]. نشان داده شده است که پوشش های کلسیم فسفاتی باعث افزایش استخوان اولیه در فصل مشترک پروتزه های اورتوپدی بدون سیمان، تثبیت زیست شیمیایی<sup>۴</sup> شده و نتایج کلینیکی خوبی را بدنبال دارند. پوشش BCP به دلیل سینتیک تعادلی اضمحلال

هیدروکسی آپاتیت (HA) و بتا تری کلسیم فسفات ( $\beta$ -TCP) از جمله مهمترین انواع کلسیم فسفات هایی هستند که در باز سازی و ترمیم نواقص استخوان و دندان به کار می روند. هیدروکسی آپاتیت از لحاظ ترمودینامیکی پایدار ترین فاز در شرایط زیستی است و توانایی پیوند مستقیم شیمیایی با استخوان را دارد، در حالی که  $\beta$ -TCP در شرایط کلینیکی قابل جذب است و با رشد استخوان جدید جایگزین می شود [۱ و ۲]. هر چند این دو ماده به طور قابل توجهی زیست سازگارند ولی تلفیق آنها برای ساخت بیوسرامیک های کلسیم فسفات دو فازی<sup>۱</sup> (BCP) باعث زیست فعالی بیشتر و کارایی بالاتر آن ها نسبت به هیدروکسی آپاتیت تنها می شود [۳]. عبارت کلسیم فسفات دو فازی اولین بار به وسیله الینگر<sup>۲</sup> و همکارانش برای توضیح بیوسرامیکی که شامل مخلوطی از هیدروکسی آپاتیت و  $\beta$ -TCP است به کار برده شد [۴].

نشان داده شده است سرامیک های BCP باعث تشکیل سریع تر و بیشتر استخوان نسبت به هیدروکسی آپاتیت می گردد. اولین مطالعات بر روی BCP با نسبت های مختلف HA/ $\beta$ -TCP نشان داد که زیست فعالی این سرامیک ها ممکن است از طریق تغییر نسبت های HA/ $\beta$ -TCP کنترل شود. نشان داده شده است که افزایش سهم  $\beta$ -TCP سرعت انحلال را بالا می برد، در حالی که کریستال های هیدروکسی آپاتیت از رسوب کردن آپاتیت زیستی پشتیبانی می کند [۵]. نکته جذاب در مورد مواد زیست فعال نظیر سرامیک های BCP توانایی آن ها در تشکیل یک پیوند مستقیم قوی با استخوان میزبان است که باعث ایجاد یک فصل مشترک قوی در مقایسه با بیومواد زیست خنثی یا زیست مقاوم که یک فصل مشترک رشته ای ایجاد می کند می شود [۶]. تشکیل این فصل مشترک دینامیک مستلزم برهمکنش با سلول هاست.

اضمحلال زیستی<sup>۳</sup> تری کلسیم فسفات باعث ایجاد محیط های فوق اشباع موضعی یون های  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{PO}_4^{3-}$

<sup>1</sup> Biphasic Calcium Phosphate

<sup>2</sup> Ellinger

<sup>3</sup> Biodegradation

<sup>4</sup> Biochemical

جنس آلیاژ پایه کبالت ASTM F-75 استفاده می شود [۱۴]. بنابراین زیست فعال سازی سطح این کاشتنی ها، همزمان با فرآیند ریخته گری، می تواند برای آلیاژ ASTM F-75 از جذابیت زیادی برخوردار باشد. سومراً<sup>۶</sup> و همکاران در سال ۲۰۰۱، روشی را برای پوشش دهی تیتانیم با لایه ای از هیدروکسی آپاتیت در حین ریخته گری در قالب های گرافیتی معرفی کردند [۱۵]. پس از آن، محققان دیگر، نتایجی حاصل از پوشش دهی هیدروکسی آپاتیت و وللاستونیت بر روی زیرلایه آلیاژ پایه کبالت را با استفاده از روش مذکور ارائه نمودند [۱۶ و ۱۷]. بررسی امکان اعمال پوشش BCP بر زیرلایه فلزی همزمان با ریخته گری و نیز ارزیابی تأثیر پارامترهای فرآیند مثل دمای پیشگرم قالب بر تغییرات فازی ایجاد شده در پوشش از جمله موارد مورد توجه اخیر است.

در پژوهش حاضر، امکان اعمال پوشش BCP بر سطح آلیاژ پایه کبالت ASTM F-75 در حین فرآیند ریخته گری و تأثیر دمای پیشگرم قالب بر نسبت فازی HA/ $\beta$ -TCP بررسی و زیست فعالی محصول تهیه شده در آزمون آزمایشگاهی، با غوطه ورسازی نمونه ها در محلول شبیه سازی شده بدن<sup>۷</sup> (SBF)، ارزیابی شد.

