

ساخت و مشخصه یابی پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت / زیرکونیا با درصدهای متفاوت از پایدارکننده ایتریا

سحر صالحی*، محمدحسین فتحی** و کیوان رئیسی***
گروه بیومواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۵/۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۱/۱۱)

چکیده -

(-)

(-)

واژگان کلیدی :

*** - دانشیار

** - استاد

* - دانشجوی دکتری

Fabrication and characterization of nanostructured hydroxyapatite (HA)/ yttria stabilized zirconia (YSZ) composite coatings with various contents of yttria

S. Salehi, M. H. Fathi and K. Raeissi

Biomaterials Group, Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract: The addition of ZrO_2 particles to the HA coating has received considerable attention because ZrO_2 particles increase the bonding strength between HA coating and substrate. In this study, nanostructured hydroxyapatite (HA)/yttria stabilized zirconia (YSZ) coatings were prepared by a sol-gel method. It was found that at $950^\circ C$, the dominant phases were HA and tetragonal (t)-zirconia in 3YSZ, cubic (c)-zirconia in 8 YSZ and t-c-Zirconia in 5YSZ phases with the small amounts of β -tricalcium phosphate (β -TCP) and $CaZrO_3$. The crystallite size of the coating was about $\sim 20-30$ nm for tetragonal and cubic zirconia grain size and $40-80$ nm for hydroxyapatite grain size. Crack-free and homogeneous HA/YSZ composite coatings were obtained with no observable defects. In vitro evaluation in 0.9% NaCl showed that Ca^{2+} dissolution rate of composite coatings was lower than that of pure HA coatings. The decrease in electrochemical performance of these coated samples in comparison with the uncoated type 316L St.St could be associated with chloride ion and water penetration into the coating, transport of ions through the coating, and the subsequent electrochemical reactions at the coating-metal interface.

Keywords: Hydroxyapatite, Zirconia, Sol-Gel, Nanocomposite, Yttria, Nano particles.

۱- مقدمه

از جمله روشهای پوشش دهی کاشتنیهای فلزی در سالهای اخیر پاشش پلاسمایی، سل-ژل، الکتروفوریتیک و امثال آن هستند. روش سل-ژل با کنترل ساختار پوشش در ابعاد اتمی، ساختار همگن با چسبندگی مناسب بین پوشش و زیرلایه فراهم می کند، ضمن آنکه واکنش پذیری بالای مواد سبب کاهش دمای بلوری شدن شده و پوشش مورد نظر نیز با ضخامتهای کم و بر سطح انواع زیرلایه ها قابل تأمین است. پوششهای کامپوزیتی تهیه شده به روش سل-ژل یکنواختی مناسبی داشته و می تواند در ابعاد نانو ساختار باشد. مزیت ساختارهای نانومتری در این پوششها افزایش چسبندگی سلولهای استخوان ساز و کاهش احتمال مرگ سلولی است. واکنش پذیری بالای این سطوح افزایش معدنی شدن آپاتیت را در سطح آنها به همراه داشته و سبب تثبیت سریعتر کاشتنی در محیط بدن خواهد شد [۳]. ساخت پوشش بیوسرامیکی کامپوزیتی حاوی اجزای نانومتری می تواند زیست سازگاری و زیست فعالی مطلوب، کنترل نرخ اضمحلال پوشش و بهینه ساختن خواص مکانیکی را موجب شود. در پژوهش حاضر تولید پوشش نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت/ زیرکونیای پایدار شده با مقادیر متفاوت ایتریا بر روی زیرلایه ای از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به

هیدروکسی آپاتیت $(HA, Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ بیوسرامیک زیست فعال با قابلیت ترویج رشد استخوان است و از آن برای ساخت تکه ای کاشتنی یا پوشش دهی استفاده می شود. هیدروکسی آپاتیت همانند سایر بیوسرامیکها به دلیل داشتن خواص مکانیکی ضعیف ذاتی مانند چقرمگی شکست پایین و تردی، اغلب به صورت پوشش بر روی سطح کاشتنیهای فلزی کاربرد دارد. در این حالت با اعمال این پوششها مشکل زیست سازگاری ضعیف کاشتنیهای فلزی نیز تا حدی رفع می شود. پوشش هیدروکسی آپاتیت چسبندگی ضعیفی با زیرلایه داشته و نرخ اضمحلال آن هم هنگام قرار گرفتن در بدن زیاد خواهد بود [۱]. برای غلبه بر این مشکل می توان از پوششهای کامپوزیتی استفاده کرد. هیدروکسی آپاتیت تقویت شده^۱ با زیرکونیای به دلیل چقرمگی شکست بالا و خواص مکانیکی فوق العاده، مورد توجه قرار گرفته است. زیرکونیای با ساختار آلوتروپی تتراگونال یا مکعبی که با افزودن ایتریا به آن در دمای اتاق پایدار^۲ می شود، بالاترین میزان استحکام و چقرمگی را دارا خواهد بود و سبب خواهد شد تا چسبندگی پوشش به زیرلایه نیز به نحو قابل توجهی افزایش یابد [۲].

روش سل-ژل اعمال شد و تغییرات ساختاری بر حسب تغییر مقادیر پایدارکننده ایترا مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

ابتدا تری اتیل فسفیت $((C_2H_5O)_3P)$ در اتانول و آب حل شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت هم خوردن هیدرولیز شد. برای دستیابی به نسبت استوکیومتری $Ca/P=1.67$ ، نیترات کلسیم چهار آبه $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ در اتانول حل شد و سپس به سل فسفیت هیدرولیز شده افزوده شد و ۲۴ ساعت هم خورد. پس از آن پیش ساز زیرکونیوم، کمپلکس زیرکونیوم ایزوپروپوکساید $(Zr(OC_3H_7)_4OC_3H_8)$ در الکل ۲- پروپانول حل شد. ایتراستات و اسید استیک غلیظ نیز به عنوان عوامل پایدارکننده استفاده شد. پیش ساز ایتراستات با حل شدن ایتراستات (III) $((CH_3CO_2)_3Y \cdot XH_2O)$ در الکل ۲- پروپانول آماده شد و مقدار آن به گونه‌ای که در محصول نهایی زیرکونیا با مقادیر صفر، سه، پنج و هشت درصد مولی ایترا پایدار شده باشد، به سل زیرکونیا افزوده شد. محلول حاصل تحت هم خوردن شدید به مدت ۲۴ ساعت یکنواخت شد. نهایتاً سل هیدروکسی آپاتیت به سل زیرکونیا به نحوی که میزان تقویت کننده ۳۰ درصد وزنی باشد، افزوده شد. پس از یک ساعت هم خوردن، ۵ درصد حجمی محلول فرم آمید $HCONH_2$ به سل کامپوزیت افزوده شد و ۲۴ ساعت تحت هم خوردن قرار گرفت. زیرلایه‌های ۳۱۶ ال (ابعاد $10 \times 20 \times 1$ میلی متر) پس از آماده سازی توسط سنباده زنی و پولیش، با استون، اتانول و آب مقطر در حمام آلتراسونیک به مدت یک ساعت چربی زدایی شدند و کاملاً تمیز شده و سپس خشک شدند و در نهایت در سل آماده شده به وسیله فرایند پوشش دهی غوطه‌وری پوشش داده شدند. سرعت پوشش دهی ۵۰ میلی متر بر دقیقه بود. نمونه‌ها در ۸۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده و سپس در کوره قابل برنامه‌ریزی با نرخ ۲ درجه بر دقیقه و اتمسفر هوا در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت کلسینه و تا دمای محیط در کوره سرد شدند. از تکنیک تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD)

در محدوده زاویه‌ای $80 < 2\theta < 20$ و گام 0.02° به منظور بررسی ترکیب فازی و میزان بلورینگی پوشش کامپوزیتی کلسینه شده و تعیین اندازه دانه‌ها استفاده شد. اندازه دانه با استفاده از رابطه شرر، رابطه (۱)، [۴] و بلورینگی هیدروکسی-آپاتیت با استفاده از رابطه (۲)، [۵] محاسبه شد.

