



## مشخصه یابی سطحی و چسبندگی پوشش اکتاکلسیم فسفات بر آلیاژ تیتانیم

شهرام علیرضائی<sup>۱</sup>، فریده طباطبائی<sup>۲\*</sup>

۱. دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران

۲. گروه مهندسی مواد، موسسه آموزش عالی نقش جهان، بهارستان، اصفهان، ایران

## چکیده

## واژگان کلیدی:

هدف از اجرای این پژوهش، سنتز اکتاکلسیم فسفات (OCP) به روش سنتز شیمیایی بعلت سهولت فرایند و مزیت رقابتی بودن آن در مقایسه با سایر روشها و همچنین با هدف بررسی چسبندگی و مشخصه یابی سطحی پوشش‌های کربنات کلسیم و اکتاکلسیم فسفات بوده است. به این منظور و در مرحله اول، کربنات کلسیم در ولتاژهای مختلف ۲۰، ۴۰ و ۶۰ ولت و در مدت زمان کوتاه ۳۰ ثانیه، به روش الکتروفور تیک روی زیرلایه تیتانیمی پوشش داده شد. سپس توسط فرایند سنتز شیمیایی به اکتاکلسیم فسفات تبدیل گردید. فرایند سنتز طی دو بازه زمانی هفت روزه، با غوطه‌وری نمونه‌ها در دو محلول شیمیایی متفاوت، تکمیل شد. برای ارزیابی پوشش‌ها، آنالیز XRD جهت تعیین ساختار فازی، FESEM و FTIR برای بررسی ریخت شناسی سطح و ریزساختار، آزمون pull-off برای ارزیابی استحکام چسبندگی پوشش و زبریسنج مکانیکی برای اندازه‌گیری پروفیل سطح استفاده شدند. نتایج نشان دادند که پوشش OCP پس از پایان فرایند سنتز، سطح زیرلایه تیتانیمی را کاملاً پوشش داده است. همچنین مشخص شد که در اثر سنتز شیمیایی، شکل کروی کربنات کلسیم به شکل‌های ورق‌های و تیغه‌ای اکتاکلسیم فسفات تغییر یافته است و میزان زبری سطح پوشش نیز به مقدار متوسط حدود ۸ میکرومتر افزایش یافته است. از سوی دیگر، استحکام چسبندگی پوشش OCP به زیرلایه تیتانیمی نسبت به کربنات کلسیم، در حدود چهار برابر از مقدار ۱/۲ به ۴/۱ مگاپاسکال افزایش یافته است.

اکتاکلسیم فسفات

سنتز شیمیایی

چسبندگی

خواص سطحی

تیتانیم

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۷/۱۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۸/۲۸

DOI: 10.22034/ISSST.2025.2073383.1663

## Surface characterization and adhesion of octa calcium phosphate coating on titanium alloy

## Abstract

The aim of this study is the synthesis of octacalcium phosphate (OCP) by the chemical synthesis because of easiness of the process and the competitive advantage in comparison with other methods and also with the purpose to investigate the adhesion and surface characterization of calcium carbonate and octacalcium phosphate coatings. For this purpose, calcium carbonate was deposited on titanium substrates by electrophoretic deposition at three different voltages—20, 40, and 60 V—for a short duration of 30 seconds in the first stage. The coating was then converted to octacalcium phosphate via a chemical synthesis process. The synthesis was completed over two seven-day periods by immersing the samples in two different chemical solutions. To evaluate the coatings, XRD analysis was used to determine the phase structure, FESEM and FTIR to examine surface morphology and microstructure, a pull-off test to assess coating adhesion strength, and a mechanical profilometer to measure surface profile. The results showed that the OCP coating fully covered the titanium substrate at the end of the synthesis process. It was also found that the spherical morphology of calcium carbonate transformed into the plate-like and blade-like forms of octacalcium phosphate and the surface roughness of the coating increased to an average of approximately 8 micrometers. Moreover, the adhesion strength of the OCP coating to the titanium substrate was increased about four times greater than that of the calcium carbonate from 1.2 to 4.1 MPa.

**Keywords:** Octa calcium phosphate, Chemical synthesis, Adhesion, Surface properties, Titanium.

\* Corresponding author E-mail: Ftt\_aim@yahoo.com

## ۱- مقدمه

سطح ماده کاشتنی، اثر متقابل بین تیتانیوم و بافت زنده را تحت تاثیر زیادی قرار می‌دهد [۲]. بعنوان مثال، سطح اصلاح شده کاشتنی توسط روش سندبلاست و حکاکی اسیدی که SLA<sup>۲</sup> نامیده می‌شود می‌تواند اتصال بسیار مطلوبی را میان استخوان و کاشتنی دندان ایجاد کند. حکاکی شیمیایی با اسیدهای قوی مانند مخلوط اسید هیدروکلریک و اسید سولفوریک یک روش مناسب برای زبرسازی سطح تیتانیوم است که می‌تواند چسبندگی بهتر پوشش نهایی را به دنبال داشته باشد [۳].

