

مشخصه‌یابی سطحی دیوپساید بالک تهیه شده با روش هم‌رسوبی و تفجوشی پس

از غوطه‌وری در سیال شبیه‌ساز بدن

مهران جعفری باغجقاز، عرفان صلاحی‌نژاد

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

(دریافت مقاله ۹۵/۱۱/۰۷- پذیرش مقاله : ۹۶/۰۳/۰۱)

چکیده

دیوپساید بعنوان یکی از سرامی‌های خانواده پیروکسن، به علت زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی مطلوب، بتازگی در زمینه‌های پزشکی مورد توجه قرار گرفته است. برخلاف روش شیمی تر سل-زل، مطالعات بر محصولات به دست آمده از واکنش هم‌رسوبی این سیلیکات محدود بوده است. در این مطالعه، سنتز هم‌رسوبی پودر دیوپساید، رفتار تفجوشی و توانایی تشکیل آپاتیت آن بر اثر غوطه‌وری در سیال شبیه‌ساز بدن مطالعه شد. مطابق با نتایج، پودر حاصل از هم‌رسوبی دارای ساختاری آمورف است، در حالی که حرارت‌دهی آن در دمای 1100°C ساختاری تک‌فاز از دیوپساید مونوکلینیک ایجاد می‌کند. شکل کروی و ابعاد زیرمیکرونی ذرات پودر آنیل شده در این دما، قابلیت مناسب چگالش پودر پس از فشردن و تفجوشی را توجیه کرد. بررسی سطح نمونه تفجوشی شده پس از غوطه‌وری در سیال شبیه‌ساز بدن در دوره زمانی مختلف، بیانگر زیست‌فعالی برون‌تنی مناسب آن بود که همراه با تشکیل لایه آپاتیت فشرده و یکپارچه بر سطح آن بود. این پژوهش نشان داد که هم‌رسوبی روشی مطلوب جهت تولید قطعات متراکم و زیست‌فعال دیوپساید برای کاربردهای بالقوه در زمینه‌های اورتویدی و دندان‌پزشکی است.

واژه‌های کلیدی: هم‌رسوبی، دیوپساید، سطح، زیست‌فعالی.

Surface Characterization of Bulk Diopside Prepared by Coprecipitation and Sintering Processes After Immersion in a Simulated Body Fluid

Mehran Jafari Baghjehaz, Erfan Salahinejad

Department of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

(Received 26 January 2017, accepted 22 May 2017)

Abstract

Diopside as a member of pyroxene ceramics family, due to the favorable biocompatibility and bioactivity, is recently taken into consideration in the medical field. Unlike the wet-chemical sol-gel method, little studies have been conducted on the coprecipitation reaction of this silicate. In this paper, the coprecipitation synthesis of diopside, sintering behavior and apatite formation ability by immersion in a simulated body fluid was evaluated. According to the results, the dried powder has an amorphous structure, while heating it at 1100°C creates a single-phase structure of monoclinic diopside. The spherical shape and submicron dimensions of the powder particles annealed at this temperature justified the proper densification of the material due to pressing and sintering. The assessment of the sintered sample surface after immersion in the simulated body fluid for different periods revealed its suitable in vitro bioactivity, accompanied by the formation of a dense and integrated apatite layer on its surface. This research reflects that the coprecipitation route is a desirable method for the production of dense and bioactive diopside components for potential applications in orthopedic and dental fields.

Keywords: Coprecipitation, Diopside, Surface, Bioactivity.

E-mail of Corresponding author: salahinejad@kntu.ac.ir.

مقدمه

دیوپساید ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) با ساختاری بلوری مونوکلینیک و چگالی تقریبی $3/3$ گرم بر سانتیمتر از سرامیک‌های پایه سیلیکاتی حاوی منیزیم است. بیوسرامیک‌های این گروه در شرایط شبیه سازی شده، توانایی تشکیل آپاتیت مطلوبی و همچنین زیست‌فعالی و تخریب پذیری درون تنی مناسبی را نشان داده‌اند [۱]. از مزایای شاخص دیوپساید در قیاس با هیدروکسی آپاتیت نیز می‌توان به چقرمگی شکست (۲ تا ۳ برابر) و القای استخوان‌سازی بالاتر آن اشاره نمود [۵-۳]. بر همین اساس، دیوپساید به طور موفقیت آمیزی در کاربردهای پزشکی متنوعی از جمله بعنوان پوشش بر روی آلیاژهای تیتانیوم در کاربردهای اورتوپدی و دندان [۳]، تصویربرداری درون تنی [۴] و بعنوان شیشه-سرامیک در ترکیب با زیرکونیا در روکش دندان و کاشتنی ریشه دندان [۵، ۶] مورد مطالعه قرار گرفته است، هر چند که توسعه تجاری آن مستلزم مطالعات و بهینه سازی های بیشتری است. شایان ذکر است که سرامیک شیشه‌ای (آمورف) متناظر با ترکیب دیوپساید دارای سرعت تخریب، زیست‌فعالی و زیست‌سازگاری بالاتری نسبت به دیوپساید تماماً بلوری است، اما چقرمگی شکست کمتری دارد [۷، ۸].