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

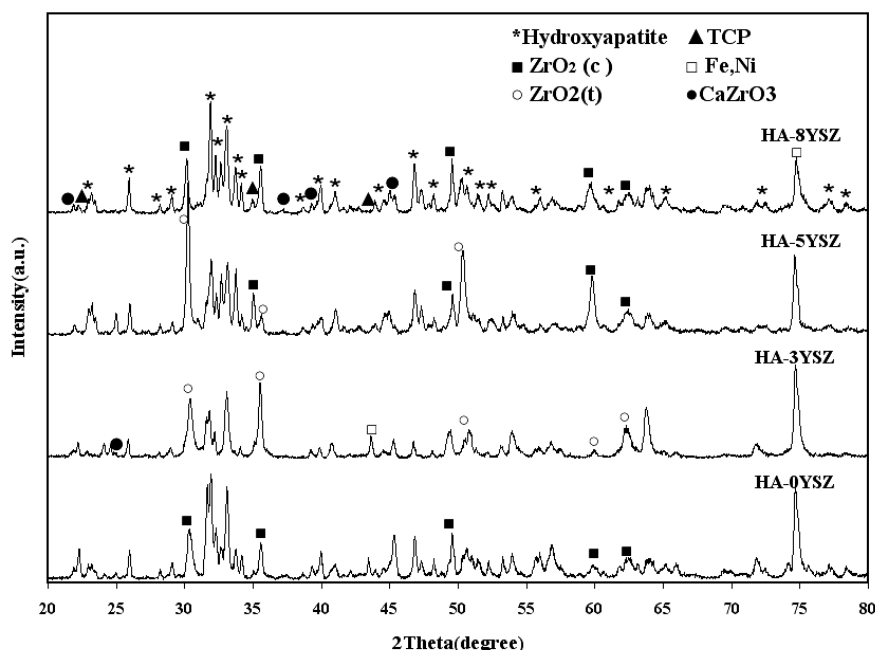
که در آن t اندازه دانه‌ها، λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر با 0.154 nm)، β عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است.

$$X_c = 1 - (V_{112/300} / I_{300}) \quad (2)$$

که در آن X_c میزان بلوری شدن، I_{300} شدت پیک تفرق (۳۰۰) و $V_{112/300}$ شدت حفره بین پیکهای تفرق (۱۱۲) و (۳۰۰) هیدروکسی آپاتیت است.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL30) برای مطالعه ریزساختار و مورفولوژی سطح پوشش به کار رفت و ضمن ارزیابی ویژگیهای سطح و یکنواختی پوشش، میکروآنالیز عنصری آن نیز به کمک تکنیک تحلیل تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDS) تعیین شد. ضخامت پوششهای تهیه شده توسط دستگاه ضخامت سنج (Dual Scope MP40, Fischer) اندازه‌گیری شد. بررسی نرخ اضمحلال و خواص سازگاری زیستی پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-زیرکونیا و مقایسه آن با خواص پوشش هیدروکسی آپاتیت تک-فاز، با غوطه‌وری پوششها در محلول سرم فیزیولوژی (۰/۹ درصد کلرید سدیم) و مدت زمان چهار روز انجام شد. پس از آن میزان رهائش یون کلسیم از پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-زیرکونیا به کمک تکنیک طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) اندازه‌گیری شد.

به منظور اجرای آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی، نمونه‌های پوشش داده شده و بدون پوشش فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال با سیم روکش دار اتصال داده شد. اطراف هر نمونه به گونه‌ای با عایق پوشانده شد که فقط سطح پوشش داده شده آن آزاد باشد، هر نمونه در الکترولیت نمک نرمال یا



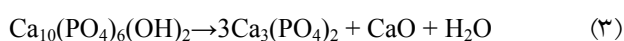
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- زیرکونیا با درصدهای متفاوت پایدارکننده ایتریا و کلسینه شده در ۹۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت.

آزمونها ۱ میلی ولت بر ثانیه بود.

۳- نتایج و بحث

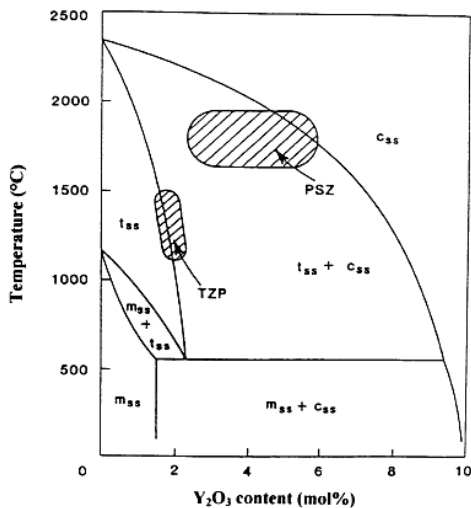
۳-۱- ارزیابی ساختاری (فازی)

بررسی ساختار فازی پوشش کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - زیرکونیا کلسینه شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد، شکل (۱) نشان می دهد که زیرکونیا بدون افزودن ایتریا در ساختار هیدروکسی آپاتیت با ساختار مکعبی ظاهر شده است. زیرکونیای خالص در دمای اتاق با ساختار مونوکلینیک پایدار است اما در نمونه صفر درصد مولی ایتریا، زیرکونیا از فاز مونوکلینیک به فاز مکعبی تبدیل و هیدروکسی آپاتیت به طور جزئی تجزیه شده است. واکنش تجزیه هیدروکسی آپاتیت به صورت رابطه (۳) است [۷]:

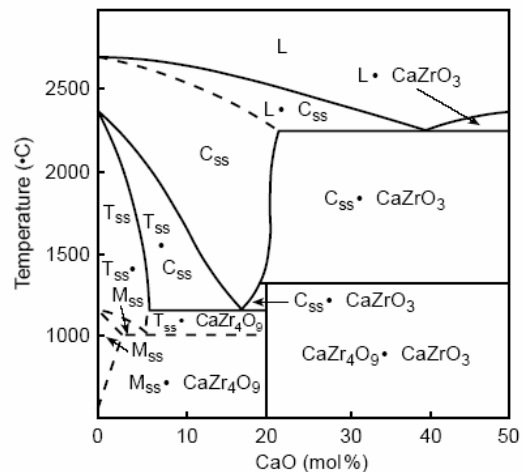


در مجاورت فاز تقویت کننده زیرکونیا، CaO حاصل از تجزیه درون شبکه زیرکونیا حل می شود و مطابق دیگرام فاز