ترکیبات فسفات کلسیم یکی از شناخته شده ترین مواد مصنوعی بوده که قادر به ایجاد یک اتصال قوی میان کاشتنی دندان با بافت زنده میزبان هستند. در میان ترکیبات مختلف، هیدروکسی آپاتیت<sup>۳</sup> یکی از مواد مؤثر جهت کنترل پیوند بهتر با بافت استخوان است ولی درعین حال توجهات خاصی نیز به سمت ماده دیگری بنام اکتاکلسیم فسفات (OCP)<sup>۴</sup> که به عنوان پیش ساز مستقیم هیدروکسی آپاتیت مطرح است، جلب شده است. کربنات کلسیم بعنوان یک ماده اولیه ارزان قیمت، فراوان و زیست‌سازگار است که به راحتی در محیط آزمایشگاهی یا صنعتی می‌تواند به شکل‌های مختلف فسفاته مانند OCP تبدیل شود. این مسیر سنتز به دلیل قابلیت دسترسی به کنترل ساختار کریستالی، اندازه ذرات و سطح ویژه، نقش اساسی در تولید مواد استخوانی و داربست‌های زیستی ایفا می‌کند. سنتز OCP از CaCO<sub>3</sub> به دلیل مزایای اقتصادی، زیست‌سازگاری، سهولت فرآیند و برطرف کردن نیازهای کاربردی در حوزه بیومواد یک رویکرد کلیدی و رایج در تحقیقات بیومواد بوده است. این ماده در مقایسه با سایر ترکیبات پایه کلسیم از قدرت بیشتری در تحریک استخوان سازی برخوردار بوده و به مرور زمان جذب شده و با استخوان جدید جایگزین می‌گردد. OCP پیش ماده انامل<sup>۵</sup>

کاشتنی‌های دندان<sup>۱</sup> به منظور جایگزین دندان‌های از دست رفته استفاده می‌شوند و بعلت نقش ریشه در دندان باید از ثبات و استحکام بیشتری برخوردار باشند. امروزه برای ساخت کاشتنی‌ها از تیتانیوم و آلیاژهای آن استفاده می‌شود که دارای زیست سازگاری عالی و مقاومت به خوردگی خوبی هستند. تیتانیوم بعلت مقاومت مکانیکی بالا و وجود لایه اکسید پایدار TiO<sub>2</sub> پایداری بیولوژیکی بسیار مطلوبی در محیط دهان داشته و التهابات بسیار کمتری را ایجاد می‌کند. برای پیوند بهتر، شرایط سطحی بین استخوان و کاشتنی تیتانیوم، بسیار حائز اهمیت است زیرا بعد از مراحل اولیه پیوند با استخوان، فاکتورهای بیومکانیکی پروتز برای ثبات و پیوند طولانی مدت کاشتنی‌های دندان لازم خواهد بود.

پیوند بهتر کاشتنی با استخوان می‌تواند توسط روش‌های مختلف مهندسی سطح انجام پذیرد. در این روش‌ها، ترکیب شیمیایی، مقدار آبدوستی و زبری سطح از جمله پارامترهای مؤثر در افزایش اتصال کاشتنی و استخوان محسوب می‌شوند. روش‌های اصلاح سطحی کاشتنی قبل از پوشش دهی می‌توانند تاثیر مستقیمی بر خواص سطحی پوشش بگذارند که عمدتاً شامل روش‌های مکانیکی (ماشینکاری و سندبلاست)، روش‌های شیمیایی (حکاکی اسیدی)، روش‌های الکتروشیمیایی (آندایز)، روش‌های حرارتی و لیزر هستند [۱]. این روش‌های اصلاح سطحی، رشد و متابولیسم استئوبلاست‌ها را کنترل می‌کنند. به نظر می‌رسد که زبرسازی سطح بر تولید استئوبلاست‌ها به شدت تأثیر می‌گذارد. افزایش زبری سطح، با افزایش رشد تولید فاکتور بتا (β-TGF) که باعث بیشتر شدن تولید سلول‌های استئوبلاست می‌شود، رابطه مستقیمی دارد. زبری سطح کاشتنی اثر غیر قابل انکار بر رشد سلول دارد. این موضوع نشان می‌دهد که پستی و بلندی

<sup>3</sup> Hydroxyapatite

<sup>4</sup> Octa-Calcium Phosphate (OCP)

<sup>5</sup> Enamel

<sup>1</sup> Dental implants

<sup>2</sup> Sandblasting with Large grit and Acid etching (SLA)

سازي سطح و پارامترهاي سنتز بر خواص سطحی OCP، تحقیق حاضر با هدف سنتز و مشخصه یابی سطحی پوششهای پایه کلسیم شامل کربنات کلسیم و اکتاکلسیم فسفات انجام شده است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

