

# تهیه و ارزیابی پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت - فورستریت - شیشه زیست فعال برای کاشتیه‌های پزشکی

مریم مزروعی سبدانی\* و محمدحسین فتحی<sup>۱</sup>  
۱. گروه بیومواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۹/۱۰/۵ - دریافت نسخه نهایی: ۹۱/۳/۵)

چکیده -

واژگان کلیدی :

---

\*: مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: m.mazrooei@ma.iut.ac.ir

# Fabrication and characterization of hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanostructured composite coating for biomedical applications

M. H. Fathi and M. Mazrooei Sebdani<sup>1</sup>

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

**Abstract:** *Despite excellent bioactivity of bioactive ceramics such as hydroxyapatite, their clinical applications have been limited due to their poor mechanical properties. Using composite coatings with improved mechanical properties could be a solution to this problem. Therefore, the strength of metal substrate and the bioactivity of the improved composite coating combined could yield suitable results. The aim of this work was fabrication and characterization of hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanocomposite coating. The sol-gel technique was used to prepare hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanocomposite in order to coat on 316L stainless steel (SS) by deep coating technique. The X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) techniques were used to investigate the microstructure and morphology of the prepared coating. The results obtained from XRD analysis showed that the suitable temperature for calcination is 600 °C. At this temperature, the homogenous and crack-free coating could attach to the 316L SS substrate. The crystallite size of composite coatings determined via AFM was lower than 100 nm. Overall, the results obtained from this work indicate that hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nanocomposite coating can be a good candidate for biomedical applications.*

**Keywords:** Nanostructured composite coating, Hydroxyapatite, Forsterite, Bioactive glass.

## ۱- مقدمه

بیوسرامیکهای زیست فعال یکی از پرکاربردترین مواد در پزشکی طی سه دهه اخیر بوده‌اند [۱]. استفاده از این بیوسرامیکها به علت زیست سازگاری، پایداری شیمیایی و چگالی کم گسترش یافته است [۲]. در این میان، توجه بسیاری بر هیدروکسی آپاتیت به علت شباهت شیمیایی و ساختاری با فاز معدنی استخوان و دندان متمرکز شده است [۳]. تاکنون استفاده از هیدروکسی آپاتیت به شکلهای پودر [۴]، پوشش [۵] و کامپوزیت [۶] بررسی شده است. با این وجود، خواص مکانیکی ضعیف هیدروکسی آپاتیت مثل تردی ذاتی و چقرمگی شکست پایین ( $0.6-1 \text{ MPa.m}^{0.5}$ ) محدودیت اصلی در رابطه با استفاده از آن در شرایط بارگذاری است [۷]. تلاشهای بسیاری برای تلفیق هیدروکسی آپاتیت با سایر سرامیکها به منظور تولید سرامیکهایی با خواص مکانیکی و زیست فعالی بهبود یافته، انجام شده است. پوششهای کامپوزیتی موضوع مورد توجه به منظور تلفیق خواص مطلوب پوشش و زیر لایه و غلبه بر محدودیت اصلی هیدروکسی آپاتیت است [۸]. در مطالعات

آزمایشگاهی مشاهده شده است که اضافه کردن شیشه‌های زیست فعال با ترکیب اکسید سیلیسیم-اکسید کلسیم-اکسید فسفر ( $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-SiO}_2$ ) انتخاب مناسبی است [۹]. کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-شیشه زیست فعال توانایی پیوند با هر دو بافت سخت و نرم را بدون ایجاد بافت یا لایه رشته‌ای دارد و فعالیت بیولوژیکی بیشتری را نسبت به هیدروکسی آپاتیت منفرد نشان می‌دهد [۱۰]. با این وجود، همانند هیدروکسی آپاتیت، این شیشه‌ها نمی‌توانند در شرایط بارگذاری استفاده شوند و در نتیجه، خواص مکانیکی این کامپوزیتها نسبت به هیدروکسی آپاتیت منفرد چندان بهبود نمی‌یابد [۷]. از سوی دیگر، انتظار می‌رود که اضافه کردن سایر سرامیکهای با خواص مکانیکی بالاتر مثل فورستريت، خواص مکانیکی پوششهای کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-شیشه زیست فعال را بهبود بخشد. در مقایسه با شیشه زیست فعال و هیدروکسی آپاتیت، سرامیک فورستريت چقرمگی شکست و سختی قابل ملاحظه‌ای را نشان می‌دهد. چقرمگی شکست سرامیک فورستريت برابر است با  $2.4 \text{ MPa.m}^{0.5}$  که بالاتر از مقدار گزارش شده برای

کاشتیه‌های استخوان و سرامیک‌های هیدروکسی‌آپاتیت است [۱۱]. از این گذشته، انتظار می‌رود که افزودن این سرامیکها با اندازه دانه کمتر از ۱۰۰ نانومتر خواص مکانیکی را بهبود بخشد [۱۱]. بنابراین، پیش بینی می‌شود که پوششهای کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی‌آپاتیت- فورستريت- شیشه زیست فعال دارای خواص مکانیکی بالاتر از هیدروکسی‌آپاتیت منفرد و پوششهای کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی‌آپاتیت- شیشه زیست فعال باشد.