سرم فیزیولوژی (۰٫۹ درصد کلرید سدیم) در دمای 37 ± 1 درجه سانتی گراد قرار گرفت تا با آن به شرایط پایا برسد. سطح هر نمونه (سطح در تماس با الکترولیت از هر نمونه) به دقت با کولیس اندازه گیری شد. از یک پیل آزمون الکتروشیمیایی پلاریزاسیون خوردگی برای انجام آزمایشهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی استفاده شد. پلاتین به عنوان الکترود شماره ۳ (کمکی) به کار رفت و الکترود مرجع^۴ یک الکترود کالومل اشباع^۵ بود. محلول سرم فیزیولوژی^۶ موسوم به نمک نرمال (۰٫۹ درصد کلرید سدیم) به عنوان الکترولیت مصرف شد. منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی برای هر نمونه با استفاده از دستگاه پتانسیواستات با کنترل رایانه ای مجهز به نرم افزار به دست آمد. پس از ثابت شدن پتانسیل مدار باز^۷ (تغییرات کمتر از ۵ میلی ولت در ۵ دقیقه) [۶] آزمونها آغاز شدند. پس از حصول نمودارهای پلاریزاسیون کاتدی و آندی برای هر نمونه، پتانسیل خوردگی آن مشخص شد و مقدار چگالی جریان خوردگی نیز به روش برون یابی تافل تعیین شد. نرخ رویش در انجام کلیه



شکل ۳- دیاگرام فازی ZrO_2 - Y_2O_3 [۱۰].

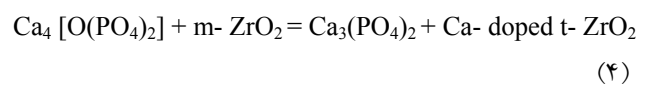


شکل ۲- دیاگرام فازی ZrO_2 - CaO [۸].

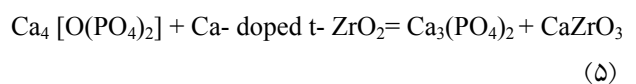
دو طرف واکنش یعنی هیدروکسی آپاتیت و زیرکونیا یکسان شود، لذا ورود اکسید کلسیم به ساختار زیرکونیا تا حدی موجب پایداری ساختار تتراگونال شده و با رسیدن به حد حلالیت خود در شبکه زیرکونیا و میزانی معادل با کلسیم موجود در ساختار $CaZrO_3$ ، این فاز در ساختار تشکیل می‌شود [۹]. لذا در یک نتیجه‌گیری مشخص می‌شود که بسته به میزان حلالیت کلسیم در ساختار زیرکونیا، استحاله فازی در آن رخ می‌دهد و آن را به صورتهای مختلف پایدار می‌سازد. میزان کم $CaZrO_3$ در الگوهای پراش حاصل را می‌توان به واکنش $CaZrO_3$ و زیرکونیا و تشکیل زیرکونیا مکعبی مربوط دانست. بررسی کامپوزیتهای حاوی زیرکونیا پایدار شده با ایتریا رفتار دیگری را نشان می‌دهند. حضور ۳ درصد مولی ایتریا در ساختار زیرکونیا موجب پایداری آن با ساختار تتراگونال شده است. این در حالی است که کامپوزیت حاوی ۵ درصد مولی ایتریا ساختار دوفازی تتراگونال و مکعبی زیرکونیا را نشان می‌دهد. کامپوزیت حاوی ۸ درصد مولی ایتریا نیز ساختار تک‌فاز مکعبی زیرکونیا را نشان می‌دهد.

دیاگرام تعادلی فازی Y_2O_3 - ZrO_2 شکل (۳) [۱۰]، پایداری ساختار تک‌فاز تتراگونال را در محدوده ۲-۳ درصد مولی ایتریا و ساختار تک‌فاز مکعبی را در حدود ۸ درصد مولی نشان می‌دهد. در حضور ۵ درصد مولی ایتریا نیز ساختار زیرکونیا را به صورت دوفازی تتراگونال و مکعبی معرفی می‌کند.

CaO - ZrO_2 ساختار زیرکونیا را تغییر می‌دهد [۸] و آن را به صورت تتراگونال یا مکعبی در دمای اتاق پایدار می‌سازد (شکل ۲). واکنش زیرکونیا یون مونوکلینیک (بدون پایدارکننده) با محصول واکنش تجزیه هیدروکسی آپاتیت سبب حل شدن کلسیم اضافه در ساختار زیرکونیا شده و زیرکونیا یون جزیی پایدار شده با ساختار تتراگونال را نتیجه می‌دهد [۸]، رابطه (۴).



ادامه حل شدن CaO در ساختار زیرکونیا مطابق واکنش ۵ سبب تشکیل فاز $CaZrO_3$ خواهد شد [۸].



ادامه واکنش $CaZrO_3$ با t - ZrO_2 موجب ورود بیشتر کلسیم به ساختار زیرکونیا و پایداری آن به صورت مکعبی خواهد شد. علت پایداری ساختار مکعبی در نمونه بدون پایدارکننده ایتریا، حضور اکسید کلسیم (CaO) به عنوان یکی دیگر از انواع پایدارکننده‌های زیرکونیا است. تحت اثر آزاد شدن اکسید کلسیم و تشکیل محلول جامد در زیرکونیا، پایداری زیرکونیا یون مونوکلینیک کاهش یافته و به فاز تتراگونال تبدیل می‌شود. اما خروج کلسیم از ساختار هیدروکسی آپاتیت و نفوذ آن به ساختار زیرکونیا تا زمانی ادامه می‌یابد که پتانسیل شیمیایی یون کلسیم در

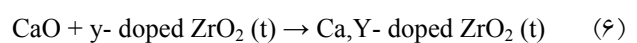
جدول ۱- اندازه دانه و میزان بلورینگی پوششهای بیوسرامیکی کامپوزیتی با درصد مختلف از پایدارکننده ایتریا.

| نمونه | اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت (nm) | اندازه دانه زیرکونیا (nm) | بلورینگی (%) |
|---------|----------------------------------|---------------------------|--------------|
| HA-0YSZ | ۸۵ | ۴۴ | ۷۵ |
| HA-3YSZ | ۹۰ | ۵۱ | ۹۱ |
| HA-5YSZ | ۹۵ | ۶۸ | ۸۰ |
| HA-8YSZ | ۷۵ | ۶۸ | ۹۰ |

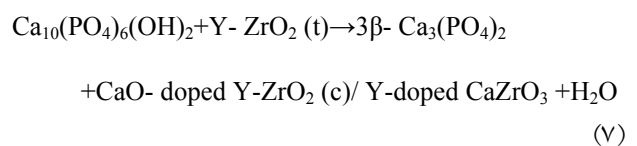
اکسید کلسیم، موجود خواهد بود [۹]. دمای تشکیل CaZrO_3 در کامپوزیت حاوی زیرکونیا خالص 1300°C درجه سانتی گراد است و کاهش این دما در نوع پایدار شده زیرکونیا به دلیل عدم نفوذ اکسید کلسیم در شبکه و ایجاد فوق اشباع در سطح زیرکونیا است [۸]. نتایج حاصل در توافق خوبی با دستاوردهای سایر محققان بود [۹]. اویس^۸ و همکارانش تنها ساختار پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-زیرکونیا را در حضور صفر، سه و هشت درصد مولی پایدار کننده ایتریا بررسی کردند. پوششهای ساخته شده در پژوهش حاضر با درصدهای مشابه از پایدارکننده، ساختارهای نزدیکی را در مقایسه با پژوهش مذکور ظاهر ساختند البته در پوششهای کامپوزیتی تهیه شده به روش سل ژل تا کنون تغییر درصد این پایدارکننده مطالعه نشده بود.