زیرلایه از جنس آلیاژ تیتانیم Ti6Al4V انتخاب شد. نمونه‌ها با برشکاری بصورت دیسک‌هایی به قطر ۳ سانتیمتر و ارتفاع ۳ میلیمتر تهیه شدند. جهت آماده سازی سطح زیرلایه، ابتدا سطح نمونه‌ها توسط سنباده ۶۰ تا ۱۲۰۰ سنباده زنی شدند. سپس نمونه‌ها به منظور چربی زدایی به مدت ۲۰ دقیقه در داخل سیستم اولتراسونیک حاوی استون قرار داده شدند و در ادامه با آب مقطر شسته و تحت هوای گرم خشک شدند. عملیات اصلاح سازی مرحله اول توسط فرایند سندبلاست با استفاده از ماسه SiO<sub>2</sub> با اندازه مش ۶۰ (۲۵۰-۳۰۰ میکرون) به منظور زبرسازی سطح انجام شد. در گام بعدی نمونه‌های سندبلاست شده، با آب مقطر شسته شده و سپس داخل مخلوط اسیدی شامل اسید سولفوریک ۹۸٪، اسید هیدروکلریک ۳۶٪ و آب مقطر به نسبت ۱:۱:۱ در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت قرار داده شده و حکاکی شیمیایی شدند.

به منظور پوشش دهی کربنات کلسیم از روش الکتروفوریتیک استفاده شد. در این فرایند ولتاژهای ۲۰ و ۴۰ و ۶۰ ولت (بر اساس تحقیقات محققان دیگر [۱۲]) و فاصله کاتد و آند به میزان ۱ سانتیمتر انتخاب شدند و جنس آند از فولاد زنگ نزن ۳۱۶L انتخاب شد. محلول سوسپانسیون شامل ۱۰۰ میلی لیتر اتانول، ۱۰ گرم پودر کربنات کلسیم و ۲ گرم بر لیتر پودر یدید سدیم بود. پوشش دهی در هر ولتاژ نیز در مدت زمان

دندان، دنتین<sup>۱</sup> و استخوان‌ها در موجودات زنده با فرمول شیمیایی Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>.5H<sub>2</sub>O است. مواد با پایه OCP ویژگی‌های استخوان سازی و توانایی لازم برای تشکیل استخوان جدید را دارند، لذا این مواد پتانسیل کافی را برای پوشش دهی و تشدید رفتار بیولوژیکی کاشتنی دندان فراهم می‌کنند [۴].

در سال ۲۰۰۴ برای اولین بار توسط ماریکو سنا<sup>۲</sup> و همکارانش، اکتاکلسیم فسفات به عنوان پوشش در داخل فضای دندان یک موش جایگذاری شد [۵]. در ادامه این ماده توسط ژونگ لو<sup>۳</sup> و همکارانش بصورت یک کامپوزیت و با روش الکتروشیمیایی در بستر تیتانیم قرار گرفت [۶]. در تحقیقات صورت گرفته در سال ۲۰۱۳، اوساما سوزوکی<sup>۴</sup> نشان داد که مواد با پایه اکتاکلسیم فسفات، سلول‌های استخوانی استئوبلاست را تحریک کرده و ظرفیت مناسبی را برای تشکیل سلول‌های استخوانی جدید فراهم می‌کنند [۷]. یکی از ویژگی‌های بارز OCP در بازسازی استخوان این است که استئوبلاست روی OCP قرار می‌گیرد و رسوب استخوان جدید متشکل از ساختار ذرات OCP و پروتئین‌های بدون کلاژن<sup>۵</sup> آغاز می‌شود [۸و۹]. ترکیبات بر پایه فسفات کلسیم با سطح متخلخل و مساحت نسبتاً زیاد این پتانسیل را دارند که به صورت آهسته اما پایدار حل شوند و منجر به به تامین یون‌های Ca<sup>2+</sup> و PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> در محیط اطراف کاشتنی شوند، در نتیجه استئوبلاست‌ها را تشویق به ترشح کلاژن می‌کنند. زمینه<sup>۶</sup> استخوان اولیه به وجود آمده اطراف OCP، شامل فیلامنت‌های<sup>۷</sup> نازک و ریز در زمینه بدون کلاژن می‌باشد که موجب بازسازی استخوان خواهد شد. شکل و ساختار سطحی تاثیر زیادی بر عملکرد این پوشش نشان داده است [۱۰و۱۱]. بعلت اهمیت موضوع سنتز و ارزیابی اثرات آماده

<sup>5</sup> Collagen

<sup>6</sup> Matrix

<sup>7</sup> Filament

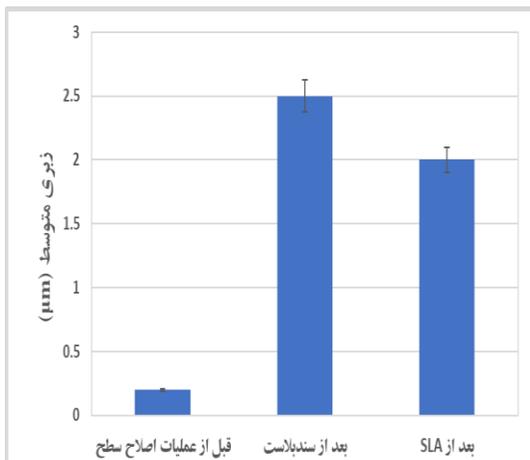
<sup>1</sup> Dentin

<sup>2</sup> Marico Sena

<sup>3</sup> Zhong Lu

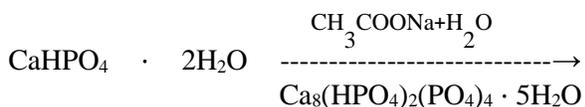
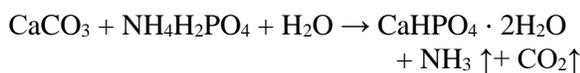
<sup>4</sup> Osamu Sozoki

که با غوطه وری در محلول اسیدی ایجاد می شود. محققین بر این باورند که هر دو مرحله سندبلاست و حکاکی اسیدی در حصول سطح اکسید تیتانیم میکرومتخلخل مؤثر بوده و شرایط مناسبی را برای چسبندگی پوشش بعدی ایجاد می کند [۱۳].



