فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۷، شماره‌ی ۲، تابستان ۱۳۹۷

تعیین دمای بهینه عملیات حرارتی جهت دستیابی به پوشش نانوساختار هیدروکسی آپاتیت

رضوان آذری، علیرضا خاوندی*، حمیدرضا رضایی

دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مواد و متالورژی

khavandi@iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۸ مهر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۱ آبان ۱۳۹۷

کلید واژه:

پوشش، هیدروکسی آپاتیت (HA)، نانوساختار، سل- ژل، عملیات حرارتی.

چکیده:

پوشش هیدروکسی آپاتیت (HA) با اندازه ذرات نانومتری از طریق افزایش القا و هدایت استخوان‌سازی در اطراف کاشتنی‌های استخوانی، زمان تثبیت آن‌ها را در بافت میزبان کاهش می‌دهد. در این پژوهش با استفاده از روش سل – ژل اقدام به ایجاد پوشش HA بر سطح آلیاژ Ti-6Al-4V گردید. با انجام آزمون‌های FTIR، XRD و STA بر روی پودر حاصل، سیکل عملیات حرارتی مناسب جهت دستیابی به پوشش HA نانوبلوری با خلوص و پایداری بالا تعیین گردید. تصاویر SEM و AFM نشان دادند که پوشش به‌دست آمده دارای مورفولوژی گل کلمی با ابعاد نانومتری می‌باشد. آزمون XRF نشان داد، سیکل عملیات حرارتی انتخابی باعث دستیابی به HA با خلوص بالا و نسبت مولی Ca/P نزدیک به مقدار استوکیومتریک ۱/۶۷ گردید.

۱- مقدمه

هیدروکسی آپاتیت (HA) با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$، ماده‌ای کلسیم فسفاتی است که ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری آن بیشترین شباهت را به جزء معدنی استخوان و دندان دارد. بر مبنای مطالعاتی گسترده با پیشینه‌ای قابل توجه، به‌دلیل داشتن خواصی نظیر زیست‌فعالی و هدایت استخوانی، HA گزینه بسیار مناسبی برای بازسازی و جایگزینی استخوان در درمان‌های ارتوپدی و دندانی است. به‌منظور برطرف کردن نیازمندی‌های بالینی مختلف، از HA به شکل‌های مختلفی هم‌چون ذرات (توپر، توخالی و متخلخل)، قطعات یکپارچه و پوشش‌ها استفاده شده‌است. به‌دلیل محدودیت‌های موجود در خواص مکانیکی، امکان استفاده مستقیم از HA در ساخت کاشتنی‌های تحت بارگذاری وجود ندارد. برای حل این مشکل کاشتنی‌های فلزی را با HA پوشش می‌دهند. به این ترتیب زیست‌فعالی HA و خواص مکانیکی خوب زیرلایه فلزی باهم ترکیب می‌شود[۱, ۲].

استفاده از HA سنتزی به‌صورت پوشش در گرو بهینه‌سازی خواص زیستی، ساختاری و مکانیکی آن بر مبنای

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]

دستورالعمل‌ها و استانداردهای تعریف‌شده می‌باشد. برخی الزامات تعیین‌شده برای پوشش HA توسط FDA[1] و ISO[2] در جدول ۱ آمده‌است [۳].

جدول ۱- الزامات پوشش HA [۳]

پارامتر	مقدار
ضخامت	غیرمشخص
نسبت Ca/P	۱/۶۷-۱/۷۶
خلوص فازی	حداقل ۹۵٪
بلورینگی	حداقل ۶۲٪
استحکام کششی	۵۰/۸ MPa <
استحکام برشی	۲۲ MPa <
چگالی	۲/۹۸ g/cm^3
فلزات سنگین	۵۰ppm >

سیکل عملیات حرارتی انتخابی برای پوشش، ابزاری قدرتمند جهت بهینه‌سازی خواص مختلف پوشش محسوب می‌گردد. زیرا مستقیماً بر ریزساختار و ترکیب فازی پوشش اثر می‌گذارد، که این موارد به نوبه خود اثرگذاری مستقیم بر عملکرد پوشش تحت شرایط فیزیولوژیک خواهند داشت[۴]. گیو[3][۵]، تیکالچک[4][۶]، ویجایلاکشمی[5][۷] و پوینرن[6][۸] از جمله محققانی هستند که اثرگذاری مستقیم دمای کلسیناسیون را بر درصد بلورینگی، خلوص فازی، اندازه و شکل ذرات HA نشان داده‌اند.