بررسی الگوی پراش پرتو ایکس هیچ گونه پیکی را مربوط به ایتریا نشان نداد. این مطلب نشان می دهد که ایتریا به طور کامل در شبکه زیرکونیا حل شده است و موجب پایدار شدن زیرکونیا با ساختار تتراگونال یا مکعبی شده است. حضور ایتریا در ساختار زیرکونیا، استحاله فازهای دمای بالای تتراگونال و مکعبی را محدود می کند. از تطبیق پیکهای شاخص فازهای هیدروکسی آپاتیت و زیرکونیا با استاندارد به خوبی مشخص می شود که هر دو تحت شدتهای قابل قبول شکل گرفته اند و حضور فاز Fe-Ni به عنوان پیکی از زیرلایه در ساختار مشهود است. نتایج اندازه دانه نمونه های کامپوزیتی و همچنین بلورینگی هیدروکسی آپاتیت در جدول (۱) ارایه شد. همان طور که ملاحظه می شود کلیه اجزای تشکیل دهنده

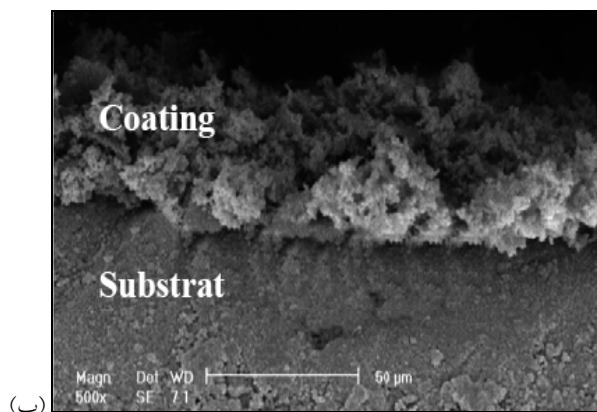
در کامپوزیت مورد بررسی وقوع تجزیه هیدروکسی آپاتیت در حضور زیرکونیا علی رغم پایداری هیدروکسی آپاتیت تک فاز تا 1300°C درجه سانتی گراد [۸] به کاهش پایداری آن در حضور جزء ثانویه باز می گردد. در کامپوزیت حاوی زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، اکسید کلسیم حاصل از تجزیه در ساختار زیرکونیا حل شده و رابطه ای به صورت رابطه (۶) خواهد داشت [۷].



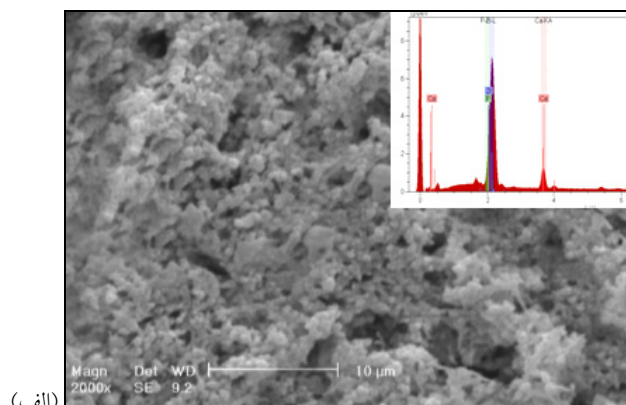
لذا رابطه کلی واکنش تجزیه به صورت رابطه (۷) خواهد بود [۷].



مقایسه نتایج در نمونه های حاوی زیرکونیای جزئی پایدار شده با ۳ درصد مولی ایتریا و پایدار نشده نشان داد که حضور زیرکونیای تتراگونال جزئی پایدار شده موجب تجزیه کمتر هیدروکسی آپاتیت می شود، کامپوزیتهای حاوی ۵ و ۸ درصد مولی ایتریا نیز رفتاری مشابه داشتند. در سطح ذرات مکعبی زیرکونیا، CaZrO_3 تشکیل می شود که به دلیل رسیدن غلظت اکسید کلسیم به حد اشباع خود در سطح ذرات زیرکونیاست لذا اکسید کلسیم اضافه تر به صورت CaZrO_3 مصرف می شود. زیرکونیا جزئی پایدار شده با ایتریا واکنش پذیری کمتری با اکسید کلسیم داشته و دلیل این واکنش-پذیری کمتر، نفوذ آرامتر اکسید کلسیم در نمونه های حاوی ایتریاست. در واقع تاثیر ایتریا کاهش ضریب نفوذ اکسید کلسیم در زیرکونیاست، عیوب موجود در ساختار زیرکونیا در حضور ایتریا بسته شده و راه نفوذ مسدود شده لذا مسیرهای کمتری برای نفوذ

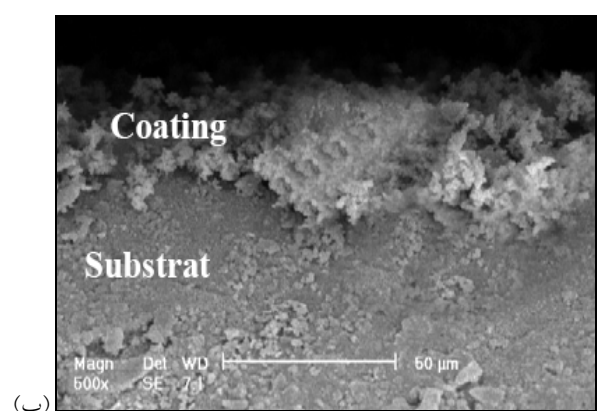


(ب)

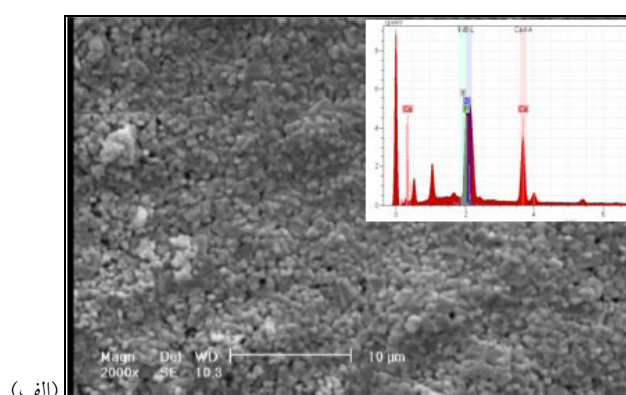


(الف)

شکل ۴- مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-0YSZ



(ب)



(الف)

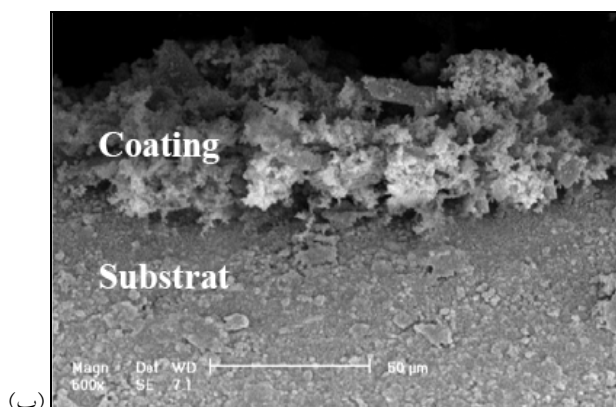
شکل ۵- مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-3YSZ

پوششهای تهیه شده از بلورینگی مناسبی برخوردارند و لذا در راستای کنترل نرخ اضمحلال آنها و تأمین پایداری و دوام طولانی مدت پوشش در بدن می‌توانند مفید باشند [۱۳]. درجه بلورینگی بر روی انحلال و رفتار بیولوژیکی پوشش موثر خواهد بود. تحقیقات نشان می‌دهد که پوششهای با بلورینگی بالا دارای نرخ اضمحلال کمتری خواهند بود [۱۳].

