

# بررسی زیست فعالی پوشش های شیشه-سرامیک $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-ZrO}_2$

## بر روی فلز زیرکونیوم به روش سل-ژل

لیلا کرم زاده، سید محمود ربیعی و حامد جمشیدی اول

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

(دریافت مقاله: ۹۴/۰۱/۱۵ - پذیرش مقاله: ۹۴/۰۳/۱۰)

### چکیده

زیرکونیوم و آلیاژهای آن کاربرد فراوانی در پزشکی ارتوپدی داشته و در مقایسه با فولاد زنگ نزن، تیتانیوم و سایر فلزات مورد استفاده در ساخت ایمپلنت ها، از استحکام و مقاومت به خوردگی بیشتری برخوردار است. در این تحقیق شیشه-سرامیک  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-ZrO}_2$  با روش سل ژل بر روی فلز زیرکونیوم پوشش داده شد. زیست فعالی پوشش های ایجاد شده با غوطه وری در محلول SBF مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه های آماده شده قبل و بعد از غوطه وری در محلول SBF به کمک تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) مورد آنالیز فازی قرار گرفتند. کیفیت و مورفولوژی پوشش توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM بررسی شد. نتایج نشان می دهد که با جایگزینی کلسیم توسط زیرکونیوم، ساختار آپاتیتی به دست آمده را می توان به صورت  $\text{Ca}_{10-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  در نظر گرفت. همچنین پوشش شامل ذرات بسیار ریز بوده و با افزایش مقدار زیرکونیا پوششی همگن و یکنواخت با تخلخل های کمتری حاصل می شود.

واژه های کلیدی: شیشه-سرامیک کلسیم فسفاتی، زیرکونیا، سل-ژل، زیست فعالی، پوشش دهی.

## The investigation of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-ZrO}_2$ glass-ceramic coating bioactive on zirconium by sol-gel method

L. Karamzadeh, S. M. Rabiee and H. Jamshidi-Aval

Department of Materials Engineering, Babol Noshirvani University of Technology

(Received 4 April 2015, accepted 31 May 2015)

### Abstract

Zirconium and its alloys are frequently used in orthopedic medicine and in comparison with stainless steel, titanium and other metals used in the manufacture of implants; the strength and corrosion resistance is more. In this research, ceramic glass  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-ZrO}_2$  was coated by sol gel method on zirconium. Bioactivity of the coatings was evaluated by immersion in SBF solution. The prepared samples before and after immersion in SBF solution was analyzed using X-ray diffraction techniques (XRD) and infra-red spectroscopy (FTIR). Morphology and quality of coatings were examined by scanning electron microscopy (SEM). The results show that by replacing calcium with zirconium the obtained apatite structure can be considered in the form of  $\text{Ca}_{10-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Also, the coating consist of very fine particles and by increasing of zirconia content a uniform coating with lower porosity is obtained.

**Keywords:** Calcium phosphate glass-ceramic, Zirconia, Sol-gel, Bioactive, Coating.

**E-mail of corresponding author:** f\_k141@yahoo.com

## مقدمه

در سال های اخیر، مراکز پزشکی و بیمارستانی به دنبال یافتن روش هایی برای ترمیم و به حداقل رساندن آسیب های ایجاد شده در بدن هستند. یکی از این روش های ترمیمی، به کاربرد ایمپلنت ها در بدن و در نقاط آسیب دیده می باشد. ایمپلنت ها، در جایگزین سازی و تعویض اندام هایی از بدن که در اثر بیماری یا آسیب، کاربری خود را از دست داده اند، به کار برده می شوند تا به این طریق، ناهنجاری یا وضعیت غیر طبیعی اعضا مذکور تصحیح گردد [۱ و ۲]. ایمپلنت ها، باید علاوه بر دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب با بافت های زنده نیز سازگار باشند [۳]. سازگاری ایمپلنت ها، عموماً به وسیله به کارگیری ترکیباتی که یا خود به صورت بالک دارای سازگاری در بدن هستند؛ مانند شیشه سرامیک ها، آلیاژ فلزهایی مانند تیتانیوم و یا با پوشش دهی سطحی بر روی ایمپلنت هایی که به شکل خام مورد استفاده نیستند؛ مانند پوشش بر روی آلیاژهای فولاد، تیتانیوم و یا زیرکونیم تامین می شود [۴ و ۵]. در تولید ایمپلنت ها از آلیاژهای فلزی به دلیل خواص مکانیکی مناسب، روش های تولید و شکل دهی آسان به عنوان کاشتنی استفاده می شود؛ اما این آلیاژها از خواص سطحی مناسبی برخوردار نیستند، لذا می توان، با استفاده از روش های پوشش دهی، خواص بیولوژیکی لازم را در این مواد فراهم نمود [۶ و ۷].

علم مواد پزشکی، برنامه های کاربردی فراوانی برای فلز زیرکونیوم پیشبینی می کند؛ زیرکونیوم و آلیاژهای آن بواسطه خواص مکانیکی مناسب مانند استحکام و مقاومت به خوردگی بیشتر، سمیت سلولی و حساسیت مغناطیسی کمتر، نسبت به فلزاتی چون تیتانیوم و فولاد، کاندیدای مناسبی در تولید مفاصل زانو و مصارف پزشکی هستند.

از طرفی عدم توانایی این فلز برای ترکیب با استخوان و سرعت بخشیدن به تشکیل هیدروکسی آپاتیت از معایب این فلز به شمار می رود [۸-۱۰].

مواد زیست فعالی مانند شیشه زیستی (Bioglass) و هیدروکسی آپاتیت (Hydroxyapatite) که در تماس با استخوان، بافت همبندی را تشکیل داده و به طور شیمیایی با استخوان پیوند برقرار می کنند، دارای نقاط ضعفی همچون خواص مکانیکی پایین و عدم به کارگیری در نقاط تحت بار مکانیکی هستند [۱۱ و ۱۲]. بدست آوردن جایگزین مناسب که هم زیست فعال بوده و هم از خواص مکانیکی مناسبی برخوردار باشد، از طریق پوشش دهی کاشتنی های فلزی توسط مواد زیست فعال اتفاق می افتد. از جمله روش های پوشش دهی کاشتنی های فلزی، پاشش پلاسمایی، سل-ژل، الکتروفوریتیک و است. روش سل-ژل با کنترل ساختار پوشش در ابعاد اتمی، ساختاری همگن با چسبندگی مناسب بین پوشش و زیرلایه را فراهم می سازد. این پوشش ها از یکنواختی مناسبی برخوردار بوده و می توانند با ایجاد ساختارهای نانومتری، افزایش واکنش پذیری و چسبندگی سلول های استخوان ساز، کاهش احتمال مرگ سلولی را سبب شوند [۱۳].