روش‌های سنتز شیمی‌تر و حالت جامد متعددی بمنظور تهیه بیوسرامیک دیوپساید استفاده شده است [۸]. در مطالعه‌ای متمرکز بر سنتز دیوپساید به روش سل-ژل با پیش‌ماده‌های آلکوکسیدی و نیتراتی، توانایی تشکیل آپاتیت آن به تایید رسید [۹]. شایان ذکر است که جهت دستیابی به یک ساختار تکفاز دیوپساید، مراحل اختلاط، هیدرولیز و تراکم سل-ژل به کار رفته زمان‌بر گزارش شده‌اند. از سوی دیگر، ترکیب شیمیایی و عمق نفوذ آپاتیت تشکیلی بر سطح آن (که هر دو از شاخص‌های زیست‌فعالی موثر هستند) بررسی نشده است. در این پژوهش، دیوپساید نانو ساختار با استفاده از روش ساده و سریع هم‌رسوبی سنتز و رفتار زیست‌فعالی آن از دیدگاه

مورفولوژی، ترکیب شیمیایی و عمق نفوذ لایه‌های تشکیلی سطحی مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش تحقیق

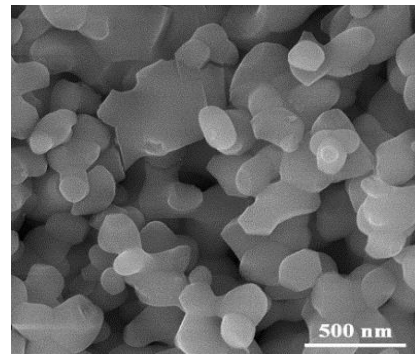
بمنظور سنتز پودر دیوپساید ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) به روش هم‌رسوبی، ابتدا $0/1$ مول نیترات کلسیم 4 آب ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, Germany, $>98\%$) و نیترات منیزیم 6 آب ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, Germany, $>98\%$) با نسبت‌های مولی برابر در اتانول خالص ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Merck, Germany, $>99.9\%$) حل شد. سپس، $0/2$ مول تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Merck, Germany, $>99\%$) با رعایت نسبت مولی (Ca/Mg/Si: 1/1/2) به محلول اضافه و همزده شد. پس از گذشت مدت زمان کافی برای انجام واکنش و همگن شدن محلول، محلول آمونیاک (NH_4OH solution, Merck, Germany, 25%) بعنوان عامل رسوب دهنده به صورت قطره‌ای و تا $\text{pH}=10$ به محلول اضافه و رسوبات سفید رنگی تشکیل شد.

بخشی از رسوبات سفید رنگ تشکیل شده بمدت ۳ ساعت در دمای 120 درجه سانتیگراد در آن خشک و در دمای 1100 درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت و با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ کلسینه شد. بمنظور تهیه سرامیک‌های بالک دیوپساید، بخش دیگر پودر خشک شده، بخوبی با هاون دستی نرم و سپس با فشار تک محوری 50 MPa به طور سرد فشرده شد (Cold Press). درنهایت این دیسک‌ها با همان سیکل حرارتی کلسینه کرده پودر، تفجوشی شدند. پارامترهای فرآیندهای کلسینه، فشردن و تفجوشی نمونه‌ها مطابق با مرجع [۹] انتخاب شدند.