#### مواد و روش ها

قالب های ریخته گری دقیق برای تهیه نمونه های دیسکی شکل با قطر ۲۰ میلیمتر و ارتفاع ۳ میلیمتر تهیه شد. دوغاب چسب فسفاتی با ترکیب  $\text{MgO}$ ،  $\text{SiO}_2$  و  $\text{NH}_4(\text{PO}_4)_2$  با مخلوط کننده تحت خلاء تهیه شد و برای ساخت قالب مورد استفاده قرار گرفت. قالب ها پس از خشک شدن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد تا موم زدایی شود. سپس درون حفره قالب با پودر هیدروکسی آپاتیت (Merck) با میانگین اندازه ذره ۱۰ میکرون) مرطوب شده با آب دیونیزه، به وسیله قلم مو و به روش رنگ کاری پوشش

زیستی آپاتیت کربناتی و جایگزینی استخوان در کاربردهای بدن انسان و حیوان برای رشد استخوان کارایی خوبی نشان داده است. فرآیند زیست فعالی انحلال/ رسوب کلسیم فسفات ها که در نمونه های توده ای دیده شده است در نمونه های پوشش دهی شده BCP هم مشاهده گردیده است [۲].

بیومواد فلزی شامل فولاد زنگ نزن، آلیاژهای پایه کبالت و آلیاژ های تیتانیم به خاطر زیست سازگاری مناسب، خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی خوب به طور وسیعی در ساخت پروتزهای اورتوپدی به کار می روند. آلیاژهای کبالت - کرم (Co-Cr) و کبالت - کرم - مولیبدن (Co-Cr-Mo) از جمله مطمئن ترین موادی هستند که در توسعه پروتزهای ران و زانو استفاده می شوند [۹]. ولی چون این مواد در شرایط کلینیکی هیچ پیوندی با استخوان زنده برقرار نمی کنند، جزو مواد زیست خنثی طبقه بندی شده و برای تثبیت استخوان نیاز به قفل شدن مکانیکی دارند. روش بدست آوردن یک کاشتنی که هم زیست فعال باشد و هم خواص مکانیکی مناسبی ارائه کند، پوشش دهی سرامیک های زیست فعال نظیر هیدروکسی آپاتیت یا BCP بر روی کاشتنی های فلزی است [۶ و ۱]. به این منظور روش های فیزیکی و شیمیایی مختلفی نظیر پاشش پلاسمایی<sup>۱</sup>، روش رسوب گذاری برقی ذرات معلق در مایع<sup>۲</sup>، فرآیند تقلید زیستی<sup>۳</sup>، سل-ژل<sup>۴</sup> و پاشش حرارتی<sup>۵</sup>، توسعه پیدا کردند [۱۰-۱۳].

انجام عملیاتی که ضمن فرآیند ساخت بتواند پوشش زیست فعال را بر سطح کاشتنی ایجاد کند می تواند از لحاظ اقتصادی و صرفه جویی در زمان، مورد توجه قرار گیرد. فرایندهای مختلفی نظیر شکل دهی، متالورژی پودر و ریخته گری در ساخت کاشتنی های جراحی استفاده می شوند. ریخته گری دقیق فرآیندی است که معمولاً از آن برای تهیه کاشتنی های جراحی از

<sup>1</sup> Plasma Spray

<sup>2</sup> Electrophoretic Deposition

<sup>3</sup> Biomimetic Process

<sup>4</sup> Sol-Gel

<sup>5</sup> Thermal Spray

<sup>6</sup> Sohmura

<sup>7</sup> Simulated Body Fluid

درصد وزنی فازهای هیدروکسی آپاتیت و  $\beta$ -TCP در پوشش بر اساس روش ارایه شده توسط Raynaud و همکارانش، به کمک شدت پیک های الگوی پراش پرتو ایکس، محاسبه شد [۱۹].

### نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپی از سطح مقطع پوشش حاصل از ریخته گری مذاب ۱۴۷۰ درجه سانتیگراد در قالب با پیشگرم ۸۵۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد که ضخامت پوشش بدست آمده به این روش حدود ۳۰۰ میکرون است (شکل ۱ الف)). آن چه که در تصویر میکروسکوپ نوری ارایه شده در شکل ۱ الف، می توان تشخیص داد، وجود اتصال مکانیکی بین پوشش و زیرلایه در اثر ورود مذاب در پستی و بلندی های پوشش اعمالی بر سطح قالب است. ابتدا زیرلایه به صورت مذاب در زیر پوشش قرار می گیرد و پس از آن انجماد زیرلایه اتفاق می افتد. انجماد آلیاژ ASTM F-75 کاملاً دندردیتی بوده و ریز ساختار آن شامل دانه های درشت با دندردیت های به شدت مغز بندی شده است [۱۴]. کاربردهای غنی از کروم و مولیبدن به صورت بین دندردیتی معمولاً در ریزساختار این آلیاژ پس از ریخته گری دیده می شود. رشد دندردیت ها، در حین انجماد، با پس زدن عناصر آلیاژی به درون مذاب همراه است.