واکنش پذیری بالای سطوح پوشش داده شده با شیشه سرامیک های خانواده  $\text{SiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{CaO}$  افزایش معدنی شدن آپاتیت در سطوح کاشتنی، تثبیت بیولوژیکی و سریع کاشتنی در محیط بدن را به همراه خواهد داشت [۱۴ و ۱۵].

اما، بیشتر این مواد چسبندگی ضعیفی با زیرلایه داشته و نرخ زیست تخریب پذیری آنها نیز هنگام قرارگرفتن در بدن زیاد خواهد بود، لذا برای غلبه بر این مشکل می توان از پوشش های کامپوزیتی استفاده کرد [۱۶].

به دلیل اختلاف در ضریب انبساط حرارتی بین فلز و سرامیک در حین فرآیند سینترینگ و سرد شدن، تنش های حرارتی منجر به ایجاد ترک می شود، لذا باید به دنبال روشی بود که بتواند از چگالی این ترک ها بکاهد به این منظور، می توان از افزودنی هایی نظیر زیرکونیوم که

گردید [۱۶]. به منظور عملیات چربی گیری، نمونه ها به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک و در معرض امواج التراسونیک قرار داده شدند و پس از آن نمونه ها به آهستگی درون اتانول شسته و سپس خشک گردید و پنج محلول سل-ژل با ۳۵ درصد مولی CaO و ۵ درصد مولی P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و مجموع ۶۰ درصد مولی SiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> مطابق با جدول ۱ آماده شد. کدهای موجود در جدول فوق برای نام گذاری نمونه های پوشش داده شده نیز به کار می روند. در ادامه نیترات کلسیم چهار آبه و تترا اتیل ارتوسیلیکات در محلول آب مقطر و اسید نیتریک یک دهم مولار ریخته شده و این مخلوط به مدت یک ساعت هم زده شد و یک محلول شفاف بدست آمد. نسبت اختلاط مواد اولیه به صورت 2:1:5 H<sub>2</sub>O:HNO<sub>3</sub>:TEOS لحاظ گردید.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی جهت عملیات پوشش دهی بر روی زیرکونیم به روش سل-ژل.

CODE	SiO <sub>2</sub> (%mol)	CaO (%mol)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%mol)	ZrO <sub>2</sub> (%mol)
Z <sub>0</sub>	۶۰	۳۵	۵	۰
Z <sub>3</sub>	۵۷	۳۵	۵	۳
Z <sub>6</sub>	۵۴	۳۵	۵	۶
Z <sub>9</sub>	۵۱	۳۵	۵	۹
Z <sub>12</sub>	۴۸	۳۵	۵	۱۲

تری اتیل فسفات به صورت قطره قطره به محلول در حال هم خوردن اضافه شده و جهت انحلال کامل، به مدت ۴۵ دقیقه محلول بر روی دستگاه همزن در حال هم خوردن باقی ماند. تمامی مواد اولیه از خلوص بالایی برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. در ادامه اتیلن گلیکول (PEG, Merck) با جرم مولکولی 4000 و با نسبت PEG/TEOS=۰/۰۱ به منظور دستیابی به ساختاری در محدوده نانومتری به محلول اضافه شده و به مدت یک ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. از کلرید زیرکونیم شرکت مرک و نیترات ایتیریم هگزا هیدرات تهیه شده از

دارای استحکام شکست بالا و خواص مکانیکی بسیار زیادی است به عنوان جزو تقویت کننده بهره جست [۱۷]. در تحقیقی که توسط آقای هاناوا و همکارانش صورت گرفته تشکیل فسفات کلسیم بر روی سطح زیرکونیم به منظور کاربردهای پزشکی مورد مطالعه قرار گرفت. زیرکونیم در محلول هنک و در حضور یونهای کلسیم و فسفات غوطه ور شده و سطح آن توسط طیف سنجی فوتو الکترون اشعه ایکس به منظور تعیین تشکیل فسفات کلسیم در محیط شبیه سازی شده بدن مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان می دهد کلسیم هرگز بر روی زیرکونیم رسوب نمی کند در حالی که فسفات زیرکونیم به سادگی بر روی سطح زیرکونیم تشکیل شده و به شدت پایدار است. در تحقیقات دیگری که توسط آقای تسوتومی و همکاران صورت گرفت به منظور ایجا قابلیت تشکیل فسفات کلسیم بر روی زیرکونیم در مایع شبیه سازی شده بدن تکنیک پلاریزاسیون کاتدی به کار گرفته شد که در طی آن زیرکونیم در الکترولیتی حاوی یونهای کلسیم و فسفات به صورت کاتدی پلاریزه شد تا به طور مستقیم لایه ای از فسفات کلسیم را تشکیل دهد. نتایج نشان دهنده تشکیل لایه فسفات زیرکونیم بر روی سطح بود [۱۸و۱۰].

هدف از این پژوهش، ساخت و مشخصه یابی پوشش شیشه زیست فعال کلسیم فسفاتی حاوی زیرکونیا بر روی زیرلایه ای از جنس زیرکونیم به روش سل-ژل و ارزیابی زیست سازگاری آنها در محیط شبیه سازی شده در محیط بدن است.