بمنظور بررسی توانایی تشکیل آپاتیت بر سطح، دیسک‌های دیوپساید در محلول شبیه ساز بدن (SBF) برای مدت زمان‌های مختلف (۳، ۷ و ۱۴ روز) در دمای $36/5^\circ\text{C}$ غوطه ور شدند. SBF محلولی است با ترکیب

بمنظور بررسی توانایی تشکیل آپاتیت از سطح نمونه تفجوشی شده پس از ۳، ۷ و ۱۴ روز غوطه‌وری در SBF، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در دو بزرگنمایی تهیه شد (شکل ۴ و ۵). مطابق با تصاویر، لایه آپاتیت به شکل گل (flower-like) و پیوسته سطح نمونه را پوشانده است. با افزایش زمان غوطه‌وری از ۳ تا ۱۴ روز، متوسط قطر کولونی‌های آپاتیت از ۱/۲۵ تا ۳ میکرون افزایش (شکل ۴) و فاصله بین تیغه‌های آپاتیت کاهش (شکل ۵) می‌یابد. این به معنای توسعه تشکیل لایه آپاتیت بر سطح نمونه با زمان غوطه‌وری است که مشخصه مواد زیست فعال است. در قیاس با مورفولوژی سطح نمونه‌های دیوپساید سنتز شده با روش سل-ژل بعد از غوطه‌وری در SBF که لایه‌ای غیر پیوسته و غیر متراکم تری از آپاتیت نشان می‌دهد [۹]، زیست‌فعالی بیشتر نمونه هم‌رسوبی سنتز شده در این پژوهش به اثبات می‌رسد. این اختلاف در زیست‌فعالی را می‌توان به اندازه کوچکتر ذرات پودر دیوپساید سنتز شده در این پژوهش نسبت داد.

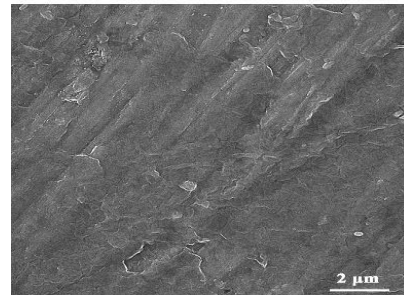
بمنظور تعیین ترکیب شیمیایی سطح سرامیک پس از غوطه‌وری در SBF، متناظر با تصاویر SEM نشان داده شده در شکل ۴ و ۵، آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) به کار رفت (شکل ۶). پدیدار شدن پیک‌های سیلیسیم و منیزیم در این طیف‌ها و عدم حضور این عناصر/یون‌ها در آپاتیت، بیانگر ورود سیگنال‌های EDS مربوط به زیرلایه دیوپساید در آن است. بنابراین نتایج آنالیز کمی EDS در مشخصه‌یابی رسوبات آپاتیت قابل استفاده نیست که مطابق با مراجع [۱۲ و ۱۳] است. با توجه به عدم حضور فسفر در دیوپساید، حضور پیک مربوط به این عنصر در الگوها نشان از جذب فسفر از SBF دارد که پارامتری تعیین‌کننده در توانایی تشکیل آپاتیت است. همچنین با افزایش مدت زمان غوطه‌وری، شدت پیک‌های مربوط به فسفر افزایش می‌یابد که بیانگر افزایش میزان جذب فسفر بر روی سطح دیوپساید و



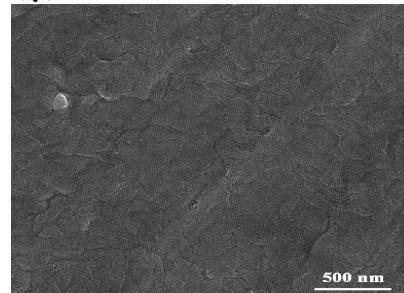
شکل ۲. تصویر SEM از پودر کلسینه شده در دمای ۱۱۰۰ °C.

سطح سرامیک‌های تفجوشی شده قبل از غوطه‌وری در SBF در شکل ۳ در دو بزرگنمایی نشان داده شده است. مطابق با تصاویر، سطح سیمایی یکنواخت و متراکم نشان می‌دهد، بنحوی که تخلخلی دال بر چگالش غیر موثر در سطح نمونه مشاهده نمی‌شود. این چگالش مطلوب ناشی از شکل و اندازه ذرات مناسب پودر و انتخاب فشار و دمای تفجوشی بهینه‌ای است که تامین‌کننده خواص مکانیکی مناسب بیوسرامیک خواهد بود. در همین راستا، چگالی تفجوشی شده نهایی این نمونه (۳/۱ گرم بر سانتیمتر مکعب) بالاتر از دیوپساید سنتز شده به روش سل-ژل است [۹].