بنابراین آخرین محل های انجماد نواحی بین بازوهای دندردیتی هستند که از عناصر آلیاژی غنی شده و در دماهای نزدیک به ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به کاربردهایی از نوع  $M_{23}C_6$  تبدیل می شوند [۲۰].

داده شد. آلیاژ پایه کبالت ASTM F-75 (ساخت شرکت BEGO -کشور آلمان)، که ترکیب شیمیایی استاندارد و آنالیز عنصری نمونه فلزی ریخته گری شده که با کوانتومتر SPECTRO Max 2009 ساخت کشور آلمان بدست آمد، در جدول ۱ نشان داده شده است. درون کوره القائی ذوب شد و با دمای ۱۴۷۰ درجه سانتیگراد در قالب های تهیه شده که تا دماهای مختلف پیشگرم شده بودند، تحت نیروی گریز از مرکز ریخته گری گردید. برای بررسی اثر دمای پیشگرم قالب بر تغییرات فازی ایجاد شده در هیدروکسی آپاتیت قالب ها تا دماهای ۷۵۰، ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد پیشگرم شدند.

برای ارزیابی آزمایشگاهی زیست فعالی، مایع شبیه سازی شده بدن (SBF) با غلظت یونی تقریباً معادل پلاسما خون انسان مطابق دستورالعمل ارایه شده توسط کوکوبو<sup>۱</sup> تهیه شد [۱۸].

نمونه ها پس از چهار هفته غوطه وری در محلول شبیه سازی شده بدن در دمای ۳۷ درجه سانتیگراد، با آب دیونیزه شسته، خشک و نگهداری شدند. در بازه های زمانی مشخصی pH مایع شبیه سازی شده بدن با استفاده از pH متر دیجیتال اندازه گیری گردید.

آنالیز فازی پراش پرتو ایکس، با دستگاه XRD (Philips X'Pert-MPD) تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر با استفاده از پرتو تکفام  $CuK\alpha$  ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )، انجام شد. سطح و مقطع برش خورده نمونه های ریخته گری شده، قبل و پس از غوطه وری در مایع شبیه سازی شده بدن، با میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM (Phillips XL 30) تحت ولتاژ ۱۵ کیلوولت و آنالیز طیفسنجی توزیع انرژی پراش پرتو ایکس نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی استاندارد آلیاژ ASTM F-75 و آلیاژ ریخته گری شده

کبالت	کربن	آهن	نیکل	منگنز	سیلیسیم	مولیبدن	کرم	عنصر
۶۴/۳	۰/۴۰	۰/۶۱	۰/۲۷	۰/۷۲	۰/۸۶	۵/۰۲	۲۸/۰	آلیاژ ریخته گری شده
بقیه	<۰/۳۵	<۰/۷۵	<۱/۰	<۱/۰	<۱/۰	۷-۵	۳۰-۲۷	ASTM F-75

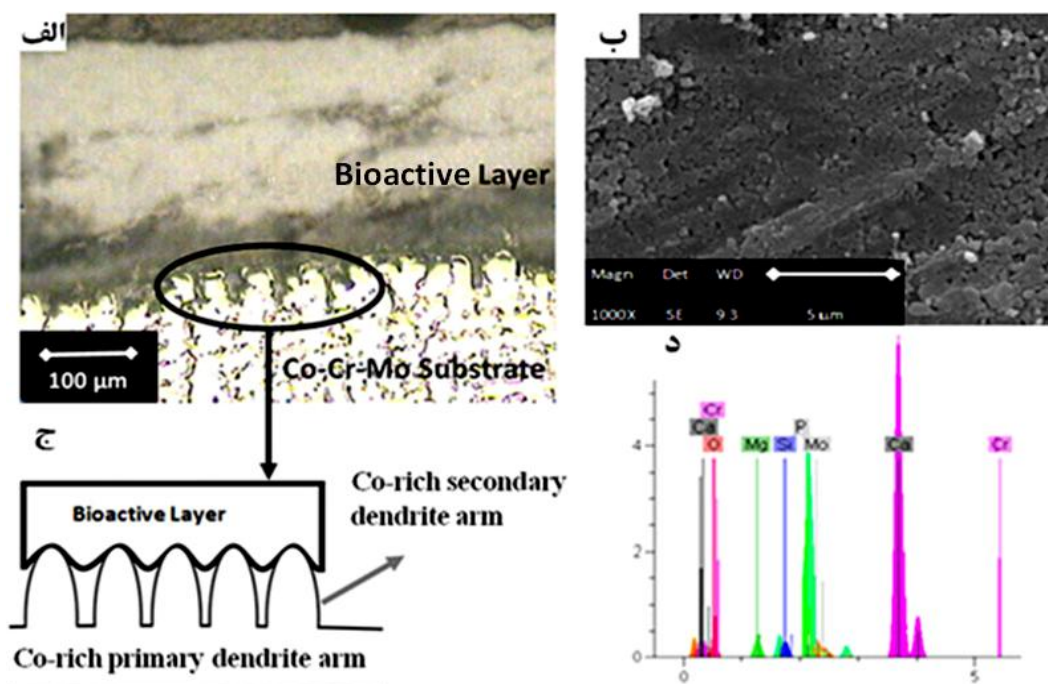
اسکوبدو<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که وجود Si بر زیست فعالی پوشش اثر مثبت دارد و این اثر را به تشکیل گروه های سیلانولی نسبت داده اند [۱۶].