از میان روشهای متنوع موجود، استفاده از روش سل- ژل به علت خواص ذاتی مناسب مثل در دسترس بودن، اقتصادی بودن و توانایی تولید پوششهای نازک، گسترش بسیاری یافته است. در این روش، پیش سازها در سطح مولکولی مخلوط شده و دمای مورد استفاده برای تولید محصولات کمتر از سایر روشهاست. همچنین، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی فیلمهای نازک و پودرها می‌تواند به آسانی به وسیله پارامترهای مختلف کنترل شود [۱۲].

هدف از پژوهش حاضر، تولید و ارزیابی پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی‌آپاتیت- فورستريت- شیشه زیست فعال برای کاربردهای پزشکی بود.

## ۲- مواد و روشها

### ۲-۱- تهیه سل به منظور پوشش دهی

به منظور تهیه پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی‌آپاتیت- فورستريت- شیشه زیست فعال، ابتدا پنتا اکسید فسفر (مرک،  $P_2O_5$ ) و کلسیم نیترات چهار آبه (مرک،  $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ) با مقادیر مشخص استوکیومتری به صورت جداگانه در ۴۰ cc اتانول خالص (مرک) به مدت ده دقیقه به کمک همزن مغناطیسی حل شد و پس از آن، به یکدیگر افزوده شد. در ادامه، مقادیر ثابتی از پودر شیشه زیست فعال 45S با ترکیب  $(SiO_2 - 45\% - P_2O_5 - 9\% - CaO - 46\%)$  که براساس روش مستند شده در گروه بیومواد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان [۱۳] تهیه شده بود، در مقادیر مشخصی

از اتانول خالص حل شد و به مدت ۲ ساعت به کمک همزن مغناطیسی با سرعت مشخص ۱۲۰۰ دور بر دقیقه همزده شد. همچنین به منظور بررسی تأثیر افزودنیهای شیمیایی برای حصول پوششهای صاف، بدون عیب و عاری از ترک، پودر اسید اکسالیکی به میزان یک در صد وزنی محلول به سیستم اضافه شد. از آن جایی که ترک و تخلخل به علت تبخیر آب و حلالها در حین فرایند خشک کردن ایجاد می‌شود، لذا اسید اکسالیکی می‌تواند به عنوان عامل جلوگیری کننده از ایجاد ترک در حین فرایند خشک کردن باشد [۱۴]. فورستريت نیز با روشی که قبلاً توسط پژوهشگران گروه بیومواد دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان [۱۵] اجرا و مستند شده بود، تهیه شد. به صورت همزمان، سل هیدروکسی‌آپاتیت با مقادیر متفاوتی از فورستريت حل شده در آن، بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۲۰۰ دور بر دقیقه همزده شد. پس از گذشت مدت زمان دو ساعت، دو محلول سل به یکدیگر افزوده شده و به مدت ۱۵ ساعت مجدداً بر روی همزن مغناطیسی به منظور ایجاد پوششی یکنواخت قرار گرفت. زیر لایه انتخاب شده به منظور پوشش دهی، فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال بود.

### ۲-۲- آماده سازی زیر لایه های فولادی

جدول (۱) ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ ال مورد استفاده را ارائه می‌دهد. فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال (ساخت شرکت اسکولاپ آلمان) در ابعاد  $2 \times 10 \times 20$  میلیمتر به عنوان زیر لایه به کار برده شد.

آماده سازی سطح، نقش بسیار مؤثری را در بهبود خواص پوشش ایجاد شده از جمله چسبندگی پوشش به زیر لایه خواهد داشت. به همین منظور پس از برش صفحات فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال در ابعاد ذکر شده سنباده زنی از ۸۰ تا ۲۴۰۰ و پس از آن پولیش مکانیکی تا حصول سطح صاف و آینه‌ای انجام شد. پس از آن در سه محیط استون، اتانول و آب مقطر هر کدام به مدت ۲۰ دقیقه و به کمک حمام آلتراسونیک عملیات چربی زدایی صورت گرفت، پس از آن نمونه‌ها خشک و آماده پوشش دهی شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ ال

Fe	Si	Cr	Mn	P	Nb	Ni	V	Mo	Cu	C	Ti
پایه	۰٫۷	۱۸٫۷	۲٫۴	۰٫۰۲	۰٫۲	۱۳٫۷	۰٫۱	۱٫۸	۰٫۴	۰٫۰۲	۰٫۰۷