فرآیند تولید پوشش به‌نحو چشمگیری بر خواص پوشش اثرگذار است. زیرا ریزساختار در خواص ماده انعکاس خواهد یافت. روش سل- ژل یکی از مناسب‌ترین روش‌ها جهت تولید لایه‌های نازک و پوشش‌ها است. دیگر روش‌های پوشش‌دهی اغلب نیازمند دمای نسبتاً بالایی هستند، که باعث شکل‌گیری پوشش‌هایی ضخیم با یکپارچگی ساختاری کم می‌شوند. دمای پایین سنتز در این روش برای زیرلایه فلزی نیز مزایایی خواهد داشت و از تخریب مکانیکی و تغییر فازی زیرلایه اجتناب خواهد شد. در مقایسه با دیگر فرآیندهای مرسوم پوشش‌دهی هم‌چون تبخیر یا پاشش، روش سل- ژل نیازمند تجهیزاتی به مراتب کمتر بوده و اساساً کم هزینه‌تر می‌باشد. با این وجود، مهم‌ترین مزیت روش سل- ژل در مقایسه با سایر روش‌های پوشش‌دهی قابلیت این روش در کنترل دقیق ریزساختار لایه نازک رسوب داده‌شده است[۴, ۹].

برخلاف سایر روش‌های رسوب‌دهی که عموماً پوشش‌هایی با مشخصه‌های میکرومتری تولید می‌نمایند، با روش سل- ژل می‌توان به پوشش‌هایی با مشخصه‌های نانومتری دست یافت. گروه‌های تحقیقاتی متعدد ثابت نموده‌اند در کاربردهای زیستی ویژگی‌های سطحی نانومتری مطلوب‌تر هستند. برهم‌کنش‌های نانوبعدی برای سلول‌ها در سازمان‌دهی ماتریس خارج سلولی، تشخیص مولکول‌های زیستی و غیره از اهمیت فراوانی برخوردار است. بنابراین مهندسی سطوح با ویژگی‌های نانوبعدی راه‌کاری مؤثر در جهت افزایش القا و هدایت استخوان‌سازی و در نتیجه تسریع تثبیت بیولوژیکی کاشتنی پوشش‌داده شده با HA می‌باشد[۱۰, ۱۱].

هدف از انجام این پروژه تعیین سیکل عملیات حرارتی مناسب، و دستیابی به پوشش HA با خواص ساختاری بهینه می‌باشد. از آزمون‌های XRD، FTIR و STA جهت تعیین سیکل

[1] Food and drug administration
[2] International standard organization
[3] Guo
[4] Tkalcec
[5] Vijayalakshmi
[6] Poinern

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]

عملیات حرارتی مناسب استفاده‌گردید. به‌منظور اطمینان از دست‌یابی به اهداف پروژه، تصاویر SEM و AFM و آزمون XRF از پوشش HA عملیات حرارتی شده در سیکل انتخابی تهیه گردید. زیرلایه TiO_2/Ti-6Al-4V بود که پوشش HA به‌روش سل – ژل چرخشی برروی سطح آن نشانده‌شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

جهت تهیه سل HA، کلسیم نیترات تتراهیدرات با فرمول $Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ و دی آمونیوم هیدروژن فسفات با فرمول $(NH_4)_2HPO_4$ به‌عنوان پیش‌ماده‌های کلسیمی و فسفاتی از شرکت مرک[1] تهیه‌شد. به‌ترتیب، با حل‌کردن ۰/۱۵۲ و ۰/۰۹۱ مول از هر یک از نمک‌های نیتراتی و فسفاتی در ml ۵۰ آب دو بار تقطیر، محلول‌های نیتراتی و فسفاتی در ظروف مجزا تهیه‌شدند. مقدار مولی هریک از اجزا به‌نحوی انتخاب‌شد که نسبت Ca/P= ۱/۶۷ حفظ گردد. سپس طی عملیات تیتراسیون با سرعت بسیار کم، محلول نیتراتی به محلول فسفاتی در حال هم‌خوردن برروی همزن مغناطیسی افزوده‌شد. در طول عملیات دمای همزن برروی ۴۰°C ثابت نگه‌داشته شد. ضمن این‌که pH محلول توسط آمونیاک دائماً بالای ۹ نگه‌داشته شد. استفاده از آمونیاک با هدف پیشبرد سریع‌تر فرآیند پلیمریزاسیون و کوتاه نمودن زمان پیرسازی سل صورت‌گرفت. از طرفی در مقالات گزارش شده[۱۲, ۱۳] که حضور عوامل اکسیدکننده‌ای نظیر آنیون‌های نیتراتی در ترکیب سل به تسهیل تجزیه مواد آلی کمک خواهد کرد. در نتیجه می‌توان پوشش را در دماهای پائین‌تر عملیات حرارتی نمود. در انتهای فرآیند تیتراسیون ml ۰/۶ آمونیوم پلی آکریلات به‌عنوان عامل پراکنده‌ساز به محلول اضافه‌شد. در ادامه محلول به‌مدت ۱ ساعت در همان دما هم‌زده شد. سپس به‌مدت ۲۴ ساعت در حالت ایستا و در دمای محیط پیرسازی شد.