با توجه به نتایج طیف سنجی عنصری EDS نسبت وزنی کلسیم به فسفر (Ca/P) بر روی سطح تقریباً برابر با ۱/۵۲ محاسبه و تعیین شد که مؤید پایداری فاز های کلسیم فسفات دیگر مثل بتا تری کلسیم فسفات است.

هیدروکسی آپاتیت بر اساس تئوری در دمای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتیگراد به فازهای دیگر کلسیم فسفاتی نظیر  $\alpha$ -TCP و  $\beta$ -TCP تبدیل می شود [۷]. تجزیه هیدروکسی آپاتیت که در حین زیتترینگ و یا پوشش دهی هیدروکسی آپاتیت اتفاق می افتد، بر خواص فیزیکی، شیمیایی، کلینیکی و بیولوژیکی سرامیک ها و پوشش های هیدروکسی آپاتیت مؤثر است. از طرفی این فازها از لحاظ انحلال پذیری و نرخ آزاد کردن یون های Ca و P رفتار متفاوتی نسبت به هیدروکسی آپاتیت دارند. الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمده از سطح نمونه های پوشش دهی شده پس از ریخته گری (شکل ۲) نشان می دهد که هیدروکسی آپاتیت در کنار فاز بتا تری کلسیم فسفات ( $\beta$ -TCP) و CaO وجود دارد.

شکل ۱ (الف) نشان می دهد بازوهای دندردیتی به درون پوشش وارد شده و یک فصل مشترک دنداندار را ایجاد کرده اند که می تواند باعث ایجاد یک اتصال مکانیکی قوی بین پوشش و زیرلایه گردد. وجود سطوح مضرس در فصل مشترک پوشش و زیرلایه که به طور شماتیک در شکل ۱ (ج) نشان داده شده است، نشانگر حاکم بودن مکانیزم فوق در تشکیل پوشش بر روی زیرلایه است. چنین شرایطی، اتصال خوب پوشش به کاشتنی فلزی را سبب می شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پوشش که در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است، بیانگر وجود پوشش یکنواخت بر روی سطح است. ریز تخلخل هایی نیز با اندازه کمتر از ۱ میکرون و ذرات باقی مانده ای از مواد قالب نیز بر روی سطح دیده می شوند.

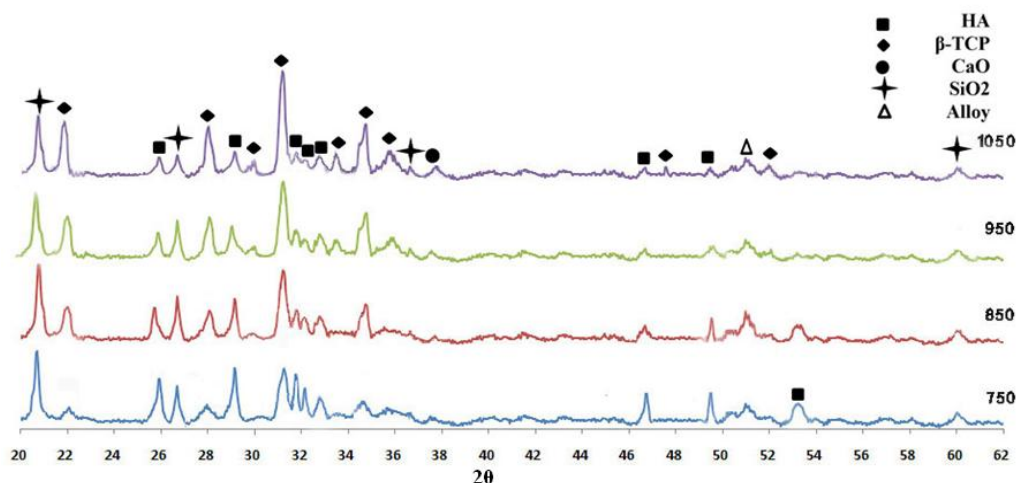
نتایج حاصل از طیف سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس که در شکل ۱ (د) مشاهده می شود بیانگر وجود سطحی غنی از عناصر کلسیم و فسفر است. عناصر کروم و مولیبدن نیز در این طیف دیده می شوند که متعلق به زیرلایه است و منیزیم و سیلیسیم از مواد قالب می باشد.