(الف)

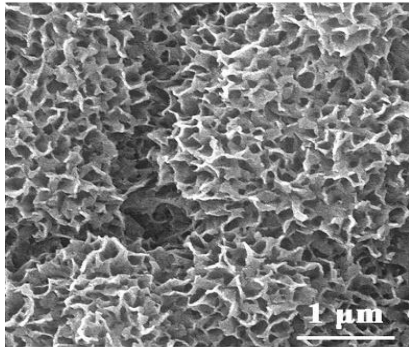


(ب)

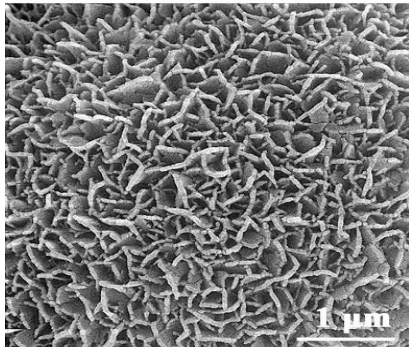


شکل ۳. تصویر SEM از سطح نمونه تفجوشی شده قبل از غوطه‌وری در محلول SBF در دو بزرگنمایی.

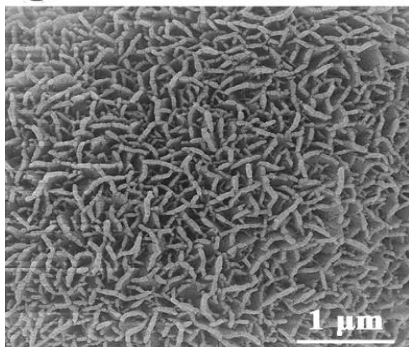
(الف)



(ب)



(ج)

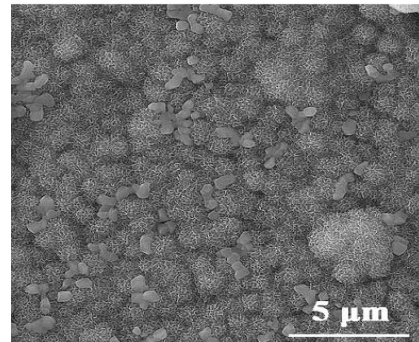


شکل ۵. تصاویر SEM از سطوح پس از غوطه‌وری در SBF به مدت ۳ (الف)، ۷ (ب) و ۱۴ (ج) روز در بزرگنمایی ۷۵۰۰۰ برابر.

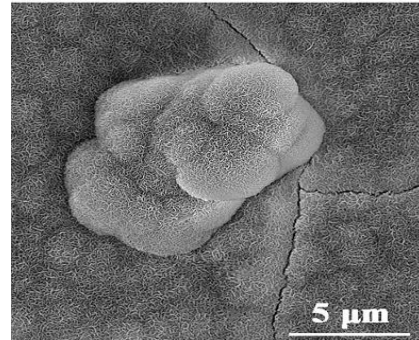
مکانیزم تشکیل لایه آپاتیت بر روی سطح سیلیکات‌های منیزم-کلسیم‌دار بدین گونه است که ابتدا یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} از سرامیک با یون‌های H^+ محلول SBF تبادل یونی کرده و منجر به تشکیل یک لایه غنی از Si (گروه سیلانول Si-OH) با بار سطحی منفی بر سطح می‌شود. در ادامه یون‌های Ca^{2+} و PO_4^{3-} از محلول SBF جذب لایه سطحی شده و با افزایش فعالیت تبادل یونی (یون‌های

توسعه زیست‌فعالی است. در تایید زیست‌فعالی نشان داده شده با تصاویر SEM و آنالیز EDS نقطه‌ای، نفوذ عنصر فسفر در دیوپساید در نقشه‌های EDS سطح مقطع نمونه بعد از غوطه‌وری در SBF نیز نمایان است (شکل ۷).

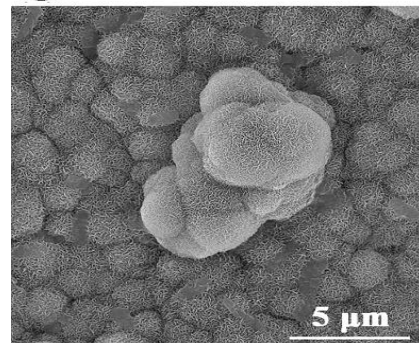
(الف)