### ۳-۲- پوشش دهی به روش غوطه‌وری

پوشش دهی زیر لایه‌های آماده‌سازی شده فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال، به روش غوطه‌وری و به کمک دستگاه پوشش دهی غوطه‌وری موجود در آزمایشگاه بیومواد، دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان انجام شد. پوشش دهی پس از همزدن محلول به مدت ۱۵ ساعت که درست قبل از نقطه ژلی شدن بود، صورت گرفت. زیر لایه‌های آماده‌سازی شده به درون محلول حاصل با سرعت ۶ میلی‌متر بر دقیقه فرو برده شد و با همین سرعت خارج گردید. سپس، زیر لایه‌های پوشش داده شده به منظور پیرسازی در جهت تکامل فرایندهای پلیمریزاسیون در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. در ادامه، پوشش‌های حاصل در ۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا آب و رادیکال‌های الکلی موجود از درون پوشش خارج شود و سپس در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد تحت نرخ گرمایشی ۱ درجه سانتیگراد بر دقیقه گرمادهی شد و در محیط کوره تا دمای اتاق سرد شد تا چگالی و بلورینگی لازم در پوشش حاصل شده و از ترک خوردن پوشش ضمن سرد شدن آرام جلوگیری به عمل آید. نمونه‌هایی با درصدهای متفاوت از فورستریت با نامگذاری نمونه‌ها براساس تفاوت درصد فورستریت موجود در آنها به صورت F0 (بدون افزودن فورستریت)، F1 (افزودن ده درصد فورستریت)، F2 (افزودن بیست درصد فورستریت)، F3 (افزودن سی درصد فورستریت) تهیه شد. پودر حاصل از ژل خشک شده در یک کوره قابل برنامه‌ریزی (Nobetherm، آلمان) با نرخ پنج درجه سانتیگراد بر دقیقه به‌طور هم‌دما تحت دماهای ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت.

### ۴-۲- ارزیابی و مشخصه‌یابی پوشش کامپوزیت سه‌تایی

#### هیدروکسی‌آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال

به منظور بررسی و شناسایی ساختار فاز و تعیین اندازه دانه پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل، آزمون پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> (Philips X pert MPD system) انجام شد. به این منظور نمونه‌ها درون نگهدارنده دستگاه پراش پرتو ایکس قرار داده شده و سپس طیف پرتو ایکس بر روی آنها تابانده شد. الگوهای پراش با استفاده از لامپ  $Cu_{K\alpha}$  با طول موج  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ، در بازه  $20^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$  و اندازه گام  $0,05^\circ$  و زمان بر گام ۱ ثانیه به‌دست آمد. با مقایسه زاویه و شدت پیکهای پراش الگوی پراش پرتو ایکس با اطلاعات موجود در کارتهای استاندارد، هر یک از فازها و اجزای سازنده آن مشخص و تعیین شد.

میزان بلوری شدن پارامتر بسیار مهمی بوده که به دما وابسته است. این پارامتر تأثیر بسیاری بر خواص پوشش حاصل دارد. برای اندازه‌گیری میزان بلوری شدن فاز هیدروکسی‌آپاتیت از معادله (۱) ارائه شده توسط پانگ و بائو [۱۶] استفاده شد:

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

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

مورفولوژی سطحی نمونه‌ها به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> (Philips XL30) بررسی شد. به این منظور ابتدا پوشش مورد بررسی برای مطالعه با میکروسکوپ الکترونی روبشی، بر روی چسب کربنی قرار داده شده و بر پایه نگهدارنده قرار گرفت. سپس پوشش بسیار نازک طلا به‌وسیله سیستم رسوب فیزیکی بخار بر روی نمونه اعمال شد. ولتاژ مورد استفاده

برای اجرای آزمون‌ها بین ۵ تا ۲۰ کیلو ولت بود. از دستگاه طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس<sup>۳</sup> (Seron, AIS-2001) به منظور تحلیل عنصری نمونه‌های پوشش‌های تهیه شده استفاده شد. از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۴</sup> (CSM-Bruker) به منظور ارزیابی توپوگرافی پوشش کامپوزیتی استفاده شد. تکنیک میکروسکوپ الکترونی عبوری به منظور ارزیابی مورفولوژی و سایز دانه نانوپودر کامپوزیتی تهیه شده استفاده شد (TEM, CM 2000 Philips).

### ۳- نتایج و بحث

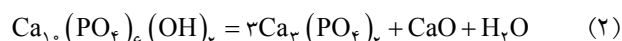
#### ۳-۱- بررسی الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش کامپوزیت سه‌تایی هیدروکسی‌آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی متشکل از هیدروکسی‌آپاتیت به عنوان زمینه با ده درصد از هر کدام از اجزای فورستریت و شیشه زیست فعال را نشان می‌دهد. در شکل (۱) پیکهای مشخصه هر یک از دو جزء هیدروکسی‌آپاتیت و فورستریت مطابق با استاندارد JCPDS<sup>۵</sup> به ترتیب با شماره کارتهای ۰۴۳۲-۰۹ و ۰۱۸۹-۰۳۴، به خوبی قابل مشاهده است [۱۷ و ۱۸].

شکل (۲) مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس پوشش‌های کامپوزیت سه‌تایی هیدروکسی‌آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال با مقادیر مختلف فورستریت را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیت سه‌تایی هیدروکسی‌آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال حضور پیکهای مشخصه فورستریت و هیدروکسی‌آپاتیت را مطابق با استاندارد JCPDS تأیید می‌کند [۱۷ و ۱۸]. مطابق با شکل (۲)، با افزایش مقدار فورستریت شدت پیکهای مربوط به آن، به میزان جزئی افزایش یافته است.

شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیت سه‌تایی هیدروکسی‌آپاتیت - فورستریت - شیشه زیست فعال را در دماهای مختلف عملیات حرارتی نشان می‌دهد. شکل (۳)

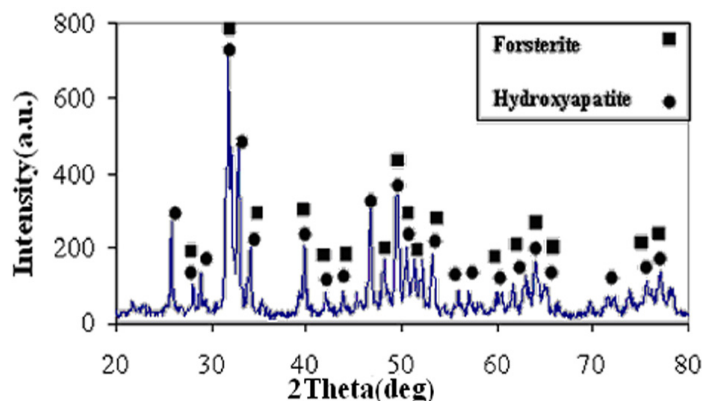
گویای تأثیر دمای تف جوشی بر تشکیل پوشش کامپوزیت سه‌تایی هیدروکسی‌آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال به‌ویژه هیدروکسی‌آپاتیت است. دمای تف جوشی نقش مهمی بر پایداری هیدروکسی‌آپاتیت دارد. مطابق با شکل (۳)، زمانی که دمای تف جوشی از ۶۰۰ درجه سانتیگراد به ۸۰۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد، بسیاری از پیکهای هیدروکسی‌آپاتیت مشخص‌تر شده و همچنین عرض پیکها باریک‌تر می‌شود که نشان‌دهنده افزایش در درجه بلورینگی است. مطابق با شکل (۳)، فازهای کریستالی اضافی (بتا تری کلسیم فسفات (β-TCP) و اکسید کلسیم (CaO) در دمای تف جوشی ۷۰۰ درجه سانتیگراد و بالاتر ظاهر شده است. این مشاهدات دلالت بر آن دارد که هیدروکسی‌آپاتیت می‌تواند به این دو فاز کریستالی تجزیه شود. واکنش تجزیه هیدروکسی‌آپاتیت بر طبق واکنش (۲) است:



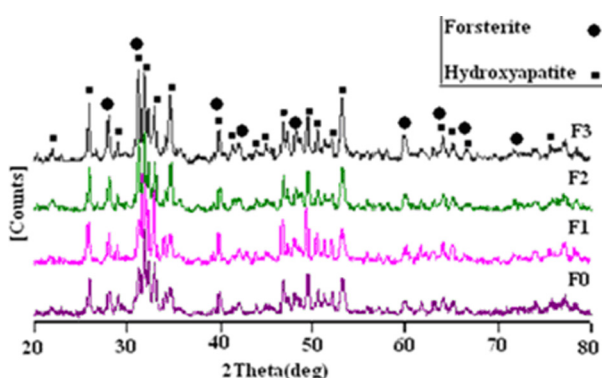
همچنین مطابق با شکل (۳)، همواره با افزایش دمای عملیات حرارتی، شدت خطوط پراش مربوط به فازهای ثانویه (بتا تری کلسیم فسفات (β-TCP) و اکسید کلسیم (CaO) افزایش می‌یابد. علت این امر را می‌توان به افزایش تمایل هیدروکسی‌آپاتیت به تجزیه به دو فاز ثانویه مذکور با افزایش دمای عملیات حرارتی نسبت داد. این نتایج حاکی از آن است که دمای مناسب به منظور عملیات حرارتی پوشش‌های تهیه شده، دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد است [۱۹].

#### ۳-۲- مطالعه مورفولوژی پوشش کامپوزیت نانوساختار سه‌تایی هیدروکسی‌آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی

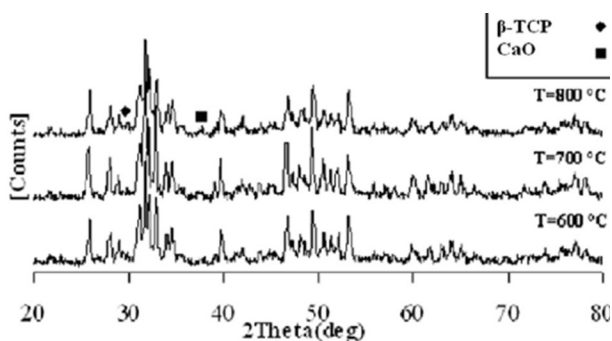
پارامترهای بسیاری مثل اندازه دانه مواد تشکیل‌دهنده پوشش، مدت زمان هم خوردن سل با هدف انجام عملیات پلیمریزاسیون، سرعت غوطه‌وری نمونه به درون سل، مدت زمان نگهداری نمونه در درون سل، دمای عملیات حرارتی، افزودنیها و مدت زمان پیرسازی بر تشکیل یک پوشش همگن و