شکل ۱. (الف) تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع پوشش کلسیم فسفات دو فازی، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش کلسیم فسفات دو فازی، (ج) شماتیک اتصال پوشش به زیرلایه و (د) آنالیز عنصری EDS از سطح پوشش.

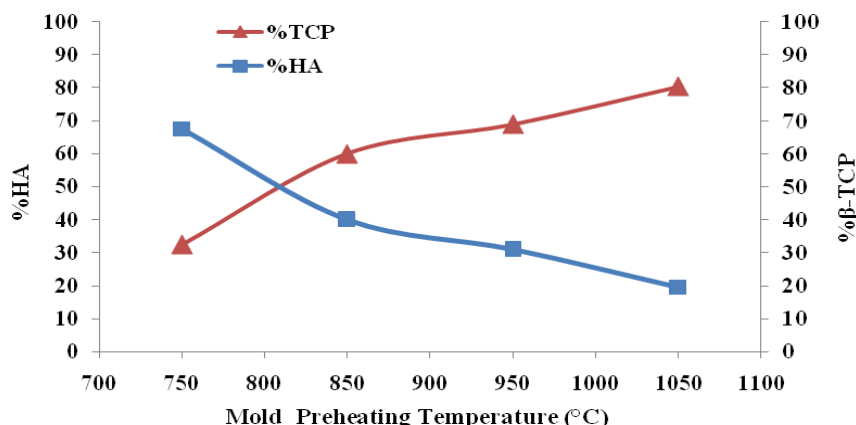
تغییرات درصد وزنی فازهای هیدروکسی آپاتیت و  $\beta$ -TCP در پوشش با تغییر دمای پیشگرم در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش دمای پیشگرم قالب از ۷۵۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد نسبت فاز  $\beta$ -TCP از حدود ۷۰/۳۰ به ۲۰/۸۰ تغییر می کند. شکل ۳ نشان می دهد استحاله تبدیل هیدروکسی آپاتیت به  $\beta$ -TCP از دمای ۸۵۰ به بالا به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. به دلیل وجود پوشش به ضخامت ۳۰۰ میکرون بر سطح قالب و کم بودن مقدار سرامیک، تجزیه هیدروکسی آپاتیت از دمای پیشگرم قالب ۸۵۰ درجه سانتیگراد به طور فزاینده ای انجام می شود، به نحوی که در دمای پیشگرم قالب ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد تنها ۲۰ درصد فاز هیدروکسی آپاتیت در پوشش وجود دارد. تجزیه هیدروکسی آپاتیت در دو مرحله پیشرفت می کند: خارج شدن آب که باعث ایجاد اکسی آپاتیت می شود (واکنش ۲) و تجزیه غیر رورسیبل هیدروکسی آپاتیت که باعث تغییر کلسیم فسفات می شود (واکنش ۳). در حالی که مرحله اول اثر قابل توجی بر خواص سرامیک های هیدروکسی آپاتیت ندارد، مرحله دوم منجر به کاهش خواص مکانیکی، فعالیت بیشتر شیمیایی و ضعیف تر شدن پایداری در بدن می شود. آب و پودر هیدروکسی آپاتیت در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد شروع به جدا شدن می کنند.

فاز بتا تری کلسیم فسفات در اثر پیشگرم قالب و خارج شدن گرمای فلز مذاب از قالب، در خلال انجماد فلز مذاب طبق واکنش ۱ تشکیل شده است و یک پوشش BCP را بر سطح آلیاژ ASTM F-75 ایجاد کرده است. پیشگرم قالب و تماس آلیاژ مذاب با دمای حدود ۱۴۷۰ درجه سانتیگراد با لایه هیدروکسی آپاتیت موجود در سطح قالب باعث تغییرات فازی فوق در پوشش حاصل از این فرآیند شده است. وجود اکسید سیلیسیوم ( $\text{SiO}_2$ ) ناشی از مواد قالب ریخته گری است که تا حدی بر روی سطح حضور دارند. همانطور که گفته شد نسبت فاز  $\text{HA}/\beta\text{-TCP}$  عامل تعیین کننده در میزان انحلال و سرعت جذب پوشش است. بنابراین تأثیر دمای پیشگرم قالب به عنوان یکی از پارامترهای مهم ساخت در پوشش دهی سرامیک BCP به طور همزمان با ریخته گری آلیاژ، بر نسبت  $\text{HA}/\beta\text{-TCP}$  مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور ریخته گری در قالب هایی با دماهای پیشگرم ۷۵۰، ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس از سطح نمونه ها را در چهار دما نشان می دهد. مشاهده می شود با افزایش دمای پیشگرم از ۷۵۰ تا ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد به تدریج از شدت پیک های هیدروکسی آپاتیت کم شده و بر شدت پیک های بتا تری کلسیم فسفات افزوده می شود که به معنای افزایش تشکیل فاز بتا تری کلسیم فسفات با افزایش دمای پیشگرم قالب است.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش اعمال شده بر سطح نمونه های ریخته گری شده در قالب های پیشگرم شده تا دماهای ۷۵۰، ۸۵۰، ۹۵۰ و ۱۰۵۰