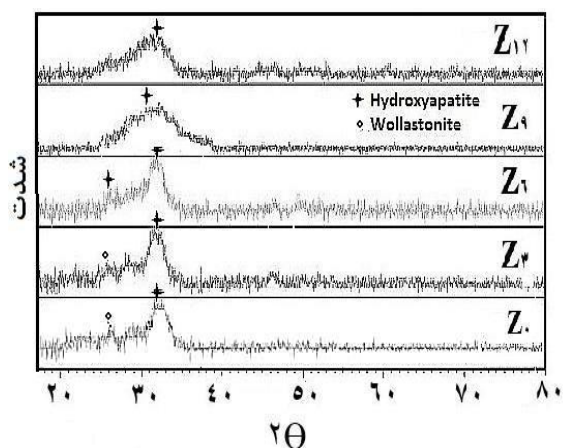
#### مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از صفحات زیرکونیمی با ابعاد ۱×۱ سانتی متر به عنوان زیر لایه استفاده شد. سطح نمونه ها تحت عملیات زیرسازی مکانیکی سنبلاست قرار گرفت که در پی آن خلل و فرج های مشابه و یکسان در کل سطح ایجاد

شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی Coxem ساخت کشور کره جنوبی استفاده شد.

### نتایج و بحث

بعد از پوشش دهی نمونه ها و انجام سیکل عملیات حرارتی، با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس سطح نمونه های پوشش داده شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه شیشه - سرامیک کلسیم فسفاتی و نمونه های  $Z_3$ ،  $Z_0$ ،  $Z_6$ ،  $Z_9$  و  $Z_{12}$  را نشان می دهد.



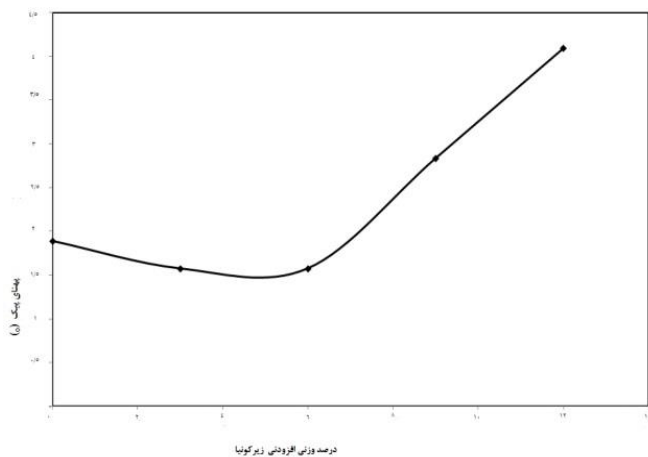
شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه شیشه - سرامیک کلسیم فسفاتی و نمونه های حاوی ۰، ۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد زیرکونیا.

اولین چیزی که در نمودارها کاملا واضح است این است که در ترکیب های مختلف مورد مقدار کریستالیزاسیون بسیار جزیی است که نتیجه آن رسیدن به میزان بیواکتیویته بیشتر است. فاز بلوری موجود در این شیشه-سرامیک ها شامل ولاستونیت ( $CaSiO_3$ ) و هیدروکسی آپاتیت ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) است. الگوی پراش پرتو ایکس در همه نمونه ها حضور ساختار هیدروکسی آپاتیته را نشان می دهد. به طور کلی، هیدروکسی آپاتیت جز دسته سرامیک های زیست فعال بوده و دارای خواص زیستی مناسبی

شرکت داجونگ به عنوان منابع تامین کننده زیرکونیم و ایتیریم استفاده شد. هر کدام از این دو ماده به طور جداگانه در آب ۵۰ درجه سانتی گراد حل شده و با یکدیگر مخلوط گشته و سپس مقادیر مختلف زیرکونیا پایدار شده با ۵ درصد مولی ایتیریم به سل اولیه اضافه گردید و پوشش دهی به روش غوطه وری در سل انجام گرفت. سرعت داخل و خارج کردن نمونه ها در محلول ۵ سانتی متر در دقیقه بود. پس از ۶ ساعت ماندن در دمای اتاق، نمونه ها در درون خشک کن و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت خشک شدند. سپس نمونه های خشک شده با توجه به آنالیز حرارتی افتراقی در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شدند. عملیات حرارتی در محدوده ۱۰۰ تا ۱۲۰ و ۲۰۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد به دلیل خروج مواد فرار با سرعت ۰/۱ درجه بر دقیقه و در سایر محدودها با سرعت ۲ درجه بر دقیقه انجام شد. نمونه ها در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت سه ساعت باقی مانده و سپس تا دمای محیط در کوره سرد شد.

در ادامه نمونه ها به مدت ۷ و ۳ روز در محلول شبیه سازی شده بدن انسان (SBF) قرار داده شد. به منظور بررسی های ساختاری و میکروسکوپی در فاصله ۷ روز نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ساختاری و فازی شیشه تولید شده با روش سل-ژل توسط آنالیز پرتو ایکس انجام گرفت. الگوهای پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ ۳۰Kv و جریان ۲۵mA صورت گرفت. در تمام آزمایش ها از اشعه ایکس  $Cu\ k\alpha$  با طول موج  $1/5404\text{Å}$  استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و محدوده روبش بین ۲۰ تا ۶۰ درجه انتخاب گردید. پوشش شیشه-سرامیک تولید شده توسط دستگاه طیف سنجی مادون قرمز Perkin Elmer spectrum در محدوده  $4000-400\text{cm}^{-1}$  مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین جهت بررسی ضخامت پوشش های ایجاد شده و مورفولوژی سطح پوشش تشکیل

است و در حدود ۷۰٪ از فاز معدنی استخوان را تشکیل می دهد [۱۸]. شدت کم پیک هیدروکسی آپاتیت در نمونه ها بعد از عملیات حرارتی در ۷۰۰ درجه سلسیوس بیانگر این نکته است که بخش عمده ترکیب همچنان به صورت آمورف باقیمانده است. ولاستونیت نیز به علت توانایی تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت بر روی آن، از زیست فعالی بسیار بالایی برخوردار بوده و به عنوان جایگزینی مناسب برای بافت استخوان معرفی می گردد [۱۹]. از آنجاکه فاز ولاستونیت نتیجه تبدیل ساختار آمورف شیشه زیستی به ساختار کریستالی است و با توجه به درجه کریستالیزاسیون بسیار جزیی به مقدار کمی قابل مشاهده بوده و بتدریج و با کاهش میزان کریستالیزاسیون پس از افزودن درصد های مختلف زیرکونیا به ترکیب پوشش دیگر دیده نشده است [۱۹ و ۲۰].