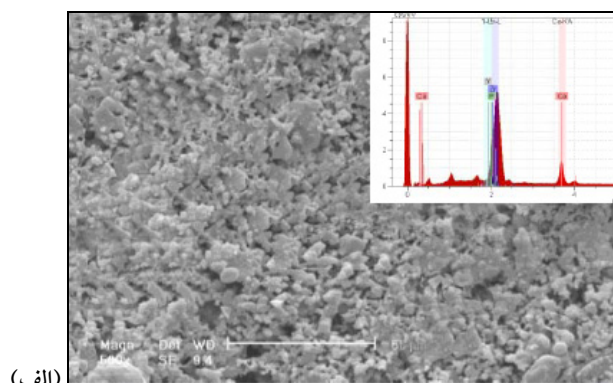
۳-۲- ارزیابی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی پوشش

مورفولوژی سطح پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت-زیرکونیا با درصدهای متفاوت پایدارکننده ایتریا و تهیه شده به روش سل-ژل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکلهای الف ۴ تا ۷) بررسی شد. حصول پوششهای سالم و بدون عیب با حداقل میزان ترک هدف موردنظر در

پوششهای کامپوزیتی، نانومتری اند. اندازه‌های نانومتری دانه‌های زیرکونیا علی‌رغم دمای بالای کلسینه کردن به دلیل حضور ایتریا در ساختار زیرکونیاست، چنانچه ایتریا بتواند در مرز کریستالیتها جدایش یابد، آن‌گاه می‌تواند با کاهش حرکت مرزدانه، به اندازه و نرخ کمتر رشد کریستالیتها منجر شود [۱۱]. در زیرکونیا انتقال جرم از طریق نفوذ سطحی رخ می‌دهد و حضور ایتریا در ساختار زیرکونیا رشد دانه‌ها را با ممانعت از نفوذ به تاخیر انداخته و کاهش می‌دهد [۱۱]. حضور زیرکونیا در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت نیز مانع رشد دانه‌های هیدروکسی‌آپاتیت می‌شود [۲]. حضور فاز CaZrO_3 نیز در مرزدانه‌های هیدروکسی‌آپاتیت مانع از رشد دانه‌ها حین عملیات حرارتی می‌شود [۱۲]. همچنین بررسی بلورینگی پوششهای کامپوزیتی نشان می‌دهد که در 950°C درجه سانتی‌گراد،

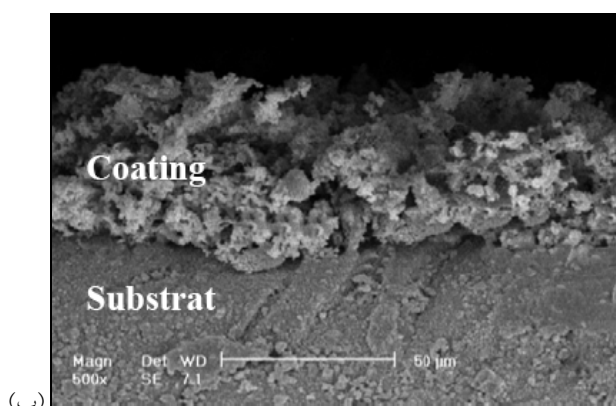


(ب)

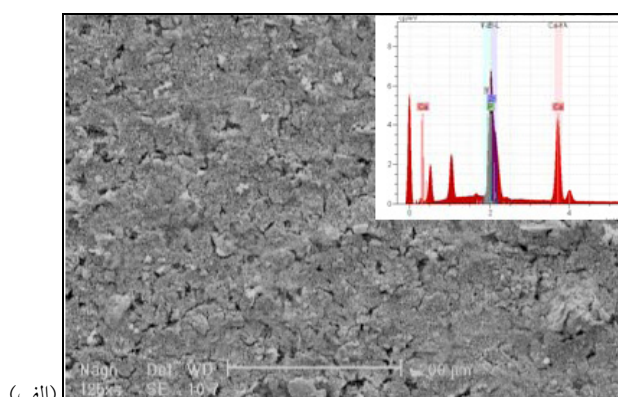


(الف)

شکل ۶- مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-5YSZ



(ب)



(الف)

شکل ۷- مورفولوژی سطح (الف) و مقطع عرضی (ب) پوششهای کامپوزیتی HA-8YSZ

میکرومتر هستند. تصاویر سطح مقطع پوششها نشان داد که در فصل مشترک پوشش ترکی وجود ندارد، (شکل‌های ب ۴ تا ۷). در واقع، در سطح مقطع لایه لایه شدن و جدایشی بین پوشش و زیرلایه مشاهده نشد که تا حدودی پایداری مکانیکی پوشش را فراهم خواهد کرد. تخلخلهای پوشش، سطح آن را افزایش می‌دهند و نسبت به پوششهای متراکم واکنش‌پذیری بیشتری را ایجاد می‌کنند [۱۴]. ویژگی ترویج رشد استخوان در پوششهای هیدروکسی‌آپاتیت به رفتار اضمحلالی آنها در محیط بدن انسان بستگی دارد. حل شدن پوشش و توزیع یونهای کلسیم و فسفر موجب ترویج تشکیل استخوان طبیعی جدید خواهد شد. آزاد شدن تدریجی یونهای کلسیم و فسفر اثر مثبتی بر تثبیت کاشتنی در مجاورت بافت استخوانی داشته و رشد بافت استخوانی بر سطح کاشتنی را نتیجه می‌دهد [۱۵].

پوشش‌دهی بود. لذا به منظور ممانعت از ترک خوردن پوششها و کنده شدن آنها از سطح زیرلایه از فرم آمید استفاده شد تا پیوستگی پوشش را حین خشک کردن و عملیات حرارتی حفظ کند و از کنده شدن آن جلوگیری کند. تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی که در شکل‌های (۴ تا ۷) مشاهده می‌شود سطح و سطح مقطع برش خورده پوششها را نشان می‌دهد و نشانگر پوششهای کامپوزیتی با پیوستگی مناسب و عیوب اندک بر روی زیرلایه فولادی است.