درجه سانتیگراد

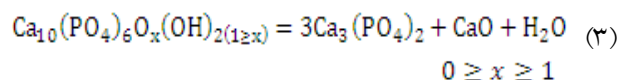
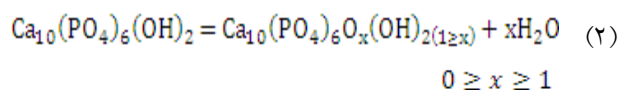


شکل ۳. تغییرات درصد فازهای هیدروکسی آپاتیت و بتا تری کلسیم فسفات با دمای پیشگرم قالب

پوشش کمتر از یک میکرون بوده است. به وجود آمدن این حفرات نشان دهنده انحلال سرامیک در شرایط آزمایشگاهی است [۲]. همانطور که دیده می شود، اندازه و تعداد این حفرات بر سطح پوشش بدست آمده از قالب با دمای پیشگرم ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد (که دارای نسبت HA/β-TCP برابر ۲۰/۸۰ در پوشش است) بیشتر از آن چیزی است که در پوشش حاصل از قالب با دمای پیشگرم ۷۵۰ درجه سانتیگراد (که دارای نسبت HA/β-TCP برابر ۷۰/۳۰ در پوشش است) دیده می شود. این موضوع تأیید کننده انحلال پذیری بیشتر سرامیک β-TCP نسبت به سرامیک هیدروکسی آپاتیت در شرایط آزمایشگاهی است. از آنجا که می توان اضمحلال زیستی را به صورت انحلال جداگانه کریستال های هیدروکسی آپاتیت و β-TCP در نظر گرفت، بنابراین می توان گفت پس از غوطه وری نمونه ها در SBF نسبت کریستال های هیدروکسی آپاتیت به β-TCP در پوشش BCP افزایش می یابد و انحلال و جذب زیستی پوشش در زمان های طولانی به یک شرایط پایدار و ثابتی میل می کند [۲]. بنابراین این پوشش می تواند انحلال پذیری کنترل شده ای با توجه به نسبت HA/β-TCP ارائه نماید.

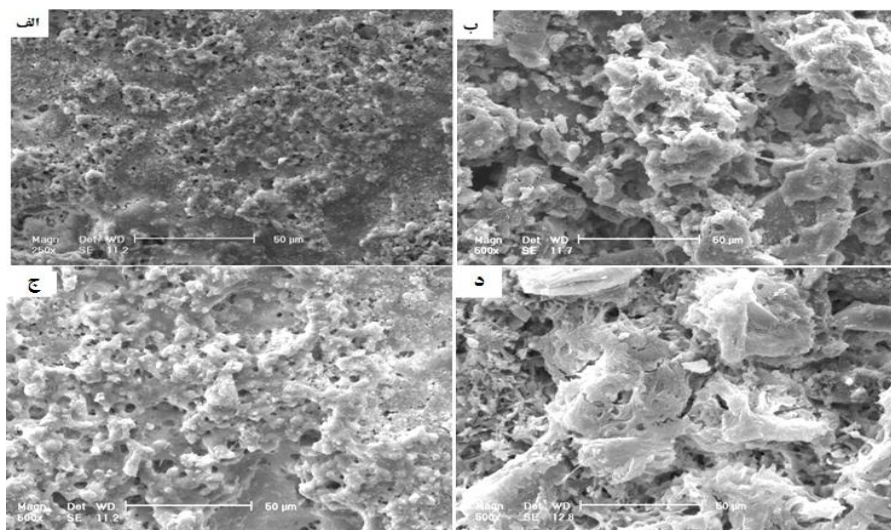
به منظور مقایسه رفتار انحلال پذیری پوشش های بدست آمده از ریخته گری در قالب های پیشگرم شده تا دماهای ۷۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد، تغییرات pH در مایع شبیه سازی شده بدن در اثر غوطه وری نمونه ها ارزیابی شد. تغییرات pH مایع شبیه سازی شده بدن در اثر غوطه وری نمونه های پوشش دهی شده در قالب های با پیشگرم ۷۵۰ و

آب کم کم خارج شده و هیدروکسی آپاتیت  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{OH})_{2(1-x)}$  با کاهش تدریجی گروه OH تشکیل می شود. اولین خارج شدن آب در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می افتد و تا دمای بالا تر ادامه می یابد [۲۱].