شکل ۱. مقایسه زبری نمونه‌ها در سه حالت قبل از عملیات اصلاح سطح، بعد از سندبلاست و بعد از فرایند SLA.

شکل ۲ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح مقطع کربنات کلسیم در ولتاژ ۶۰ ولت و تصویر نقشه اشعه ایکس آن را نشان می دهد. همانگونه که مشخص است پوشش بصورت تقریباً منظم و یکنواخت بر سطح زیرلایه با ضخامت متوسط  $5 \pm 3$  میکرون رسوب یافته است. نقشه اشعه ایکس در شکل ۲ مؤید حضور عناصر تشکیل دهنده کربنات کلسیم بوده و آنالیز XRD ایجاد این ترکیب را مطابق با الگوی پراش اشعه ایکس در شکل ۳ تأیید کرده است. تبدیل کربنات کلسیم به اکتاکلسیم فسفات در دو مرحله متوالی مطابق با واکنشهای زیر به وقوع پیوسته است [۱۴]:

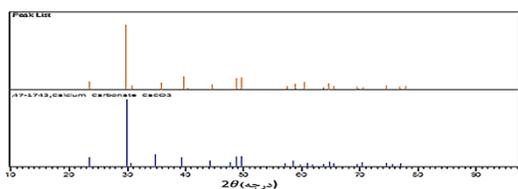
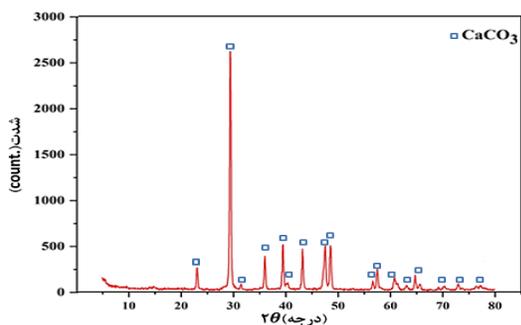


۳۰ ثانیه تحت دمای ثابت ۴۰ درجه سانتیگراد انجام شد. بعد از پوشش دهی، نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دسیکاتور خشک شدند. مرحله سنتز اکتاکلسیم فسفات شامل دو مرحله سنتز بوده که در هر مرحله، نمونه دارای پوشش کربنات کلسیم داخل محلول آبی مربوطه به مدت زمان مشخص قرار گرفته است. سنتز مرحله اول در محلولی با pH حدود ۴ حاوی آمونیوم دی هیدروژن فسفات و آب مقطر انجام شد بطوری که نمونه‌ها به مدت ۱۶۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها از محلول خارج شده و بصورت کامل خشک شدند. سنتز مرحله دوم در محلولی با pH حدود ۸ حاوی آب مقطر و سدیم دی استات به مدت ۱۶۸ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد انجام شده و در ادامه بصورت کامل خشک شدند. نمونه‌ها قبل و بعد از عملیات سنتز توسط آنالیز XRD (دستگاه PW3710 Philips تحت پتانسیل ۴۰ kV تحت اشعه Cu Kα) و FTIR (JASCO مدل ۶۳۰۰) مورد ارزیابی قرار گرفته و حالت سطح و ریزساختار پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی (FEI ESEM QUANTA 200) بررسی شدند. همچنین زبری سنجی نمونه‌ها توسط زبری سنج مکانیکی (SM7) انجام شده و چسبندگی پوشش‌ها توسط آزمون pull-off ارزیابی شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ مقایسه زبری سطح نمونه‌ها قبل از عملیات اصلاح سطح، بعد از سندبلاست و در پایان فرایند SLA را نشان می دهد. همانگونه که مشخص است با انجام سندبلاست، زبری سطح تا حدود ۲/۵ میکرون افزایش یافته و بعد از عملیات حکاکی اسیدی، به حدود ۲ میکرومتر کاهش یافته است. به نظر می رسد حکاکی اسیدی موجب شده تا زبری حاصل از سندبلاست قدری کاهش یابد. علت اصلی برای اجرای عملیات دو مرحله ای حکاکی شیمیایی آلیاژ تیتانیم در HCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، به دست آوردن مساحت سطحی بالا است

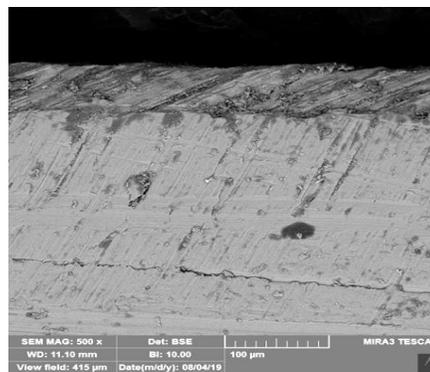
درجه وجود دارد که وجه تمایز اصلی با الگوی پراش اشعه ایکس هیدروکسی آپاتیت (شکل ۵) است [۱۵].