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش کامپوزیتی نانوساختار متشکل از هیدروکسی آپاتیت-۱۰٪ فورستریت-۱۰٪ شیشه زیست فعال



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس پوششهای کامپوزیتی نانوساختار با درصدهای مختلف فورستریت. (F0: پوشش بدون فورستریت، F1: ۱۰٪ فورستریت، F2: ۲۰٪ فورستریت، F3: ۳۰٪ فورستریت)

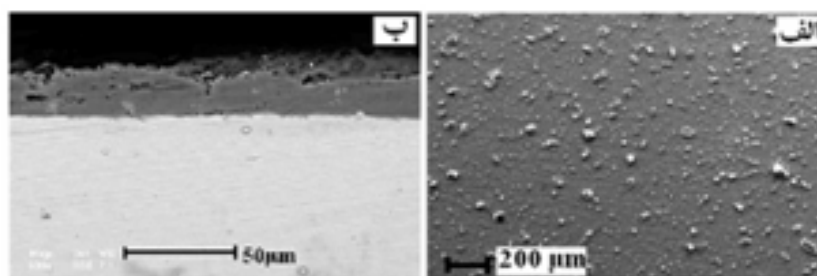


شکل ۳- تأثیر دمای عملیات حرارتی مختلف بر پوشش کامپوزیت نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال

اکسالیگ به عنوان عامل جلوگیری کننده از ایجاد ترک به آن افزوده شد.

شکل (۴-الف)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش کامپوزیت نانوساختار سه تایی هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال با شرایط افزودن اسید

یکنواخت مؤثر است [۱۴ و ۲۰-۲۴]. نگهداری در درون سل، می تواند در دمای محیط و یا در دماهای بالاتر از دمای محیط به مدت زمان کمتر باشد تا عملیات پلیمریزاسیون به صورت کامل انجام گرفته و ویسکوزیته لازم در سل ایجاد شود [۲۵]. به منظور ایجاد پوششی یکنواخت و عاری از ترک، از اسید



شکل ۴- مورفولوژی الف- پوشش بهینه کامپوزیت نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال،  
ب- سطح مقطع پوشش و زیرلایه

هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال بر زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال در شکل (۵) نشان داده شده است. پیکهای کرم، آهن و نیکل متعلق به فولاد زنگ نزن ۳۱۶ ال به عنوان زیرلایه است. وجود پیکهای کلسیم (Ca)، فسفر (P)، سیلیسیم (Si) و منیزیم (Mg) دلالت بر وجود عناصر اصلی تشکیل دهنده پوشش تهیه شده است. همچنین در شکل (۶)، نقشه EDX مربوط به پوشش کامپوزیتی تهیه شده نشان داده شده است. همان گونه که در این تصاویر دیده می شود، توزیع یکسانی از عناصر تشکیل دهنده ماده قابل مشاهده است. از طرف دیگر، الگوی پراش پرتوی ایکس پوشش کامپوزیت سه تایی هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال حضور عناصر تشکیل دهنده هر سه فاز را تأیید کرده است. دو علت ذکر شده به همراه اطلاعات موجود در زمینه تشکیل پیوند با استخوان توسط هر سه ماده ذکر شده ناشی از زیست فعالی مناسب آنها [۴ و ۱۱ و ۱۵] دلیلی بر کامپوزیت بودن ترکیب حاضر می باشد.

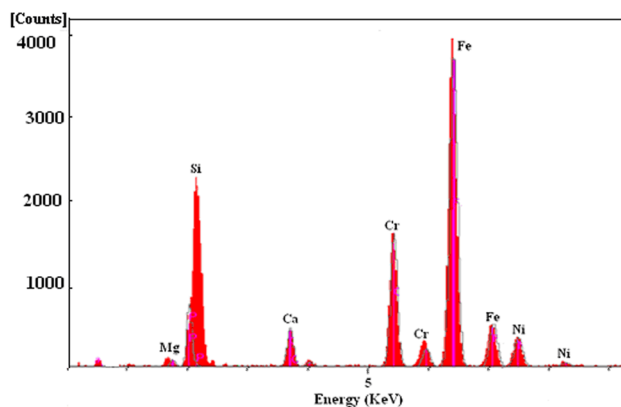
### ۴-۳- تحلیل TEM

شکل (۷) میکروگراف TEM نانوپودر کامپوزیت سه تایی هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال تراشیده شده از سطح پوششهای تهیه شده و در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شده را نشان می دهد. همان گونه که در تصاویر مشاهده می شود، اندازه ذرات نانوپودر به دست