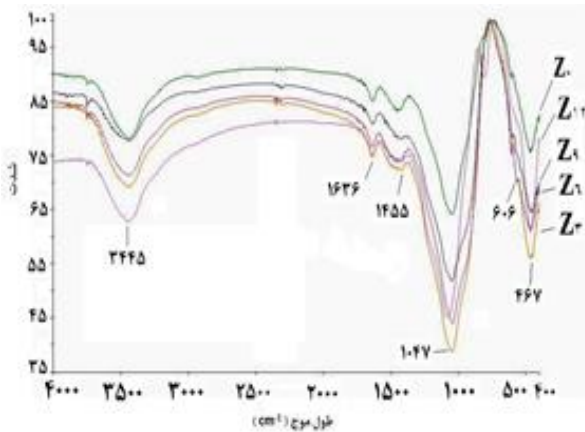
شکل ۲. تغییرات پهنای پیک ساختار هیدروکسی آپاتیت (FWHM) پیک مربوط به صفحه (۳۰۰) در زاویه پراش ۳۲/۹۰۲ درجه) با افزایش میزان درصد زیرکونیا در پوشش.

با توجه به اختلاف شعاع یونی، یون زیرکونیم می تواند جایگزین یون کلسیم شود. پس به دلیل این اختلاف در شعاع یونی، حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت تغییر می یابد. جانشینی یونی می تواند موجب تغییرات در فاصله بین صفحات و در نتیجه تنش پس ماند شود. تنش پس ماند سبب تغییر مکان و پهن شدن پیک ها در آنالیز اشعه ایکس خواهد شد. پس می توان نتیجه گرفت که این افزایش چشمگیر پهنای پیک ناشی از حضور زیرکونیم در ساختار آپاتیتی است که از روش های شیمیایی به دست

با افزودن درصد های مختلف زیرکونیا در الگوی XRD باز هم ساختار آپاتیتی دیده می شود که به دلیل جایگزینی  $Zr^{2+}$  به جای  $Ca^{2+}$  ساختار به دست آمده آپاتیتی را می توان به صورت  $Ca_{10-x}Zr_x(PO_4)_6(OH)_2$  در نظر گرفت. به دلیل تشکیل این ساختار و جایگزینی گسترده زیرکونیم در ساختار آپاتیتی در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به فازهای زیرکونیا در حد تشخیص دستگاه پراش اشعه ایکس ملاحظه نشد. پوشش سرامیکی هیدروکسی کلسیم زیرکونیم فسفات خواص بیولوژیکی پایداری رضایت بخش مکانیکی و چسبندگی خوب به زیرلایه فلزی دارد، این ترکیب دارای ضریب انبساط حرارتی پایینی بوده و انتقال دهنده یونی خوبی است از طرفی در محیط های بیولوژیکی دارای سرعت جذب پایین تری نسبت به پوشش های هیدروکسی آپاتیت مرسوم هستند لذا می توانند پایداری طولانی مدت ایمپلنت ها را بهبود بخشند [۲۱].

در شکل ۲ تغییرات پهنای پیک ساختار هیدروکسی آپاتیت (FWHM) پیک مربوط به صفحه (۳۰۰) در زاویه پراش

آپاتیت از خواص زیستی بهتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت برخوردار است [۱۸ و ۲۳]. ویژگی دیگر ایجاد باندهایی در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۴۵۵ است که می تواند ناشی از وجود بنیان  $Zr-O-C$  در ساختار باشد. از سوی دیگر عدم وجود بنیان های  $Zr-O$  و  $Zr-O-Zr$  نشان دهنده عدم تشکیل اکسید زیرکونیم است که با نتایج الگوی پراش اشعه ایکس که عدم حضور فازهای زیرکونیا را بیان می کند، تطبیق دارد.



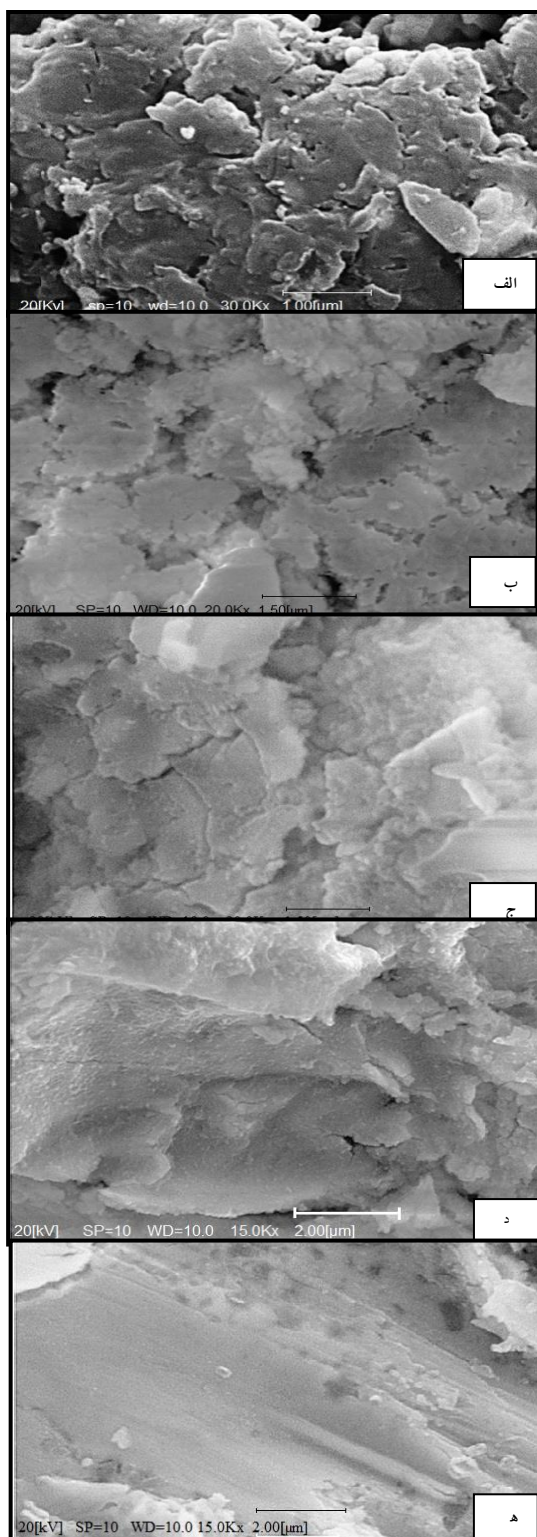
شکل ۳. طیف سنجی مادون قرمز مربوط به شیشه-سرامیک حاوی ترکیبات مختلف زیرکونیا.

شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش نمونه ها بعد از فرآیند پوشش دهی و عملیات حرارتی است. تصویر ۴ الف مربوط به نمونه  $Z_0$  و تصاویر ۴ ب، ج، دو و هـ به ترتیب مربوط به سطح پوشش نمونه های  $Z_3$ ،  $Z_6$ ،  $Z_9$  و  $Z_{12}$  است. با توجه به تصاویر مشاهده می شود که پوشش شامل ذرات بسیار ریز بوده و با افزایش زیرکونیا پوششی همگن و یکنواخت با تخلخل های کمتری حاصل می شود.

ترکیبات معمول از شیشه-سرامیک زیست فعال در سیستم های  $CaO-SiO_2-P_2O_5$  پس از قرار گیری در محلول های آبی عموماً سبب افزایش pH می شوند که این

آمده است. پس به این دلیل می توان جایگزینی ساختار به دست آمده آپاتیتی را به صورت  $Ca_{10-x}Zr_x(PO_4)_6(OH)_2$  در نظر گرفت. در شکل ۳ نتایج طیف سنجی مادون قرمز مربوط به شیشه-سرامیک حاوی ترکیبات مختلف زیرکونیا مشاهده می شود. پیک های موجود در محدوده  $cm^{-1}$  ۳۲۰۰ تا ۳۸۰۰ مربوط به بنیان هیدروکسیل است. با اضافه شدن زیرکونیا نمودار همواری بیشتری پیدا می کند. باندهای پیوندی در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۰۴۷ متعلق به گروه  $PO_4^{-3}$  است. باند های موجود در محدوده  $cm^{-1}$  ۵۰۰ تا ۶۰۰ نیز متعلق به گروه های فسفات است. تجربه نشان داده است که پیک دوتایی خمشی فسفات که در فاصله اعداد موج  $cm^{-1}$  ۵۰۰-۶۰۰ قرار دارد با افزایش بلورینگی کلسیم فسفات مورد مطالعه تمایل بیشتری برای دو شاخه شدن پیدا می کند [۲۲].

باند های موجود در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۶۳۶ وجود آب بین شبکه ای را نشان می دهد که از ویژگی های ساختار هیدروکسی آپاتیت است [۲۳]. باند ها در محدوده  $cm^{-1}$  ۴۶۷ مطابق با بنیان  $Si-O-Si$  است که در همه نمونه ها قابل مشاهده است. با توجه به اینکه در آنالیز پرتو ایکس هیچ گونه پیکی مرتبط با سیلیس بلوری مشاهده نشد، در حالی که نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز حضور گروه های سیلیسی را نشان می دهند، می توان نتیجه گرفت که بخش عمده ای از اکسید سیلیسیم موجود در تمامی نمونه ها به صورت آمورف باقی مانده است. وجود جایگزینی کربنات در آپاتیت با استفاده از آنالیز طیف سنجی فروسرخ قابل تشخیص است. جایگزینی نوع B در مورد کربنات (جایگزینی  $CO_3^{-2}$  به جای  $PO_4^{-3}$ ) با وجود باندها در محدوده  $cm^{-1}$  ۱۴۰۰-۱۵۰۰ قابل تشخیص است [۴]. وجود  $CO_3^{-2}$  در این محدوده به این دلیل است که کربنات مواد آلی بطور کامل پیرولیز نشده و ممکن است در ساختار هیدروکسی آپاتیت حل شده باشد. در مجموع، کربنات آپاتیت می تواند از  $CO_2$  موجود در هوا یا آزاد سازی الکیل ها شکل گیرد. به طور کلی کربنات



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش نمونه هابعداز فرآیند پوشش دهی و عملیات حرارتی الف) Z<sub>0</sub> (ب) Z<sub>3</sub> (ج) Z<sub>6</sub> (د) Z<sub>9</sub> (ه) Z<sub>12</sub>.

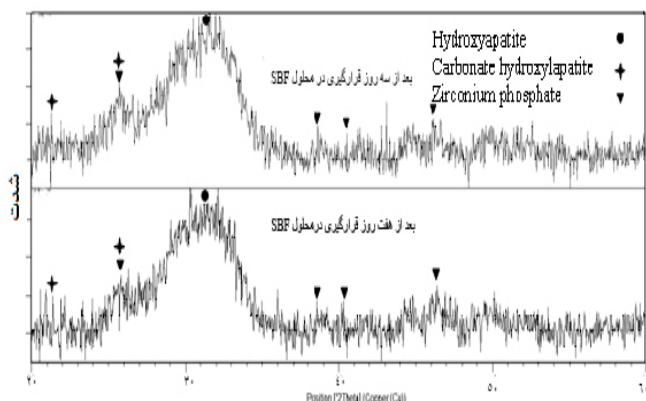
موضوع می تواند سبب افزایش میزان رسوب آپاتیت بر روی سطح شود.

در نمودار تغییرات pH با زمان ماندگاری در محلول شبیه سازی بدن در شکل ۵ ارایه شده است. با توجه به شکل ۵، در روز اول، افزایش کمی در pH تمام نمونه ها بخصوص نمونه Z<sub>0</sub> دیده می شود که ناشی از کاهش یون های آزاد شده در محلول و آغاز رسوب آن ها بر روی سطح است، تا سه روز اول روند نزولی pH در تمام نمونه ها طی دیده می شود که ناشی از تشکیل رسوب بر روی سطح است. حل شدن پوشش پس از روز سوم افزایش غلظت یون ها در محلول SBF را به دنبال خواهد داشت. در روز هفتم تغییرات pH در جهت pH های بازی افزایش چشم گیری یافته است، هنگامی که pH بالاتر از مقدار اولیه است، یعنی محلول هنوز قابلیت رسوب هیدروکسی آپاتیت را دارد از طرفی، نمونه Z<sub>12</sub> کمترین تغییرات pH را نشان می دهد تغییرات pH کمتر نشان دهنده رسوب بیشتر یون ها و در پی آن، تشکیل رسوبات آپاتیتی بر روی سطح است.