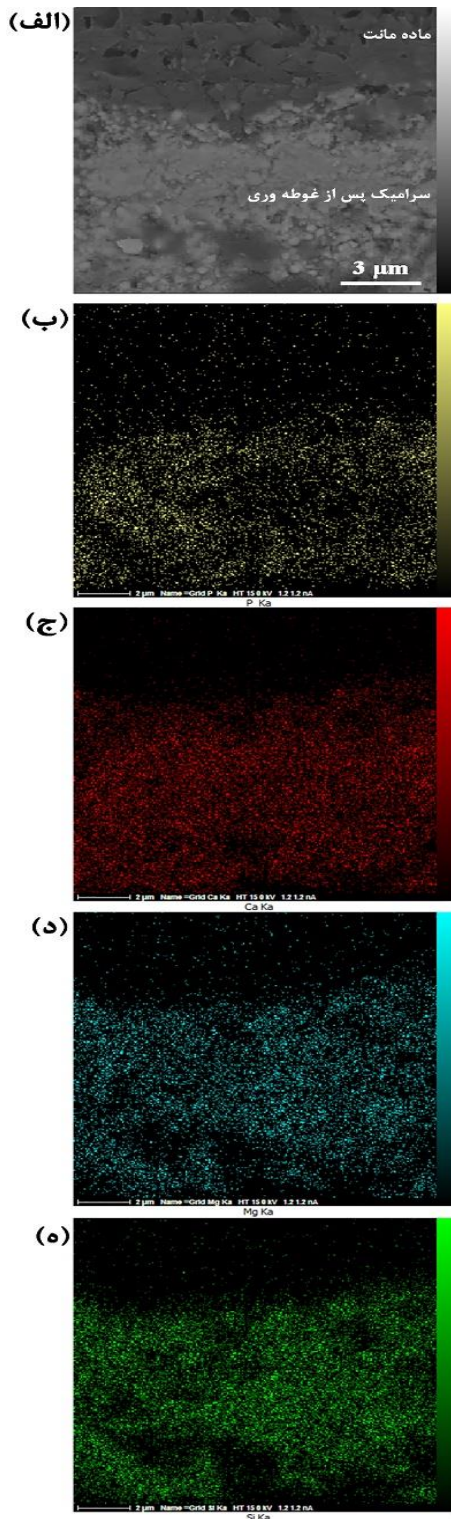
(ب)



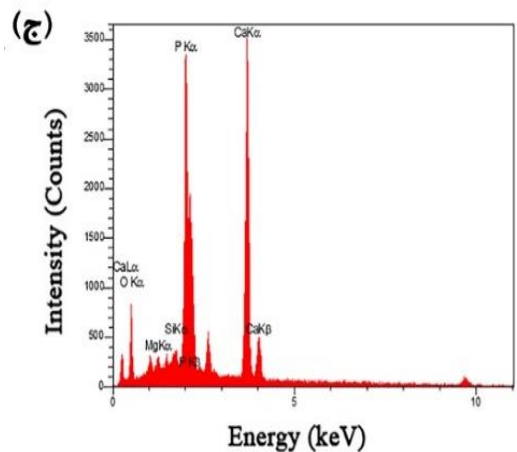
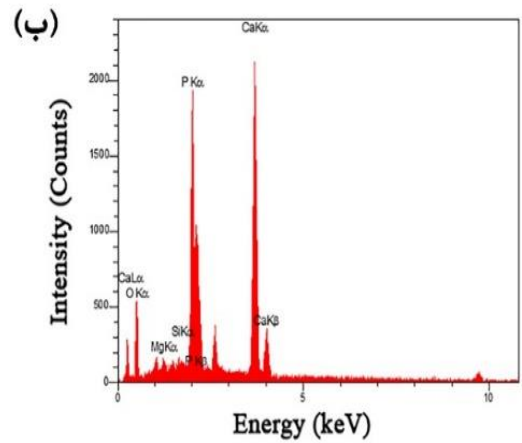
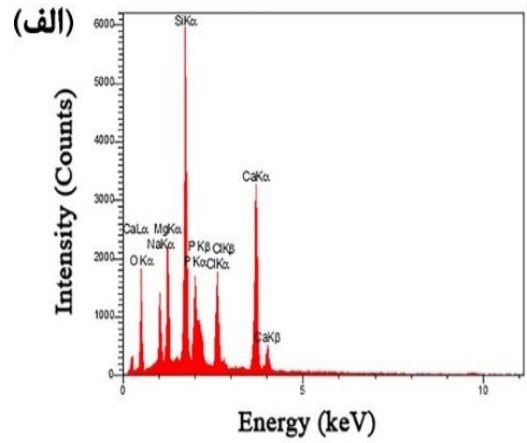
(ج)



شکل ۴. تصاویر SEM از سطوح پس از غوطه‌وری در SBF به مدت ۳ (الف)، ۷ (ب) و ۱۴ (ج) روز در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر.