جوانه زنی و رشد آپاتیت های شبه استخوانی به عنوان معیاری برای زیست فعالی برای دو پوشش بدست آمده از ریخته گری در قالب های با پیشگرم ۷۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۴ (الف و ب) تشکیل آپاتیت های زیستی را بر روی نمونه های پوشش دهی شده در حین ریخته گری درون قالب های با پیشگرم ۷۵۰ درجه سانتیگراد پس از غوطه وری در مایع شبیه سازی شده بدن نشان می دهد. تشکیل رسوبات آپاتیت بر روی سطح مبین زیست فعال بودن سطح است. این مساله باعث افزایش قابلیت تثبیت زیستی ایمپلنت در هنگام کاشت در بدن خواهد شد. شکل ۴ (الف) و ۴ (ب) به ترتیب تشکیل آپاتیت را پس از دو و چهار هفته نشان می دهد.

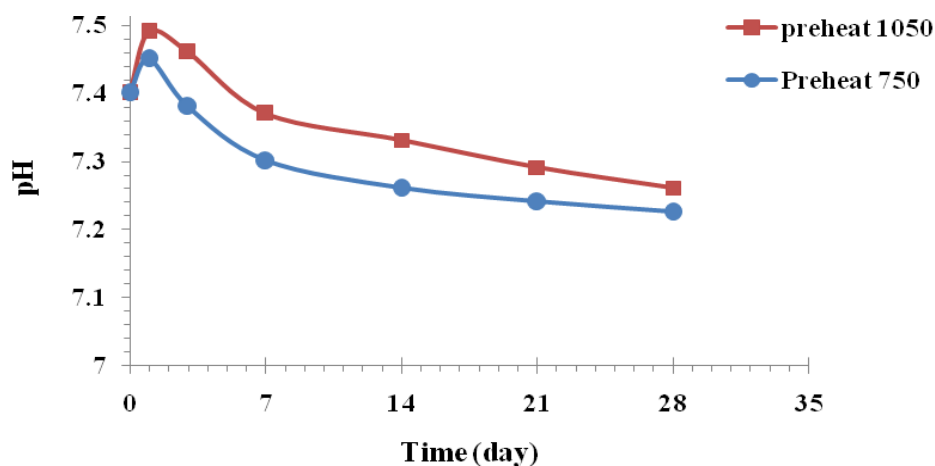
شکل ۴ (الف) و ۴ (ج) نشان می دهد پس از غوطه وری نمونه ها به مدت دو هفته در SBF تخلخل هایی بر روی سطح پوشش به وجود آمده است. این در حالی است که با توجه به شکل ۱ (ب) تخلخل های دیده شده در سطح



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه های پوشش دهی شده در قالب با دمای پیشگرم ۷۵۰ درجه سانتیگراد پس از غوطه وری در مایع شبیه سازی شده بدن به مدت؛ (الف) دو هفته، (ب) چهار هفته و قالب های پیشگرم شده تا دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد پس از غوطه وری در مایع شبیه سازی شده بدن به مدت؛ (ج) دو هفته، (د) چهار هفته.

همان طور که در شکل ۵ مشخص است، افزایش pH مایع شبیه سازی شده بدن که به غوطه وری نمونه بدست آمده از قالب با پیشگرم ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد مربوط است، بیشتر از مقدار متناظر آن برای نمونه بدست آمده از قالب با پیشگرم ۷۵۰ درجه سانتیگراد است. علت این مساله را می توان به بیشتر بودن نسبت کلسیم فسفات دو فازی به هیدروکسی آپاتیت نسبت داد. افزایش مقدار تری کلسیم فسفات که انحلال پذیری بیشتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت دارد، باعث آزاد شدن بیشتر یون های  $Ca^{2+}$  در محلول و در نتیجه افزایش بیشتر pH طی روزهای اول می گردد.

۱۰۵۰ درجه سانتیگراد در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می شود در هر دو نمونه pH در دو روز نخست افزایش پیدا کرده و سپس تا پایان هفته چهارم به طور ملایمی کاهش پیدا کرده است. افزایش pH در اثر تبادل یونی بین یون های  $Ca^{2+}$  از پوشش زیست فعال و یون های  $H^+$  موجود در مایع شبیه سازی شده بدن اتفاق افتاده است. کاهش در مقدار pH بیانگر آغاز تشکیل آپاتیت بر سطح پوشش است [۲۲].



شکل ۵. تغییرات pH مایع شبیه سازی شده بدن بر حسب زمان غوطه وری برای دو پوشش بدست آمده از ریخته گری در قالب های با پیشگرم ۷۵۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد.



## نتیجه گیری

امکان زیست فعال سازی سطح آلیاژ ASTM F-75 با پوشش BCP در حین ریخته گری آلیاژ وجود دارد. این پوشش با گیر مکانیکی به زیرلایه متصل می شود. نسبت HA/ $\beta$ -TCP به عنوان مهمترین عامل مؤثر بر زیست فعالی پوشش BCP متأثر از دمای پیشگرم قالب است. افزایش دمای پیشگرم قالب از ۷۵۰ به ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد باعث تغییر این نسبت از ۷۰/۳۰ به ۲۰/۸۰ می گردد. این تغییر در پوشش BCP باعث تغییر در میزان انحلال و تشکیل آپاتیت های شبه استخوانی بر سطح در حین آزمون زیست فعالی می شود.