در ادامه الگوی پراش اشعه ایکس پوشش نمونه Z<sub>12</sub> به عنوان بالاترین درصد افزودن زیرکونیا پس از قرار گیری در محلول شبیه سازی SBF به ترتیب به مدت ۳ و ۷ روز در شکل ۶ ارایه شده است. با توجه به نتایج به دست آمده وجود فازهای فسفات زیرکونیم و کربنات آپاتیت پس از قرار گیری در محلول SBF قابل شناسایی است.

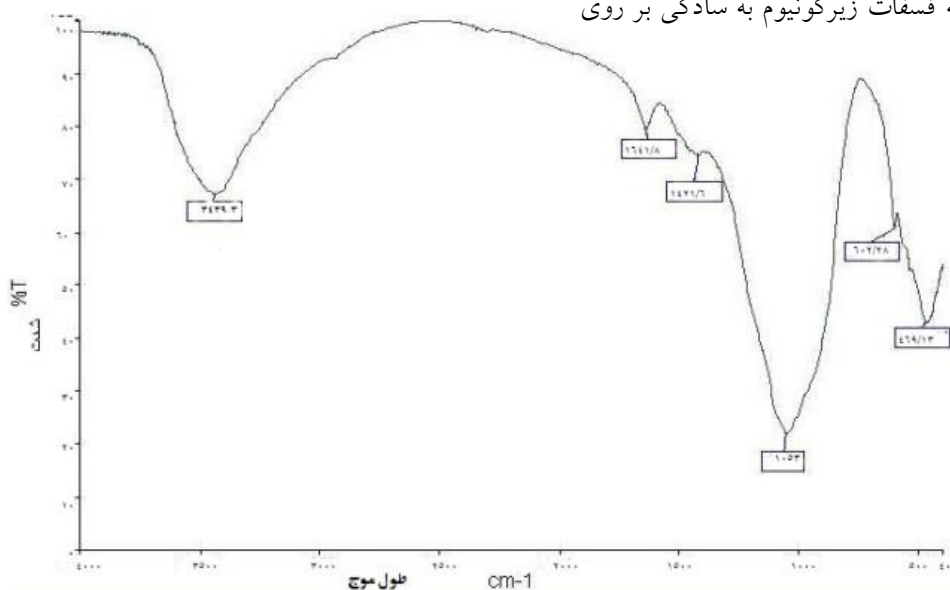
وجود این فازها علاوه بر فاز آپاتیت اولیه ناشی از برهمکنش سطح پوشش با محلول SBF است. این امر نشان از زیست سازگاری پوشش ایجاد شده بر روی آلیاژ زیرکونیم دارد. برخلاف آنچه قبل از غوطه وری در محلول شبیه سازی به آن اشاره شد، افزایش زیرکونیم موجود در پوشش پس از قرار گیری در محلول SBF کمکی به افزایش رسوب های آپاتیتی نخواهد کرد، از طرفی، یون های زیرکونیم موجود در ساختار آپاتیتی پوشش، قابلیت انحلال پیدا نموده و با جذب گروه فسفات تولید فاز فسفات

سطح زیرکونیوم تشکیل شده و به شدت پایدار است. در تحقیقات دیگری که توسط آقای تسوتومی و همکاران صورت گرفت به منظور ایجاد قابلیت تشکیل فسفات کلسیم بر روی زیرکونیوم در مایع شبیه سازی شده بدن تکنیک پلاریزاسیون کاتدی به کار گرفته شد که در طی آن

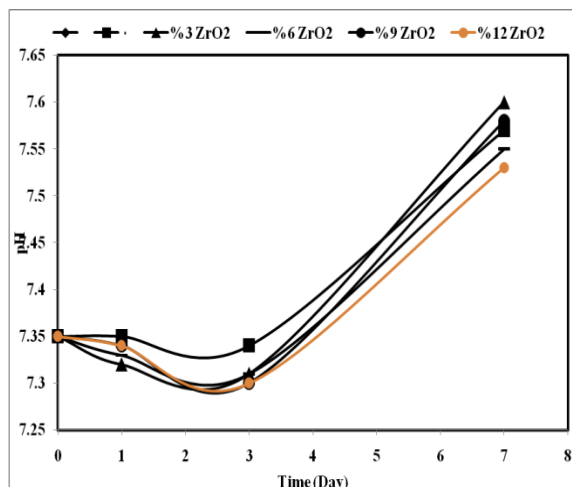


شکل ۶. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه Z12 پس از قرار گیری در محلول شبیه سازی SBF به ترتیب به مدت ۳ و ۷ روز.

زیرکونیوم در الکترولیتی حاوی یونهای کلسیم و فسفات به صورت کاتدی پلاریزه شد تا به طور مستقیم لایه ای از فسفات کلسیم را تشکیل دهد. نتایج نشان دهنده تشکیل لایه فسفات زیرکونیوم بر روی سطح بود [۱۰ و ۲۴].



شکل ۷. طیف سنجی مادون قرمز مربوط به شیشه-سرامیک حاوی ۱۲ درصد زیرکونیا (Z12) بعد از قرار گیری در محلول شبیه سازی بدن (SBF) به مدت ۷ روز.



شکل ۵. تغییرات pH با زمان قرار گیری در محلول شبیه سازی بدن برای ترکیبات پوشش حاوی درصد مختلف از زیرکونیا.