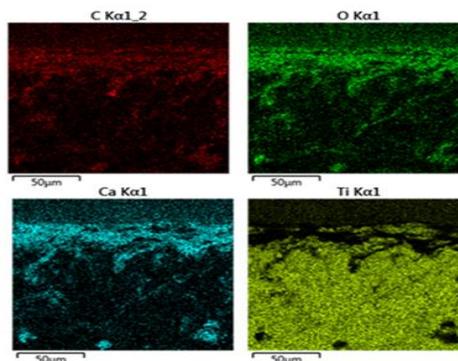
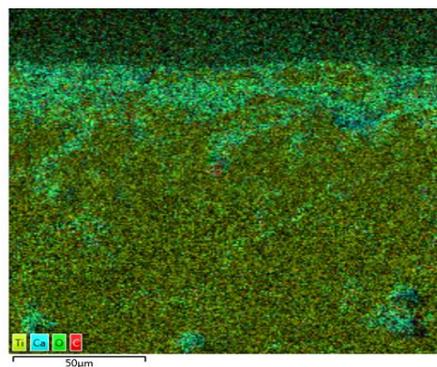
شکل ۳. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کربنات کلسیم.

محققین دریافته اند که ایجاد ترکیبات مختلف فسفات کلسیم به مشخصه‌های محلول فوق اشباع بستگی دارند بطوری که رسوب فازهای مختلف فسفات کلسیم تابعی از سرعت انحلال و سینتیک تشکیل فازهای محتمل در محلول فوق اشباع است [۱۶]. هیدروکسی آپاتیت از نظر ترمودینامیکی پایدارترین فاز فسفات کلسیم در شرایط فیزیولوژیکی است ولی اکتاکلسیم فسفات از هیدروکسی آپاتیت انحلال پذیرتر است و در نتیجه از نظر سینتیکی در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت، تشکیل آن محتمل تر می باشد. اکتاکلسیم فسفات یک فاز نیمه پایدار بوده و می تواند به فازهای فسفات کلسیم دیگری که به لحاظ ترمودینامیکی پایدارترند استحاله یابد [۱۷].

شکل ۶، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌های کربنات کلسیم و اکتا کلسیم فسفات را نشان می‌دهد. پوشش کربنات کلسیم دارای شکل کروی بوده و ظاهراً تمایل شدیدی برای چسبیدن ذرات کروی با اندازه در



(الف)

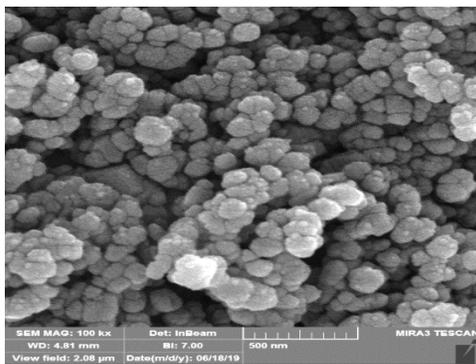


(ب)

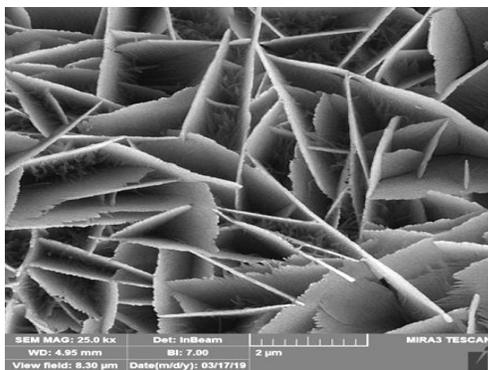
شکل ۲. الف) تصویر سطح مقطع کربنات کلسیم پوشش داده شده، ب) نقشه اشعه ایکس توزیع عناصر در سطح مقطع پوشش.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با استفاده از پراش پرتو ایکس، تشکیل پوشش اکتاکلسیم فسفات پس از سنتز دو مرحله ای تایید شد. در الگوی پراش پرتو ایکس پوشش اکتاکلسیم فسفات، یک پیک بلند در زاویه  $2\theta$  در حدود ۷

کنند. به عبارت دیگر، تشکیل کریستال های اکتاکلسیم فسفات فرآیندی ترمودینامیکی است که شامل انحلال جزئی لایه فسفات کلسیم اولیه و رسوب مجدد فاز کریستالی از محلول فوق اشباع فسفات کلسیم است. گزارش شده که ضخامت این تیغه ها کمتر از یک میکرومتر و درحد نانومتر بوده و طول آنها در حدود چند میکرون است [۱۸].