تحلیل فازی (XRD) شکل (۱)، این پوششها نیز نشان داد که به دلیل خروج مواد شیمیایی افزوده شده به سل در ترکیب نهایی که طی مراحل خشکاندن و انجام عملیات حرارتی صورت می‌گیرد، تغییرات فازی مشاهده نشده است. پوششهای کامپوزیتی دارای سطح خشن، همگن با تخلخلهای یک تا دو

جدول ۲- نسبت کلسیم به فسفر حاصل از تحلیل
تفکیک انرژی پرتو ایکس.

| نمونه | نسبت کلسیم به فسفر (%wt) |
|---------|--------------------------|
| HA-0YSZ | ۲٫۱۰ |
| HA-3YSZ | ۲٫۰۲ |
| HA-5YSZ | ۲٫۰۸ |
| HA-8YSZ | ۲٫۲۲ |

جدول ۳- اندازه‌گیری ضخامت پوششها توسط
دستگاه ضخامت سنج.

| نمونه | ضخامت (میکرومتر) |
|---------|------------------|
| HA-0YSZ | ۳۰-۱۰۰ |
| HA-3YSZ | ۵۰-۱۰۸ |
| HA-5YSZ | ۳۰-۱۰۶ |
| HA-8YSZ | ۳۰-۷۵ |

می‌شوند. لذا اندازه ضخامت پوششها که اغلب توسط یک یا دو مرتبه پوشش‌دهی تهیه شده‌اند در حدود ۳۰ میکرومتر در وسط و ۱۰۰ میکرومتر در لبه‌ها به دست آمد.

۳-۳- بررسی اضمحلال پوششها و مقاومت خوردگی

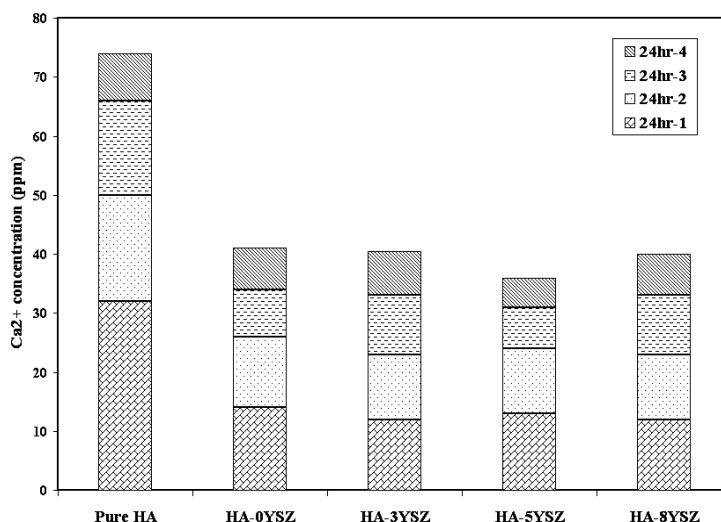
نرخ اضمحلال پوشش امری است که پایداری پوشش را در بدن تحت تأثیر قرار می‌دهد. پایداری کافی پوشش به پایداری کامل کاشتنی و دریافت عکس العمل مطلوب از بافت استخوانی مجاور می‌انجامد [۳]. شکسته شدن پوشش موجب آزاد شدن مقادیر زیادی یونهای کلسیم و فسفر در محیط اطراف می‌شود، در حالی که پوشش پایدار نرخ آزاد سازی کمتر این یونها را به دنبال دارد [۳]. نتایج بررسی نرخ آزاد شدن یون کلسیم طی ۴ روز غوطه‌وری پوشش در محلول ۰٫۹ درصد کلرید سدیم و تعویض محلول در بازه‌های زمانی ۲۴ ساعت در نمودار (۸) ارایه شده است.

مجموعه تغییرات غلظت یون کلسیم در ۴ روز، حل شدن مداوم پوشش را نشان می‌دهد اما با گذشت زمان نرخ این حل شدن کمتر شده و در روزهای آخر به نسبت روز اول و دوم میزان غلظتهای اندازه‌گیری شده کاهش یافته است. غلظت یونهای کلسیم کلیه پوششها روند مشابهی را با گذشت زمان دارند. در روز اول غوطه‌وری، درصد بالای کلسیم ناشی از حل شدن اکسید کلسیم و تری‌کلسیم‌فسفات از پوشش درون محلول است. سپس نرخ اضمحلال کاهش می‌یابد و غلظت یون کلسیم کمتر می‌شود. با توجه به تعویض محلولها در هر ۲۴ ساعت

واکنش‌پذیری بالای این پوششها که از ساختار نانومتری و متخلخل آنها ناشی می‌شود می‌تواند تامین کننده این هدف باشد. نتایج حاصل از میکروآنالیز عنصری از سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶ آل پوشش داده شده، حضور عناصر اصلی کامپوزیت یعنی کلسیم، فسفر، زیرکونیم و ایتیریم را نشان داد. جدول (۲) نسبت وزنی کلسیم به فسفر محاسبه شده از تحلیل عنصری پوششها را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که نسبتهای به دست آمده به نسبت استوکیومتری ۲٫۱۵ نزدیک بوده و تنها به میزان کمی و احتمالاً به دلیل تجزیه اندک هیدروکسی‌آپاتیت و حل شدن کلسیم در شبکه زیرکونیا از میزان استوکیومتری انحراف دارد.

توزیع یکنواخت ذرات تقویت‌کننده زیرکونیا در زمینه هیدروکسی‌آپاتیت می‌تواند از نظر کنترل نرخ اضمحلال و تأمین پوشش با پایداری طولانی مدت مؤثر باشد [۱۶] به علاوه اثر استحکام بخشی مناسب ذرات زیرکونیا نیز با توزیع یکنواخت آنها در تمام پوشش امکانپذیر خواهد بود [۱۷]، نحوه توزیع عناصر در پوششها نیز به کمک نقشه توزیع عناصر مورد بررسی قرار گرفت و توزیع یکنواخت عناصر فازهای تقویت‌کننده دستیابی به هدف مورد نظر را تأیید کرد. تصاویر نقشه توزیع عنصر در اینجا نشان داده نشده است.

اندازه‌گیری ضخامت در نقاط مختلف پوشش با استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج انجام و نتایج آن در جدول (۳) ارایه شد. پوششهای تهیه شده به روش غوطه‌وری معمولاً در لبه‌ها ضخامت‌های متفاوتی نسبت به وسط پوشش دارند [۱۸] و پوشش یکنواخت‌تر و نازک‌تر در نواحی وسط پوشش دیده

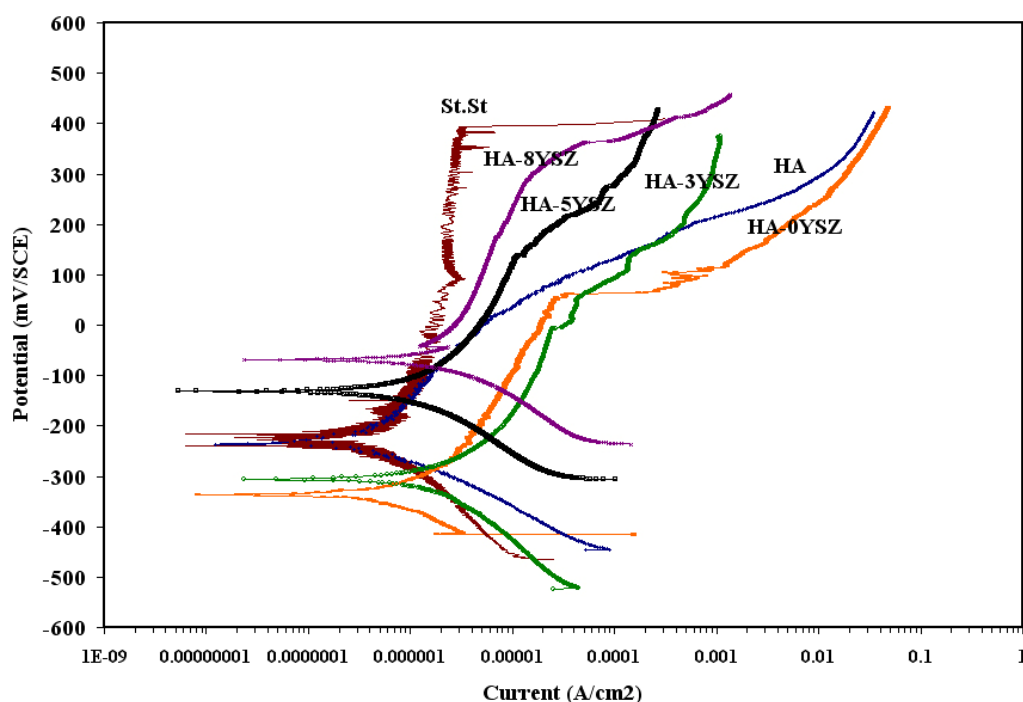


شکل ۸- روند تغییرات غلظت یون کلسیم در پوششهای تک فاز و کامپوزیتی.