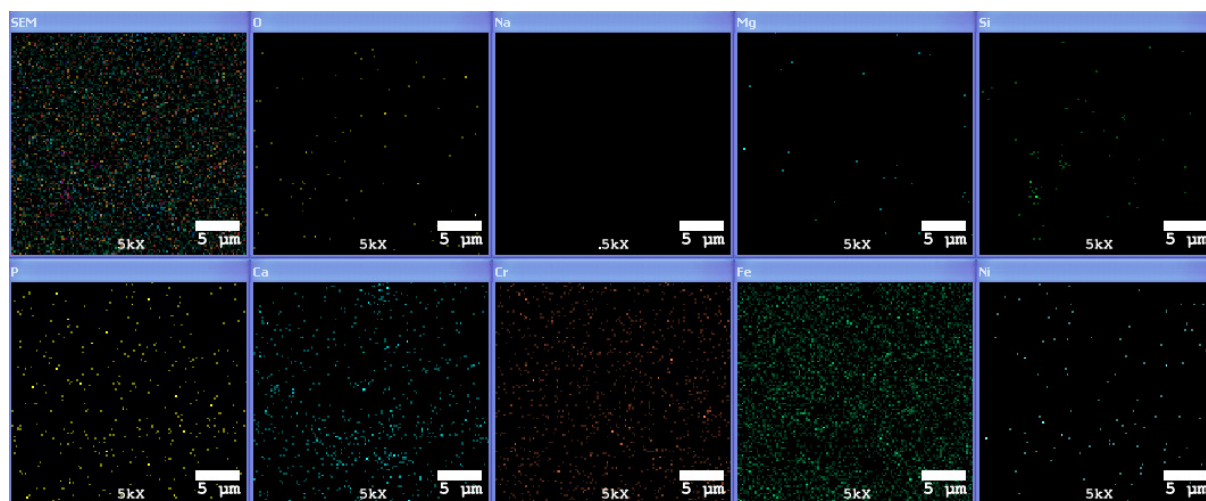
اکسالیگ، گذشت مدت زمان لازم برای ایجاد سوسپانسیون یکنواخت، گذشت مدت زمان ۲۴ ساعت به منظور پیرسازی را نشان می دهد. مطابق با شکل، پوششهای هموزن، یکنواخت و عاری از ترک بدون هرگونه عیب قابل مشاهده به دست آمد. چنین پوششی توانمندی ایجاد سد مکانیکی بر روی زیر لایه فلزی را دارد و می تواند رفتار خوردگی زیر لایه را بهبود بخشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش و زیرلایه از پوششهای بهینه تهیه شده در شکل (۴- ب) نشان داده شده است. شکل (۴- ب) نشان می دهد که پوشش بهینه کامپوزیت نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال تقریباً یکنواخت بوده و پیوستگی مناسبی با زیرلایه دارند. حفره و تخلخل محسوسی نیز در فصل مشترک پوشش و زیرلایه دیده نمی شود. پوششهای تهیه شده یکنواختی سطحی و پیوستگی مناسبی در فصل مشترک را نشان می دهد. علت این امر را می توان به تأثیر تقویت کننده های افزوده شده در کاهش تخلخل نسبت داد. ضخامت پوششهای تهیه شده در بازه ۲۵ تا ۳۰ میکرومتر بود.

### ۳-۳- تحلیل عنصری پوشش کامپوزیت سه تایی

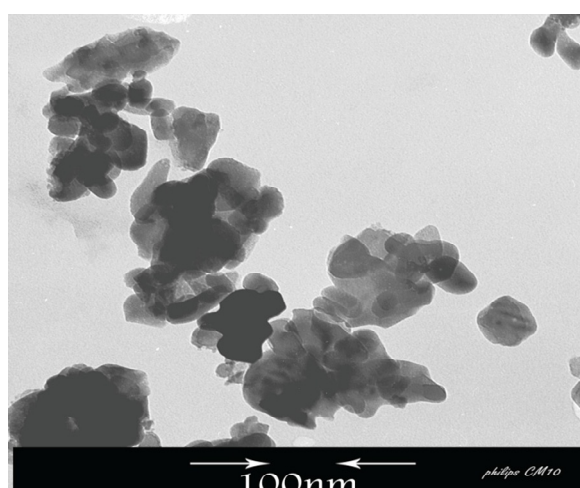
هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال به کمک طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) نتایج تحلیل عنصری به کمک طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس پوشش کامپوزیت نانوساختار سه تایی



شکل ۵- نتایج تحلیل عنصری پوشش کامپوزیت نانو ساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال به کمک طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس

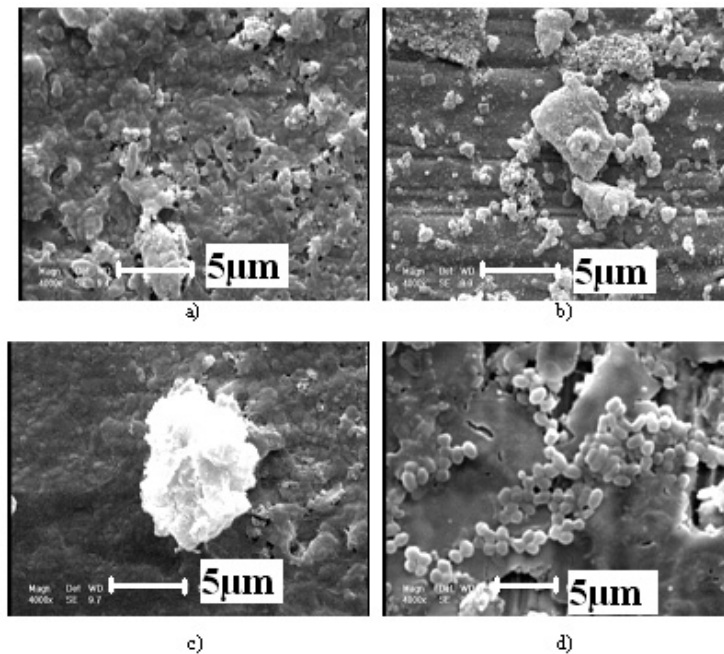


شکل ۶- نقشه طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس پوشش کامپوزیت نانو ساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوپودر کامپوزیت سه تایی هیدروکسی آپاتیت-فورستریت- شیشه زیست فعال تف جوشی شده در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد





شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوششهای با درصدهای مختلف فورستریت (F0, a), (F1, b), (F2, c), (F3, d) پس از فرارگیری در محلول شبیه سازی شده بدن به مدت ۲۸ روز

شبیه سازی شده بدن تحت شرایط فیزیولوژیکی pH 7.4 در دمای  $37.4 \pm 0.1$  برای یک فاصله زمانی یک تا چهار هفته برای ارزیابی خارج بدن است. شکل (۸) بخشهای (A-D) نشان می دهند لایه آپاتیت تشکیل شده بر پوششهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف فورستریت پس از غوطه وری در محلول شبیه سازی شده بدن به مدت ۲۸ روز را نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود، رشد لایه آپاتیت برای پوششهای نانوکامپوزیتی با مقادیر مختلف فورستریت متمایز از یکدیگر است. قابل مشاهده است که لایه سطحی با افزایش در مقدار فورستریت ضخیم تر می شود.

### ۳-۶- ارزیابی به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی

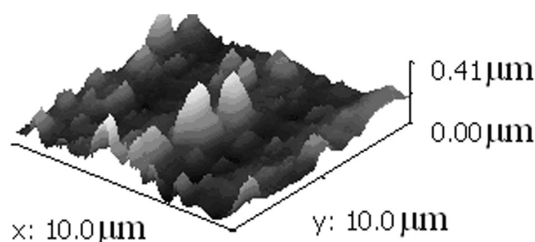
شکل (۹) توپوگرافی سه بعدی معمول میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال را نشان می دهد. تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی نشان می دهد که سطح پوشش زبر است. اندازه کریستالهای تعیین شده

آمده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.

### ۳-۵- ارزیابی زیست فعالی داخل بدن پوششهای کامپوزیتی تهیه شده

به منظور ارزیابی تأثیر گنجاندن فورستریت بر زیست فعالی نمونه ها، پوششهای تهیه شده در مایع شبیه سازی شده بدن (SBF) فرو برده شد. تغییرات بر سطح پوششهای تهیه شده در فاصله های زمانی از پیش تعیین شده در تماس با (SBF) به وسیله فرو بردن پوششهای نانوکامپوزیتی تهیه شده در محلول شبیه سازی شده بدن انجام شد. تغییرات مورفولوژی سطح پوششهای تهیه شده پس از غوطه وری در فاصله زمانهای از پیش تعیین شده تحلیل شده است. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به منظور مطالعه تغییرات مورفولوژی که در سطح پوشش پس از غوطه وری در SBF استفاده شد.

پوششهای نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال با مقادیر مختلف فورستریت در مایع



شکل ۹- توپوگرافی سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از پوشش کامپوزیتی نانوساختار تهیه شده

است. در این دما، پوششهای تهیه شده هموزن، یکنواخت و عاری از ترک با اندازه کریستالهای تشکیل دهنده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. نتایج حاصل نشانگر آن است که پوششهای کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال می تواند کاندیدای مناسبی برای استفاده بر روی کاشتنیهای پزشکی باشد.

به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود.

## ۵- نتیجه گیری

پوشش کامپوزیتی نانوساختار هیدروکسی آپاتیت- فورستریت- شیشه زیست فعال به روش سل- ژل و شیوه پوشش دهی غوطه وری تهیه شد. دمای بهینه به منظور عملیات حرارتی پوششهای نانوساختار تهیه شده ۶۰۰ درجه سانتیگراد

## واژه نامه

- |                                 |                            |                              |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 1. X-ray diffraction            | 3. energy disperse X-ray   | 5. joint committee on powder |
| 2. scanning electron microscopy | 4. atomic force microscopy | diffraction standards        |