زیرکونیوم می کند. تشکیل فسفات زیرکونیوم نیز توسط سایر محققان گزارش شده است. بر اساس تحقیقات صورت گرفته توسط هاناوا و همکارانش زیرکونیوم در محلول هنک و در حضور یونهای کلسیم و فسفات غوطه ور شده و سطح آن توسط طیف سنجی فوتوالکترون اشعه ایکس به منظور تعیین تشکیل فسفات کلسیم در محیط شبیه سازی شده بدن مورد آنالیز قرار گرفت. نتایج نشان می دهد کلسیم هرگز بر روی سطح زیرکونیوم رسوب نمی کند در حالی که فسفات زیرکونیوم به سادگی بر روی

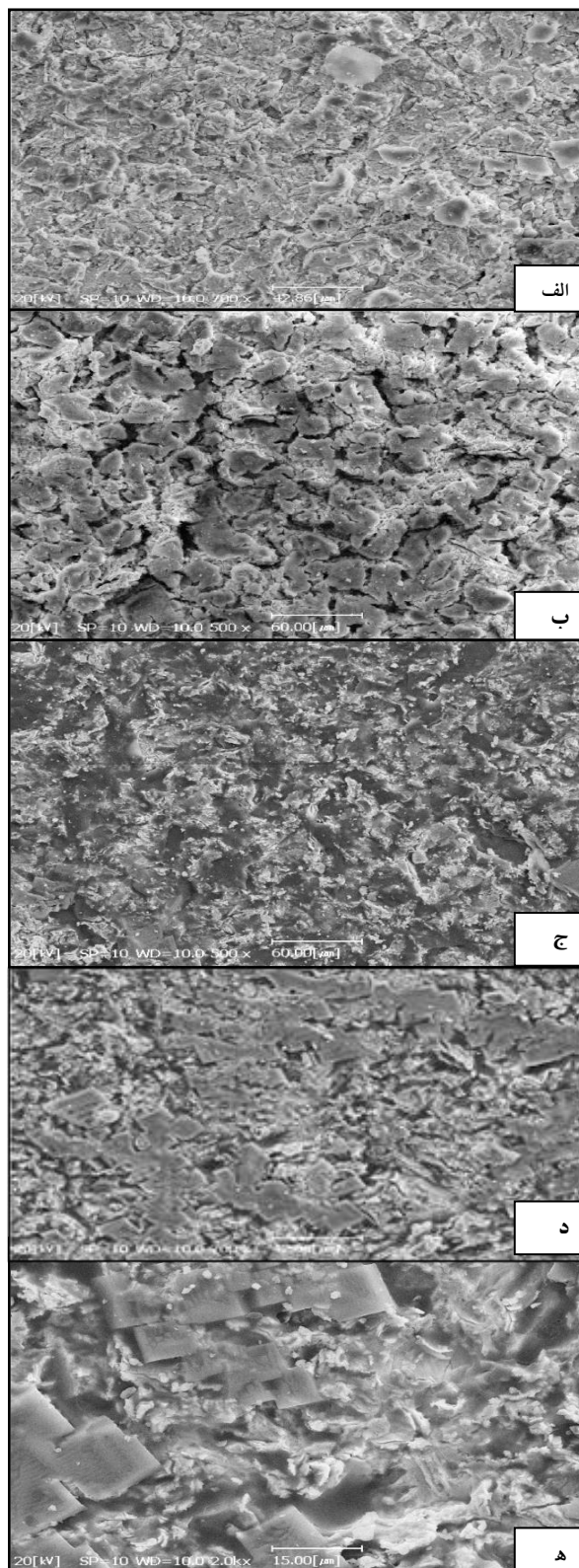


در شکل ۷ آنالیز طیف سنجی مادون قرمز نمونه Z12 پس از قرار گیری در محلول SBF به مدت ۷ روز ارایه شده است. وجود باندها در محدوده  $1\text{ cm}^{-1}$  ۳۴۳۹ نشان دهنده گروه هیدروکسیل، وجود پیک در محدوده  $1\text{ cm}^{-1}$  ۱۶۴۱ نشان دهنده آب بین شبکه ای، وجود باندها در محدوده  $1\text{ cm}^{-1}$  ۱۴۲۱ نشان دهنده گروه کربنات و تایید وجود کربنات آپاتیت، باندها موجود در محدوده  $1\text{ cm}^{-1}$  ۴۶۹ نشان دهنده وجود بنیان سیلیسیم-اکسیژن و وجود پیک های  $1\text{ cm}^{-1}$  ۱۰۵۳ نشان دهنده بنیان فسفات است. این امر به دلیل رسوب بیشتر فازهای ثانویه ناشی از قرارگیری در محلول SBF به مدت زمان بیشتر است.

در شکل ۸ تصویر سطح پوشش نمونه های Z3، Z0، Z6، Z9 و Z12 بعد از قرارگیری در محلول SBF به مدت ۷ روز مشاهده می شود. با مقایسه نتایج شکل ۷ باشکل ۴ مشاهده می شود که یک لایه بر روی لایه اولیه تشکیل شده است. در نمونه بدون زیرکونیا پوششی یکنواخت تشکیل شده که این امر ناشی از تشکیل فاز کربنات آپاتیت بر روی پوشش اولیه است. در اینجا با گذشت زمان پوشش تشکیل شده، یکنواخت تر بوده و از تخلخل های موجود کاسته می شود؛ که این امر به دلیل رسوب بیشتر فازهای ثانویه، پس از قرارگیری در محلول SBF است. و نیز مشاهده می شود با افزایش مقدار زیرکونیا در پوشش ذرات با مورفولوژی مکعبی شکل فسفات زیرکونیوم قابل تشخیص هستند.

#### نتیجه گیری

پودر کامپوزیتی شیشه-سرامیک  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-ZrO}_2$  با موفقیت به روش سل-ژل بر روی زیرکونیم پوشش داده شد. با توجه به نتایج می توان گفت شدت کم پیک هیدروکسی آپاتیت در نمونه ها بعد از عملیات حرارتی در  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد بیانگر این نکته است که بخش عمده ترکیب همچنان به صورت آمورف باقیمانده است.



شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پوشش نمونه ها بعد از فرآیند پوشش دهی و قرار گیری در محلول SBF به مدت ۷ روز

الف) Z0 (ب) Z3 (ج) Z6 (د) Z9 (ه) Z12

6. L. Hench, L. Julian, R. Jones, *Biomaterials: Artificial Organse and Tissue Engineering*, CRC Press, UK (2005).
  7. F. Karl-Heinz, M.S. Klaus, *Metallic Biomaterials in Skeletal Repair*, European Trauma, 2(2006) 149-159.
  8. D. M. M. Bornstein, S. Berner and D. Buser., *bone Opposition to a Titanium – Zirconium Alloy Implant, as compared two other Titanium –Containing Implants*, European cells and materials, 23(2012) 273-286.
  9. Alessia Basso, Sylvain Roy, André Mermoud, *Biocompatibility of an x-shaped zirconium implant in deep sclerectomy in rabbits*, Graefes Arch Clin Exp Ophthalmol 246(2008) 849–855.
  10. Y. Tsutsumi, D. Nishimura, H. Doi, N. Nomura, T. Hanawa, *Cathodic alkaline treatment of zirconium to give the ability to form calcium phosphate*, Acta Biomaterials, 6(2010) 4161-4166.
  11. J.F. Shakckelford, *Bioceramics: Applications of Ceramic and Glass Materials in Medicine*, Trans Tech Publications Ltd, Switzerland (1999)
  12. O. Andriotis, O. L. Katsamenis, D. E. Mouzakis, and N. Bouropoulos, *Preparation and characterization of bioceramics produced from calcium phosphate cements*, Materials Science, 5 (2009) 22-27.
  13. J. Gallardo, and P. Galliano, *Bioactive and Protective Sol-Gel Coatings on Metals for Orthopaedic Prostheses*, Sol-Gel Science and Technology, 21(2001) 65–74.
  14. T.M. Sridhar, U. kamachi Mudali, M. Subbaryan, *Sintering atmosphere and temperture effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel*, Corrosion Science, 45(2003) 2337-2359.
  15. N. Saulacic, D. D. Bosshar[4] kd. Groot, *Clinical Application of Calcium Phosphate Biomaterials: A Review*, Ceramics International, 19 (1993) 363-366.
۱۶. شهین رکنی شروین مهدیزاده، بررسی تأثیر سه روش آماده سازی سطح در باند بین آلیاژهای بیس متال ماده "Ceromer (Targis)",
- افزایش چشمگیر پهنای پیک XRD ناشی از حضور زیرکونیم در ساختار آپاتیتی است که از روش های شیمیایی به دست آمده است. پس درحقیقت می توان به دلیل این جایگزینی ساختار به دست آمده آپاتیتی را به صورت  $Ca_{10-x}Zr_x(PO_4)_6(OH)_2$  در نظر گرفت.
- همچنین با توجه به نتایج طیف سنجی مادون قرمز عدم وجود بنیان های Zr-O و Zr-O-Zr نشان دهنده عدم تشکیل اکسیدزیرکونیم است که با نتایج الگوی پراش اشعه ایکس که عدم حضور فازهای زیرکونیا را بیان می کند تطبیق دارد. پس از عملیات حرارتی در ۷۰۰ درجه سانتیگراد، و قرار گیری در محلول شبیه سازی بدن انسان به مدت ۷ روز فاز هیدروکسی آپاتیت، کربنات آپاتیت و فسفات زیرکونیم بر روی سطح شناسایی شد. تشکیل این فازها پس از قرار گیری در محلول شبیه سازی بدن انسان، نشان دهنده آن است که پوشش ایجاد شده زیست سازگار است.
- مراجع
1. G.Orive, E. Anitua, J.L. Pedraz, *Biomaterials for promoting brain protection, repair and regeneration*, Neuroscience, 10 (2009) 682–692.
  2. P.M. Galletti, and J.W. Boretos, *Report on the Concensus Development Conference on Clinical Applications of Biomaterials*, Biomedical Materials Research, 17 (1983) 539-55.
  3. J.M. Anderson, *The future of biomedical materials*, Materials Science: Materials in Medicine, 17 (2006) 1025–1028.
  4. N. Nabian, M. Jahanshahi and S. M. Rabiee, *Synthesis of nano-bioactive glass–ceramic powders And its in vitro bioactivity study in bovine serum albumin protein*, Molecular Structure., 998(2011) 37-41.
  5. I. Zhitornirsky, *Electrophoretic hydroxyapatite coatings and fibers*, Materials Letters, 42(2000) 262.

۱۷. مجله دندانپزشکی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران) ۱۷ (۱۳۸۳) ۱۹-۲۷.
۱۸. میثاق عزیزیان، سید محمود ربیعی، سلمان نوروزی بررسی اثر زیرکونیا پایدار شده بر ساختار نانو کامپوزیت شیشه-سرامیک کلسیم فسفات/زیرکونیا، علم و مهندسی سرامیک، ۲(۱۳۹۱) ۱۹-۱۶.
19. S. Salehi and M. H. Fathi, *Fabrication and characterization of sol-gel derived hydroxyapatite/zirconia composite nanopowders with various yttria contents*, *Ceramics International*, 36 (2010) 1659-1667.
20. D.A. Cortes, A. Medina, S. Escobedo, and M.A. Lopez, *Biomimetic Apatite Formation on a CoCrMo Alloy by Using Wollastonite, Bioactive Glass or Hydroxyapatite*, *Materials Science*, 40 (2005) 3509 – 3515.
21. M.H. Fathi, A. Doostmohammadi, *Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant*, *Materials Processing Technology*, 209 (2009) 1385–1391.
22. Hyuk-Nyun Kim, Steven W. Keller, and Thomas E. Mallouk, *Characterization of Zirconium Phosphate/Polycation Thin Films Grown by Sequential Adsorption Reactions* Department of Chemistry, Pennsylvania State University, (1997).
23. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, J. Faure and S. Rajeswari, *Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications*, *Ceramic International*, 33 (2007) 605-614.
24. J. D. Termine and A. S. Posner, *infra-red determination of the percentage of crystallinity in apatitic calcium phosphates*, *Nature*, 211 (1996) 268-270
25. T.Hanawa, Y.Tsutsumi, *Calcium phosphate formation on titanium and zirconium and its application to medical*

*devices, Bioceramics development and applications*,1(2011)225-229.