انحلال پوشش و آزادسازی یونهای کلسیم و فسفر ضروری است. این امر بدان نحو است که پوشش بایستی ضمن دارا بودن پایداری و استحکام کافی که با بلورینگی مناسب و توزیع یکنواخت عناصر تقویت کننده تامین می شود قادر به آزاد سازی تدریجی یونهای کلسیم و فسفر باشد تا بتواند به ترویج رشد بافت استخوانی در مجاورت کاشتنی کمک کند [۲۱] و این قابلیت نیز از ساختار نانومتری و متخلخل پوششها به دست می آید. در پژوهش حاضر مشاهده شد که پوششهای کامپوزیتی از ویژگیهای ذکر شده برخوردارند و نرخ اضمحلال کنترل شده تری به نسبت پوششهای تک فاز دارند.

نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون در شکل (۹) و جدول (۴) ارائه شده است. بررسیهای صورت گرفته توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های پوشش داده شده نشان داد که پوششها بسیار متخلخل اند و ترکهای سطحی در آن دیده می شود که البته ترکها به زیرلایه نرسیده و در سطح پوششها هستند. طی غوطه وری پوششها درون الکترولیت محلول سرم فیزیولوژی ۰/۹ درصد کلرید سدیم یونهای کلر و مولکولهای آب به درون پوششها نفوذ کرده و به فصل مشترک پوشش و زیرلایه خواهند رسید و پوشش هیدراته خواهد شد. یونهای کلرید با نفوذپذیری بالا با لایه پسیو سطح زیرلایه واکنش داده، موجب

انتظار می رود که در روز اول بالاترین میزان اضمحلال دیده شود و با تعویض محلولها انحلال به دلیل عدم وجود تعادل ترمودینامیکی از نظر غلظت یون کلسیم در محلول ادامه یابد ولی با گذشت زمان و حل شدن پوشش، میزان یون کلسیم در محلولها کاهش پیدا می کند. مقایسه انواع پوششها و بررسی نرخ اضمحلال آنها نشان می دهد که پوشش تک فاز هیدروکسی آپاتیت بالاترین میزان آزادسازی یون کلسیم را دارد حال آن که سینتیک حل شدن در پوششهای کامپوزیتی به نحو دیگری بوده و نرخ حل شدن این پوششها آرامتر است، به گونه ای که در روز اول میزان یون کلسیم آزاد شده از این پوششها کمتر است. علت آن است که در پوششهای کامپوزیتی در نتیجه حضور ذرات تقویت کننده سطح تماس هیدروکسی آپاتیت با محلول کمتر است، ذرات زیرکونیا در محلول حل نشده و در پوشش باقی می ماندند و با گذشت زمان سطح تماس هیدروکسی آپاتیت با محلول در اثر حضور و باقی ماندن این ذرات کمتر شده و نرخ اضمحلال بیشتر کاهش می یابد [۱۹ و ۲۰]. در یک نتیجه گیری کلی از بررسی درجه بلورینگی پوششها، ماهیت متخلخل آنها، توزیع یکنواخت عناصر تقویت کننده در زمینه و نتایج حاصل از نرخ اضمحلال پوششها مشاهده می شود که ایجاد یک سرعت بهینه بین نرخ



شکل ۹- نمودار منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیکی پوششهای تک فاز و کامپوزیتی و زیر لایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال.

جدول ۴- مقادیر چگالی جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بدون پوشش و پوشش داده شده با هیدروکسی آپاتیت و پوششهای کامپوزیتی در محلول سرم فیزیولوژی در دمای ۳۷ درجه سانتی گراد.

| پتانسیل خوردگی (mV) E_{corr} | چگالی جریان خوردگی ($\mu A/cm^2$) I_{corr} | نمونه |
|-----------------------------------|---|----------------------|
| -۲۴۰ | ۰٫۵ | فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال |
| -۲۳۷ | ۰٫۴ | HA |
| -۳۳۶ | ۰٫۸ | HA-0YSZ |
| -۳۰۶ | ۱ | HA-3YSZ |
| -۱۳۲ | ۱ | HA-5YSZ |
| -۶۹ | ۲ | HA-8YSZ |

نیست به طور کامل از برهمکنش زیرلایه با الکترولیت جلوگیری کند و احتمالاً نمی تواند از آزاد شدن یونهای فلزی ممانعت جدی به عمل آورد. می توان گفت که پوششهای اعمال شده بر روی زیرلایه فلزی نمی تواند مانند یک سد و مانع فیزیکی عمل کند و لذا نقش چندانی در جلوگیری از واکنش های الکتروشیمیایی در سطح زیرلایه ندارد. محققان دیگری نیز بر این نکته تاکید کرده اند

خوردگی موضعی شده و در نهایت مواد هیدراته و یونها وارد حفرات شده و رسوب می کنند [۲۲]. نقل و انتقال الکترونها در فصل مشترک فلز و محلول الکترولیت مجاور موجب ایجاد واکنش حل شدن می شود و تخلخلهای موجود در پوشش این مسیر را برای تماس محلول با فلز زیرلایه فراهم می کنند. پوشش هیدروکسی آپاتیت با ساختار متخلخل و داشتن ریزترکها قادر

[۲۳]. به نظر می‌رسد در صورتی که بتوان خواص پوشش را به نحوی بهینه کرد که در نهایت این پوششها ممانعت کامل از تماس زیرلایه و محلول الکترولیت به عمل آورند، می‌توان به خواص بهتری نسبت به آنچه گزارش شد دست یافت.

۴- نتیجه‌گیری

- ۱- در کامپوزیت حاوی زیرکونیای خالص، تحت واکنشهای میان هیدروکسی‌آپاتیت و زیرکونیا، زیرکونیا با ساختار مکعبی پایدار شد ضمن آنکه در ۳ درصد مولی افزودنی ایتریا ساختار زیرکونیا تتراگونال، در ۵ درصد افزودنی ایتریا، دوفازی تتراگونال و مکعبی و در ۸ درصد افزودنی ایتریا، ساختار تک فاز مکعبی برای زیرکونیا به دست آمد.
- ۲- پوششهای کامپوزیتی با ساختار یکنواخت، بدون ترک و با حداقل عیب به کمک پوشش‌دهی غوطه‌وری و فرایند سل-ژل و افزودن ماده شیمیایی فرم آمید قابل تولید است. ضخامت پوششهای کامپوزیتی در بازه ۳۰ تا ۷۰ میکرومتر تعیین شد ضمن آنکه در فصل مشترک پوشش و زیرلایه جدایش و لایه لایه شدن مشاهده نشد.
- ۳- پوشش کامپوزیتی با دانه‌های نانومتری زیرکونیا و

هیدروکسی‌آپاتیت حاصل شد. نانومتری بودن ذرات زیرکونیا منجر به پایداری فازی زیرکونیا با چقرمگی شکست بالا می‌شود.