## منابع

1. R. W. N. Nilen and P. W. Richter, *The thermal stability of hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceramics*, J Mater Sci: Mater Med, 19 (2008) 1693–1702.
2. G. Daculsi, *Biphasic Calcium phosphate concept applied to artificial bone, Implant Coating and Injectable Bone Substitute*, Biomat, 19 (1998) 1473-1478.
3. J. M. Bouler, R. Z. LeGeros and G. Daculsi, *Biphasic calcium phosphates: influence of three synthesis parameters on the HA/b-TCP ratio*, J Biomed Mater Res, 51 (2000) 680–684.
4. R. F. Ellinger, E. B. Nery and K. L. Lynch., *Histological assessment of periodontal osseous defects following implantation of hydroxyapatite and biphasic calcium phosphate ceramics: A case report*, Int J Periodontics Rest, 3 (1986) 223–333.
5. H. Yuan, C.A. Van Blitterswijk, K. De Groot and J.D. De Bruijn, *A comparison of bone formation in biphasic calcium phosphate (Bcp) and hydroxyapatite (Ha) implanted in muscle and bone Of dogs at different time periods*, J Biomed Mater Res, 78 (2006) 139–147.
6. S. K. Ghosh, S. K. Nandi, B. Kundu, S. Datta, D. K. De, S. K. Roy and D. Basu, *In vivo response of porous hydroxyapatite and b-tricalcium phosphate prepared by aqueous solution combustion method and comparison with bioglass scaffolds*, J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater, 86B (2008) 217–227.
7. L. L. Hench and J. Wilson *An introduction to bioceramic*, 2nd ed. singapore: World Scientific; 1998.
8. K.-S. Jaw, *Preparation of a biphasic calcium phosphate from  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  and  $CaCO_3$* , J Thermal and Calorim, 83 (2006) 145–149.
9. D. H. Kohn, *Metals in medical applications*, Curr Opin Solid State Mater Sci, 3 (1998) 309-316.
10. L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross and A. Kucuk, *Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A Review*, J Biomed Mater Res, 58 (2001) 570–592.
11. J. Gallardo, P. Galliano and A. Duran, *Bioactive and protective Sol-Gel coatings on metals for orthopaedic prostheses*, J Sol-Gel Sci Technol, 21 (2001) 65–74.
12. M. Javidi, S. Javadpour, M. E. Bahrololoom and J. Ma, *Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel*, Mater Sci Eng, 0.1016/j.msec.2008.04.003, 2008.
13. D. A. Cortés, A. Medina, S. Escobedo and M. A. Lopez, *Biomimetic apatite formation on a CoCrMo alloy by using wollastonite, Bioactive Glass or Hydroxyapatite*, J Mater Sic, 40 (2005) 3509 – 3515.
14. M. Gomez, H. Mancha, A. Salinas, J. L. Rodriguez, J. Escobedo, M. Castro and M. Mendez, *Relationship between microstructure and ductility of investment cast ASTM F-75 implant alloy*, J Biomed Mater Res, 34 (1997) 157–163.
15. T. Sohamura, H. Tamasaki, T. Ohara and J. Takahashi, *Calcium-phosphate surface coating by casting to improve bioactivity of titanium*, J Biomed Mater Res, 58 (2001) 478–485.
16. J. C. Escobedo, J. C. Ortiz, J. M. Almanza, D. A. Cortés, *Hydroxyapatite coating on a cobalt base alloy by investment casting*, Scripta Materialia, 54 (2006) 1611–1615.
17. J. M. Almanza, J. C. Escobedo, J. C. Ortiz and D. A. Cortes, *Bioactivation of a cobalt alloy by coating with wollastonite during investment casting*, J. Biomed. Mater. Res., 78A (2006) 34–41.

18. T. Kokubo and H. Takadama, *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?*, Biomaterial, 26 (2005) 4747–4756.
19. S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and J. P. Laval, *Determination of calcium/phosphorus atomic ratio of calcium phosphate apatites using X-ray diffractometry*, J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001) 359–366.
20. M. Caudillo, M. Herrera-Trejo, M.R. Castro, E. Ramirez, C. R. Gonzalez and J. I. Juarez, *On carbide dissolution in an As-Cast ASTM F-75 alloy*, J Biomed Mater Res, 59 (2002) 378–385.
21. J. Cihlar, A. Buchal and M. Trunec, *Kinetics of thermal decomposition of hydroxyapatite bioceramics*, J Mater Sci, 34 (1999) 6121 – 6131.
22. M. H. Fathi, A. Hanifi and V. Mortazavi, *Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder*, J Mater Process Tech, 202 (2008) 536–542.