## مراجع

- Czka, M., Cholewa, K., and Czka-Osyczka, A., "Gel-Derived Powders of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> System as a Starting Material to Production of Bioactive Ceramics," *J. Alloys Compd.*, Vol. 248, pp. 42-51, 1997.
- Ohgushi, H., Goldberg, V.M., and Caplan, A.I., "Heterotopic Osteogenesis in Porous Ceramics Induced by Marrow Cells," *J. Orthop Res.*, Vol. 7, pp. 568-578, 1989.
- Albee, F.H., and Morrison, H.F., "Studies in Bone Growth: Triple Calcium Phosphate as a Stimulus to Osteogenesis," *Ann. Surg.*, Vol. 71, pp. 32, 1920.
- Fathi, M.H., and Hanifi, A., "Evaluation and Characterization of Nanostructure Hydroxyapatite Powder Prepared by Simple Sol-Gel Method," *Mater. Lett.* Vol. 61, pp. 3978-3983, 2007.
- Sung, Y., Lee, J., and Yang, J., "Crystallization and Sintering Characteristics of Chemically Precipitated hydroxyapatite Nanopowder," *J. Cryst. Growth.* Vol. 262, pp. 467, 2004.
- Balamurugan, A., Ballosier, G., Kannan, S., and Rajeswari, S., "Elaboration of Sol-Gel Derived Apatite Films on Surgical Grade Stainless Steel for Biomedical Applications," *Mater. Lett.* Vol. 60, pp. 2288-2293, 2006.
- Suchanek, W., and Yoshimura, M., "Processing and Properties of Hydroxyapatite-Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement," *J. Mater. Res.*, Vol. 13, pp. 94-117, 1998.
- Ong, J.L., and Chan, D.C.N., "Hydroxyapatite and their Use as Coatings in Dental Implants: a Review," *Annu. Rev. Biomed. Eng. A.*, Vol. 28, pp. 667, 2000.
- Izquierdo-Barba, I., Salinas, A.J., and Vallet-Reg, M., "Effect of the Continuous Solution Exchange on the In Vitro Reactivity of a CaO-SiO<sub>2</sub> Sol-Gel Glass," *J. Biomed. Mater. Res.* Vol. 51, pp. 191-199, 2000.
- Daniel, C., Clupper, J.J., Mecholsky, D.C., and Greenspan, D., "Bioactivity of Tape Cast and Sintered Bioactive Glass Ceramic in Simulated Body Fluid," *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 2599-2606, 2002.
- Fathi, M.H., and Kharaziha, M., "The Effect of

- Fluorine Ion on Fabrication of Nanostructure Forsterite during Mechanochemical Synthesis," *J. Alloys Compd.*, Vol. 472, pp. 540-545, 2009.
12. Liu, M., Troczynski, T., and Tseng, W.J., "Water-Based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite: Process Development," *Biomaterials*, Vol. 22, pp.1721-1730, 2001.
  13. Fathi, M.H., and Doost mohammadi, A., "Preparation and Characterization of Sol-Gel Bioactive Glass Coating for Improvement of Biocompatibility of Human Body Implant," *Mater. Sci. Eng. A.*, Vol. 474, pp. 128-133, 2008.
  ۱۴. قاسمی، ع، "تشکیل پوشش سیلیکا به روش سل- ژل بر روی زیر لایه نیکل،" ۱۳۸۱.
  15. Kharaziha, M., and Fathi, M.H., "Synthesis and Characterization of Bioactive Forsterite Nanopowder," *Ceram. Int.* Vol. 35, pp. 2449-2454, 2009.
  16. Pang, Y.X., Bao, X., "Influence of Temperature, Ripening Time and Calcination on the Morphology and Crystallinity of Hydroxyapatite Nanoparticles," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 1697-1704, 2003.
  17. JCPDS Card No. 34-0189, 1984.
  18. JCPDS Card No. 9-432, 1994.
  ۱۹. فتحی، م.ح. و حنیفی، آ، *نانوبیوسرامیکها*، انتشارات ارکان
  20. Hsieh, M.F., Perng, L.H. and Chin, T.S., "Hydroxyapatite Coating on Ti6Al4V Alloy Using a Sol-Gel Derived Precursor," *Mater.Chem.Phys.*, Vol. 74, pp. 245-250, 2002.
  21. Liu, D.M., Yang, Q., and Troczynski, T., "Sol-Gel Hydroxyapatite Coatings on Stainless Steel Substrates," *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 691-698, 2002.
  22. Gross, K.A., Chai, C.S., Kannangara, G.S.K., and Ben-Nissan, B., "Thin Hydroxyapatite coatings via Sol-Gel Synthesis", *J. Mater Sci: Mater Med*, Vol.9, pp. 839-843, 1998.
  23. Kim, H.W., Koh, Y.H, Li, L.H., Lee, S., and Kim, H.E., "Hydroxyapatite Coating on Titanium Substrate with Titania Buffer Layer Processed by Sol-Gel Method," *Biomaterials*, Vol. 25, pp. 2533-2538, 2004.
  24. Lopatin, C.M., Pizziconi, V., Alford, T.L., and Laursen, T., "Hydroxyapatite Powders and Thin Films Prepared by a Sol-Gel Technique," *Thin Film Solids*, Vol.326, pp. 227-232, 1998.
  25. Seok Kim, II., and Kumta, P.N., "Sol-Gel Synthesis and Characterization of Nanostructured Hydroxyapatite Powder," *Mater. Sci. Eng., B*, Vol.111, pp. 232-236, 2004.