نزدیک به سطح سرامیک و یون‌های محلول (SBF) لایه آپاتیت بر روی سطح رسوب می‌کند [۱۴].



شکل ۶. طیف EDS از سطح نمونه‌ها پس از غوطه‌وری در SBF به

مدت ۳ (الف)، ۷ (ب) و ۱۴ (ج) روز.

glasses for biomedical applications, International Journal of Applied Glass Science, 3 (2012) 221-253.

8. M. Diba, O.M. Goudouri, F. Tapia, A. R. Boccaccini, *Magnesium-containing bioactive polycrystalline silicate-based ceramics and glass-ceramics for biomedical applications*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 18 (2014) 147-167.

9. N.Y. Iwata, G.H. Lee, S. Tsunakawa, Y. Tokuoka, N. Kawashima, *Preparation of diopside with apatite-forming ability by sol-gel process using metal alkoxide and metal salts*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 33 (2004) 1-6.

10. T. Kokubo, *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* Biomaterials, 27 (2006) 2907-2915.

11. Z. Ecsedi, *Synthesis of tailored porosity materials using the sol-gel method*, Chem Bull "POLITEHNICA" Univ (Timișoara), 52 (2007) 14-17.

12. R. Vahedifard, E. Salahinejad, *Microscopic and spectroscopic evidences for multiple ion-exchange reactions controlling biomineralization of CaO.MgO.2SiO₂ nanoceramics*, Ceramics International, 43 (2017) 8502-8508.

13. M. Jafari Baghjeghaz, E. Salahinejad, *Enhanced sinterability and in vitro bioactivity of diopside through fluoride doping*, Ceramics International, 43 (2017) 4680-4686.

14. X. Liu, C. Ding, P.K. Chu, *Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids*. Biomaterials, 25 (2004) 1755-1761.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، بیوسرامیک دیوپساید با روش هم‌رسوبی با استفاده از پیش ماده‌های آلکوکسیدی- نیتراتی سنتز و در دمای 1100°C تفجوشی شد. نتایج آنالیز فازی XRD نشان دادند که پودر کلسینه شده در دمای 1100°C دارای ساختار تکفاز دیوپساید بلوری بود. همچنین بمنظور بررسی زیست‌فعالی‌های دیوپساید، نمونه‌های دیوپساید تفجوشی شده در SBF غوطه‌ور شدند، که مطابق با نتایج آزمون‌های SEM و EDS نمونه‌ها زیست‌فعالی مناسبی را از خود نشان دادند. توانایی تشکیل آپاتیت مطلوب دیوپساید در این مطالعه، آن‌ها را کاندیدای بالقوه در زمینه‌های اورتوپدی و دندان‌پزشکی معرفی کرد.

مراجع

1. T. Kobayashi, K. Okada, T. Kuroda, K. Sato, *Osteogenic cell cytotoxicity and biomechanical strength of the new ceramic diopside*. Journal of Biomedical Materials Research, 37 (1997) 100-107.
2. T. Nonami, S. Tsutsumi, *Study of diopside ceramics for biomaterials*. Journal of Materials Science, 10 (1999) 475-479.
3. W. Xue, X. Liu, X. Zheng, C. Ding, *Plasma-sprayed diopside coatings for biomedical applications*, Surface and Coatings Technology, 185 (2004) 340-345.
4. A. Lecointre, A. Bessière, K. Priolkar, D. Gourier, G. Wallez, B. Viana, *Role of manganese in red long-lasting phosphorescence of manganese-doped diopside for in vivo imaging*, Materials Research Bulletin, 48 (2013) 1898-1905.
5. J. Alimuhamadi, N. Karpukhina, M. Cattell, *Diopside Glass-Ceramics for Dental and Biomedical Applications*. Advances in Science and Technology, 96 (2014) 15-20.
6. Y. Miake, T. Yanagisawa, Y. Yajima, H. Noma, N. Yasui, T. Nonami, *High-resolution and analytical electron microscopic studies of new crystals induced by a bioactive ceramic (diopside)*, Journal of dental research, 74 (1995) 1756-1763.
7. M. Diba, F. Tapia, A.R. Boccaccini, L.A. Strobel, *Magnesium-containing bioactive*