(الف)

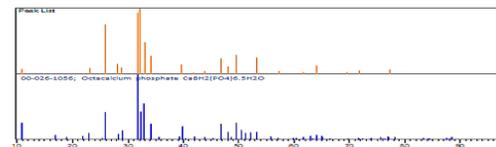
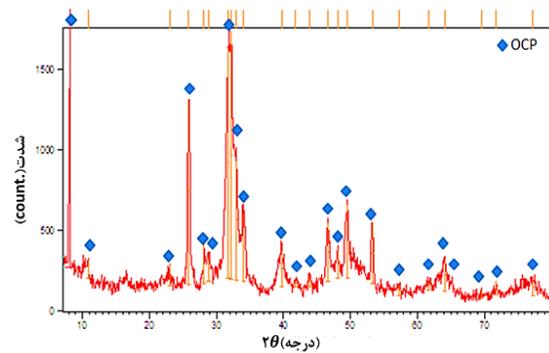


(ب)

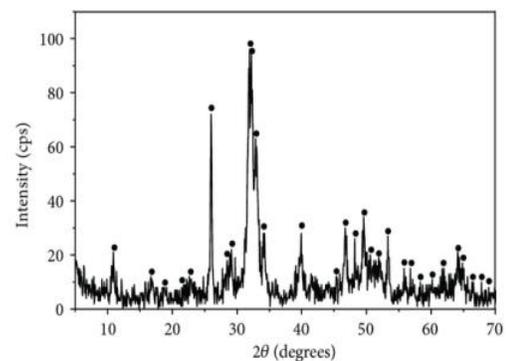
شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش (الف) کربنات کلسیم و (ب) اکتا کلسیم فسفات.

ارزیابی توسط زبری سنجی مطابق با شکل ۷ نشان داد که در اثر عملیات پوشش دهی کربنات کلسیم، زبری سطحی تغییر چندانی نکرده ولی پس از عملیات سنتز دو مرحله ای، زبری

گستره ۵۰ تا ۱۵۰ میکرون به یکدیگر و آگلومره شدن وجود داشته است.



شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس اکتاکلسیم فسفات.



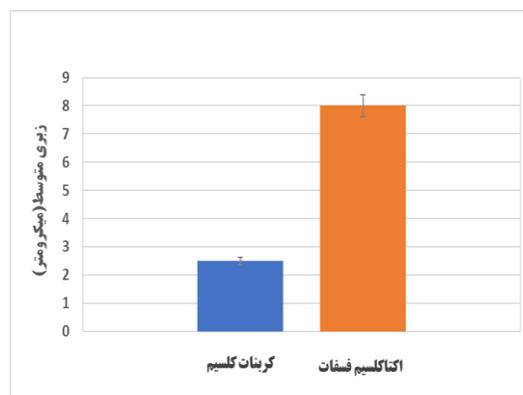
شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس هیدروکسی آپاتیت [۱۵]

پس از سنتز دو مرحله ای کربنات کلسیم، فاز فسفات کلسیم حاصل از مرحله اول سنتز مانند یک سطح جوانه زا عمل نموده و پوشش اکتاکلسیم فسفات متشکل از کریستال های نازک ورقه ای و تیغه ای شکل روی آن تشکیل می شوند. کریستال های اکتاکلسیم فسفات مستقیماً روی لایه فسفات کلسیم اولیه که به صورت جزئی حل شده است رشد می

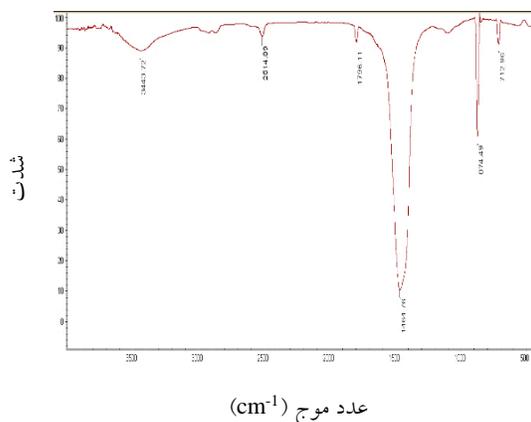
همچنین طیف FTIR پوشش اکتاکلسیم فسفات در شکل ۹ نشان داد که باند  $871 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{HPO}_4^{2-}$  است و باند تیز و بلند  $1033 \text{ cm}^{-1}$  و باندهای  $564 \text{ cm}^{-1}$  و  $604 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه  $\text{PO}_4^{3-}$  هستند. همچنین باندهای ضعیف در موقعیتهای  $1400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ، به گروه  $\text{CO}_3^{2-}$  نسبت داده می شوند و پیک پهن مشاهده شده در  $2800 \text{ cm}^{-1}$  -  $3700 \text{ cm}^{-1}$  مرتبط با مولکول آب موجود در ساختار پوشش است. علاوه بر این، حضور باند  $1467 \text{ cm}^{-1}$  و  $1571 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به گروه کربنات است نشان دهنده حضور مقادیر جزئی کربنات در ساختار پوشش اکتاکلسیم فسفات بوده و در  $871 \text{ cm}^{-1}$ ، باند مربوط به گروه  $\text{HPO}_4^{2-}$  دیده می شود. با توجه به این مشاهدات می توان نتیجه گرفت که پوشش کربنات کلسیم به مقدار بسیار زیادی به اکتاکلسیم فسفات تبدیل شده است و در واقع پوشش کربنات کلسیم با پیوندهای C-O و کلسیت تبدیل به پوشش اکتاکلسیم فسفات با عامل های P-O و P-OH شده است و مؤید نتایج پراش پرتو ایکس پوشش نیز است.