۴- بررسی اضمحلال پوششهای کامپوزیتی نشان داد که نرخ آزاد شدن یون کلسیم در پوششهای کامپوزیتی نسبت به پوشش تک‌فاز هیدروکسی‌آپاتیت کمتر است و لذا اضمحلال پوششهای کامپوزیتی سرعت آرامتر و کمتری دارد.

۵- سرعت آزاد شدن کلسیم در زمانهای اولیه بررسی اضمحلال پوششها سریعتر است و با گذشت زمان نرخ آن کم می‌شود، در مجموع اضمحلال پوششها، روند افزایشی آزاد شدن یون کلسیم را نشان داد.

۶- نقل و انتقال الکترونها در فصل مشترک فلز و محلول الکترولیت مجاور موجب ایجاد واکنش حل شدن می‌شود و تخلخلهای موجود در پوشش این مسیر را برای تماس محلول با فلز زیرلایه فراهم می‌کنند. پوششهای کامپوزیتی اعمال شده بر روی زیرلایه فلزی نمی‌تواند مانند یک سد و مانع فیزیکی عمل کند و لذا نقش چندانی در جلوگیری از واکنشهای الکتروشیمیایی در سطح زیرلایه ندارد.

واژه نامه

- | | | |
|------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1. reinforced | 4. reference electrode | 7. open-circuit potential (OCP) |
| 2. stabilized | 5. standard calomel electrode (SCE) | 8. Evis |
| 3. auxiliary electrode | 6. normal saline solution | |

مراجع

1. Ramachandra, R., and Kannan, T. S., "Synthesis and Sintering of Hydroxyapatite-Zirconia Composites," *Materials Science and Engineering C*, Vol. 20, pp. 187-193, 2002.
2. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J., and Rajeswari, S., "Electrochemical and Structural Characterisation of Zirconia Reinforced Hydroxyapatite Bioceramic Sol-Gel Coatings on Surgical Grade 316L SS for Biomedical Applications," *Ceramics International*, Vol. 33, pp. 605-614, 2007.
3. Hench, L.L., and Wilson J., *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1993.
4. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978.
5. Pang, Y.X., and Bao, X., "Influence of Temperature, Ripening Time and Calcination on the Morphology and Crystallinity of Hydroxyapatite Nanoparticles," *J Eur Ceram Soc*, Vol. 23, pp. 1697-1704, 2003.
6. Fathi, M. H., Salehi, M., Saatchi, A., Mortazavi, V., and Mousavi, B., "In Vitro Corrosion Behavior of Bioceramic, Metallic, and Bioceramic- Metallic Coated Stainless Steel Dental Implants," *Dental*

- Materials*, Vol. 19, 3, pp. 188-198, 2003.
7. Guo, H., Khor, K.A., Boey, Y.C., and Miao, X., "Laminated and Functionally Graded Hydroxyapatite/Yttria Stabilized Tetragonal Zirconia Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 667-675, 2003.
 8. Heimann, R.B., and Vu, T.A., "Effect Of CaO on Thermal Decomposition During Sintering of Composite Hydroxyapatite- Zirconia Mixtures for Monolithic Bioceramic Implants," *J Mater Sci Lett*, Vol. 16, pp. 437-439, 1997.
 9. Evis, Z., Ergun, C., and Doremus, R.H., "Hydroxyapatite-Zirconia Composites: Thermal Stability of Phases and Sinterability as Related to the CaO-ZrO₂ Phase Diagram," *J Mater Sci*, Vol. 40, pp. 1127-1134, 2005.
 10. Piconi, C., and Maccauro, G., "Zirconia as a Ceramic Biomaterial," *Biomaterials*, Vol. 20, pp. 1-25, 1999.
 11. Matsui, K., Yoshida, H., and Ikuhara, Y., "Grain Boundary Structure and Microstructure Development Mechanism in 2-8mol% Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystals," *Acta materialia*, Vol. 56, pp. 1315-1325, 2008.
 12. Li, H., Khor, K.A., Kumar, R., and Cheang, P., "Characterization of Hydroxyapatite/ Nano-Zirconia Composite Coatings Deposited by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spray Process," *Surf & Coat Tech*, Vol. 182, 227-236, 2004.
 13. Sridhar, T.M., Mudali, U.K., and Subbaiyan, M., "Sintering Atmosphere and Temperature Effects on Hydroxyapatite Coated Type 316L Stainless Steel," *Corrosion science*, Vol. 45, pp. 2337-2359, 2003.
 14. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., and Rajeswari, S., "Elaboration of Sol Gel Derived Apatite Films on Surgical Grade Stainless Steel for Biomedical Applications," *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2288-2293, 2006.
 15. Liu, D.M., Troczynski, T., and Tseng, W.J., "Water Based Sol - Gel Synthesis of Hydroxyapatite Process Development," *Biomaterials*, Vol. 22, pp. 1721-1730, 2001.
 16. Chang, E., Chang, W.J., Wang, B.C., and Yang, C.Y., " Plasma Spraying of Zirconia-Reinforced Hydroxyapatite Composite Coatings on Titanium, Part II Dissolution Behaviour Simulated Body Fluid and Bonding Degradation," *J Mater Sci: Mater Med*, Vol. 8, pp. 201-211, 1997.
 17. Sung, Y.M., Shin, Y.K., and Ryu, J.J., "Preparation of Hydroxyapatite/ Zirconia Bioceramic Nanocomposites for Orthopedic and Dental Prosthesis Application," *Nanotechnology*, Vol. 18, 065602, 2007.
 18. Verweij, H., "Ceramic Membranes: Morphology and Transport," *J Mater Sci*, Vol. 38, pp. 4677-4695, 2003.
 19. Silva, V.V., Lameiras, F.S., and Lobato, Z.I.P., "Biological Reactivity of Zirconia-Hydroxyapatite Composites," *J. Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, Vol. 63, pp. 583-590, 2002.
 20. Kokubo, T., Kim, H.M., and Kawashita, M., "Novel Bioactive Materials with Different Mechanical Properties," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 2161-2175, 2003.
 21. Gu, Y.W., Khor, K.A., and Cheang, P., "In Vitro Studies of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite/Ti6Al4V Composite Coatings in Simulated Body Fluid (SBF)," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 1603-1611, 2003.
 22. Balamurugan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., and Rajeswari, S., "In Vitro Biological, Chemical and Electrochemical Evaluation of Titania Reinforced Hydroxyapatite Sol-Gel Coatings on Surgical Grade 316L SS," *Mater Sci and Eng C*, Vol. 27, pp. 162-171, 2007.
 23. Souto, R. M., Laz, M. M., and Reis, R. L., "Degradation Characteristic of Hydroxyapatite Coatings on Orthopaedic TiAlV in Simulated Physiological Media Investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Biomaterials*, Vol. 24, pp. 4213-4221, 2003.