جدول ۱ نتایج استحکام چسبندگی دو پوشش کربنات کلسیم و اکتاکلسیم فسفات را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود چسبندگی پوشش کربنات کلسیم نسبت به اکتاکلسیم فسفات کمتر بوده است. به نظر می رسد در اثر فرایند سنتز و تحول کربنات کلسیم با شکل کروی به اکتاکلسیم فسفات با حالت تیغه ای شکل، درگیری و قفل مکانیکی بیشتری میان پوشش OCP و زیرلایه به وجود آمده و لذا چسبندگی افزایش یافته است. به عبارت دیگر پوشش اکتاکلسیم فسفات با حالت تیغه ای شکل در اثر فرایند جوانه زنی و رشد ترجیحی داخل ناهمواری های سطحی به وجود آمده و در ناهمگونی های سطح زیرلایه قفل شده است. افزایش مساحت سطح مؤثر ساختار تیغه ای و امکان ایجاد قفل مکانیکی ساختار تیغه ای در حال رشد در ناهمگونی های سطح زیرلایه ناشی از سند بلاست و حکاکی شیمیایی می تواند بر

سطحی پوشش اکتاکلسیم فسفات افزایش یافته است که می تواند بدلیل ساختار تیغه ای شکل این پوشش باشد. آنالیز FTIR از پوشش کربنات کلسیم در شکل ۸، حضور یک پیوند بسیار قوی در  $1464 \text{ cm}^{-1}$  و یک پیک باریک در  $874 \text{ cm}^{-1}$  را که نشان دهنده پیوند C-O است نشان داده است. ارتعاشات مولکول آب در مقدار عدد موج  $3443 \text{ cm}^{-1}$  رخ داده است و مابقی باندها در اعداد موج  $712 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1796 \text{ cm}^{-1}$  و  $2514 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه معدنی کلسیت بوده اند [۱۹].



شکل ۷. زبری متوسط پوششهای کربنات کلسیم و اکتاکلسیم فسفات.



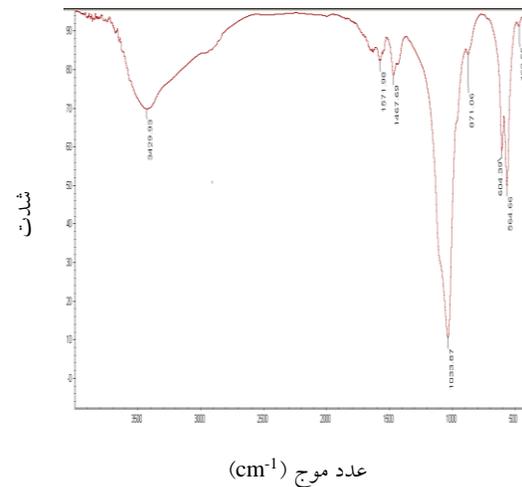
شکل ۸. طیف سنجی FTIR از پوشش کربنات کلسیم.

۲-زبری سطحی پوشش اکتاکلسیم فسفات نسبت به پوشش کربنات کلسیم از حدود ۲ به ۸ میکرومتر افزایش یافته که می‌تواند ناشی از تشکیل ساختار تیغه ای پوشش OCP باشد. این شرایط می‌تواند رشد استخوانها در داخل پوشش متخلخل را بشدت افزایش داده و استحکام پیوند را افزایش دهد.

۳-سنتز دو مرحله ای کربنات کلسیم موجب تبدیل تقریباً کامل به اکتاکلسیم فسفات شده است. اگرچه که آنالیز FTIR حضور مقادیری عامل کربنات را در پوشش OCP نشان داده است.

۴-استحکام چسبندگی پوشش OCP نسبت به کربنات کلسیم در حدود چهار برابر از مقدار ۱/۲ به ۴/۱ مگاپاسکال افزایش یافته است که می‌تواند بعلت فرایند جوانه زنی و رشد ثانویه ناشی از سنتز OCP در ناهمگونی‌ها و زبری‌های سطح زیرلایه باشد.

چسبندگی پوشش اکتا کلسیم فسفات اثر مستقیم بگذارند. این در شرایطی است که بعد از سنتز اکتاکلسیم فسفات، افزایش استحکام چسبندگی در حدود ۴ برابر از مقدار ۱/۲ به ۴/۱ مگاپاسکال حاصل و مشاهده شده است.



شکل ۹. طیف سنجی FTIR پوشش اکتاکلسیم فسفات.

## مراجع

[1] R.K. Alla, K. Ginjupalli, N. Upadhy, M. Shammas, R. Krishna, S. Ravichandra, Surface roughness of implants: A review, Trends Biomaterials and Artificial Organs, 25(2011)112-115.

[2] A.B. Novaes, S.L. Souza, P.T de Oliveira, A.M. Souza, Histomorphometric analysis of the bone-implant contact obtained with 4 different implant surface treatments placed side by side in the dog mandible, The International Journal Oral Maxillofacial Implants, 17(2002)377-383.

[3] D. MacDonald, B. Rapuano, N. Deo, M. Stranick, P. Somasundaran, A. Boskey, Thermal and chemical modification of titaniumaluminum- vanadium implant materials: Effects on surface properties, glycoprotein adsorption, and MG63 cell attachment, Biomaterials, 25(2004)3135-3146.

[4] F. Barre`re, M. Chantal, A.J. Remco, M. Gert, A. Clemens, G. Klaas, L. Pierre, Osteogenicity of Octacalcium Phosphate Coatings Applied on Porous Metal Implants, Journal of Biomedical Materials Research, 66A(2003)779-788.

جدول ۱. استحکام چسبندگی پوشش‌های پایه کلسیم

پوشش	استحکام چسبندگی (MPa)
کربنات کلسیم	۱/۲
اکتاکلسیم فسفات	۴/۱

## ۴- نتیجه گیری

۱- از لحاظ ریخت شناسی، در طی فرایند تبدیل کربنات کلسیم به اکتاکلسیم فسفات، شکل کروی کربنات کلسیم تبدیل به اکتاکلسیم فسفات ورقه ای و تیغه ای شکل شده است.

- [14] A. Y. Fedotov, V. S. Komlev, A. Y. Teterina, V. P. Sirotkin, V. F. Shamrai, I. V. Fadeeva, S. M. Barinov, Preparation of Octacalcium Phosphate from Calcium Carbonate Powder, *Inorganic Materials*, 49(2013)1148–1151.
- [15] F. Granados, J. Vilchis, M. Jiménez, Adsorption Behaviour of La(III) and Eu(III) Ions from Aqueous Solutions by Hydroxyapatite: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies, *Key Engineering Materials*, 7(2012)202-210.
- [16] L. Jonášová, F. A. Müller, A. Helebrant, J. Strnad, P. Greil, Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium, *Biomaterials*, 25(2004)1187-1194.
- [17] F. Barrere, P. Layrolle, M. Stigter, C.A. Van Blitterswijk, K. Groot, In vitro dissolution of various calcium-phosphate coatings on Ti6Al4V, *Key Engineering Materials*, 192(2000)67-70.
- [18] S.K. Vladimir, M.B. Sergei, V.D. Roman, I.B. Ilya, Y., Alexander, Bioceramics Composed of Octacalcium Phosphate Demonstrate Enhanced Biological Behavior, *ACS Applied Materials and Interface*, 6(2014)16610-16620.
- [19] A. Marcos, C.M. Gilia, N.F. Amanda, C.Z. Daniela, Calcium carbonate hybrid coating promotes the formation of biomimetic hydroxyapatite on titanium surfaces, *Applied Surface Science*, 370(2016)459-46
- [5] M. Sena, Y. Yamashita, Y. Nakano, M. Ohgaki, Octacalcium phosphate-based cement as a pulp-capping agent in rats, *Journal of Oral Surgery Oral Medicine Oral Pathology Oral Radiology Endodontology*, 97(2004)749-755.
- [6] L. Xiong, L. Yang, Z. Qiyi, Electrochemical deposition of octacalcium phosphate micro fiber/chitosan composite coatings on titanium substrates, *Surface and Coatings Technology*, 202(2008)3142-3147.
- [7] O. Suzuki, M. Takemoto, T. Kokubo, Maclura pomifera agglutinin-binding glycoconjugates on converted apatite from synthetic octacalcium phosphate implanted into subperiosteal region of mouse calvaria, *Journal of Bone Mineral Research*, 22(1993)151-166.
- [8] F. Barrere, C.M. Van der Valk, R.A. Dalmeijer, C.A. van Blitterswijk, In vitro and in vivo degradation of biomimetic octacalcium phosphate and carbonate apatite coatings on titanium implants, *Journal Biomedical Materials Research*, 64(2003)378-388.
- [9] K. T. Kim, S. S. Nisar, H. C. Choe, Mechanical octacalcium phosphate coatings on the plasma electrolytic oxidized pure titanium for bio-implant use, *Surface and Coatings Technology*, 480(2024)130602.
- [10] H. Imaizumi, A.J. Remco, Comparative study on osteoconductivity by synthetic octacalcium phosphate and sintered hydroxyapatite in rabbit bone marrow, *Calcified Tissue International*, 11(2006)45-54.
- [11] M. L. dos-Santos, C. dos-Santos Riccardi, E. de-Almeida Filho, A. C. Guastaldi, Calcium phosphates of biological importance based coatings deposited on Ti-15Mo alloy modified by laser beam irradiation for dental and orthopedic applications, *Ceramics International*, 44(2018)22432-22438.
- [12] S.M.Mustafa, S.A. Shatha, Assessment of Calcium Carbonate Coating on Osseointegration of Commercially Pure Titanium Implant by Torque Removal Test and Histomorphometric Analysis, *Journal Baghdad College Dentistry*, 29(2017)32-38.
- [13] H. Wen, Q. Liu, J. De Wijn, K. De Groot, F. Cui, Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9(1998)121-128.