مقداری از سل جهت پوشش‌دهی کنار گذاشته‌شد و مابقی برای تهیه پودر HA از کاغذ صافی عبور داده‌شد. مقداری از پودر به سه قسمت تقسیم‌شده و در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ °C در کوره الکتریکی و تحت اتمسفر هوا حرارت داده‌شد. آزمون‌های طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR, SHIMADZU, 8400S, Japan) در محدوده عدد موج $4000-400cm^{-1}$ و پراش اشعه ایکس (XRD, BOUREVESTNIK, DRON-8, Russia) برروی هریک از نمونه‌های پودری صورت گرفت. اشعه ایکس توسط لامپ Cu-Kα با طول موج ۱/۵۴۰۶ Å تولید شد. اندازه بلورک‌ها از طریق رابطه شرر[2] محاسبه گردید:

$$L_C = k\lambda/\beta\cos\theta \qquad (۱$$

در این رابطه K، ضریب شکل می‌باشد و مقدار آن ۰/۹ است. λ، طول موج پرتو X بر حسب نانومتر است. β، پهنای کامل در نیمه ارتفاع پیک تیز (FWHM)[3] بر حسب رادیان و θ زاویه تفرق است.

آنالیز حرارتی هم‌زمان (STA, BAHR, STA 504, USA) به‌منظور بررسی رفتار حرارتی و پایداری دمایی پودر HA بر روی پودر به‌دست آمده از سل HA صورت گرفت. این آزمون در بازه دمایی ۱۲۰۰ °C– ۲۵، با نرخ ۱۰°C/min و در اتمسفر هوا انجام شد.

با توجه به نتایج آزمون‌های XRD، FTIR و STA و با در

[1] Merck

[2] Scherrer equation
[3] Full Width at Half Maximum

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]

نظر گرفتن سایر الزامات مربوط به زیرلایه و پوشش، سیکل عملیات حرارتی بهینه برای پوشش HA تعیین‌شد.

زیرلایه‌ها ورق‌هایی با ابعاد mm ۱×۱۰×۱۰ از جنس آلیاژ Ti-6Al-4V (TIMET, USA) بودند که از قبل لایه‌ای از TiO_2 بر سطح آن شکل گرفته‌بود. زیرلایه‌ها با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی چرخشی (VMC409, I.R.Iran Nano Tajhiz Pasargad,) با سرعت چرخش rpm ۲۰۰۰ و زمان پوشش‌دهی ۳۰ ثانیه با سل HA پوشش‌داده شدند. مورفولوژی و ریزساختار سطح پوشش پس از عملیات حرارتی در سیکل انتخابی بهینه، به‌وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDS, TESCAN, Czech Republic) مورد بررسی قرار گرفت. توپوگرافی و زبری سطح پوشش به‌وسیله تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, Bruker Hysitron Tribo Scope, USA) مورد بررسی قرار گرفت.

بخشی از پودر HA عملیات حرارتی‌شده در سیکل بهینه انتخابی، تحت آزمون طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF, NetherlandsPhilips) قرار گرفت، آنالیز عنصری آن به‌صورت کمی بررسی گردید و نسبت مولی Ca/P آن به‌طور دقیق محاسبه‌شده و با مقدار استوکیومتریک ۱/۶۷ مقایسه گردید.

۳- نتایج و بحث

الگوی XRD پودرهای سل HA که در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ °C به‌مدت ۱۵ دقیقه در اتمسفر هوا عملیات حرارتی شده‌اند، در شکل ۱ مشاهده می‌گردد. در دمای ۲۰۰ °C پیک‌های شناسایی شده کاملاً منطبق بر فاز HA نبوده و پیک‌های مربوط به آمونیوم نیترات (NH_4NO_3) و کلسیم دی‌فسفات ($Ca_2P_2O_7$) نیز شناسایی شده‌اند. آمونیوم نیترات محصول جانبی برهم‌کنش مواد اولیه سازنده سل می‌باشد، که در دماهای بالاتر امکان تجزیه و خروج آن از پوشش فراهم می‌شود. کلسیم دی‌فسفات که بر اثر واکنش تراکم یون فسفات در حضور یون کلسیم ایجاد می‌شود، در دماهای بالاتر قابلیت تبلور و تبدیل شدن به HA را پیدا می‌کند. بنابراین HA در این دما دارای خلوص کافی نمی‌باشد. واکنش آن‌ها در زیر آمده‌است:

I) $10\ Ca(NO_3)_2 + 6\ (NH_4)_2HPO_4 + 8\ NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20\ NH_4NO_3 + 6\ H_2O$

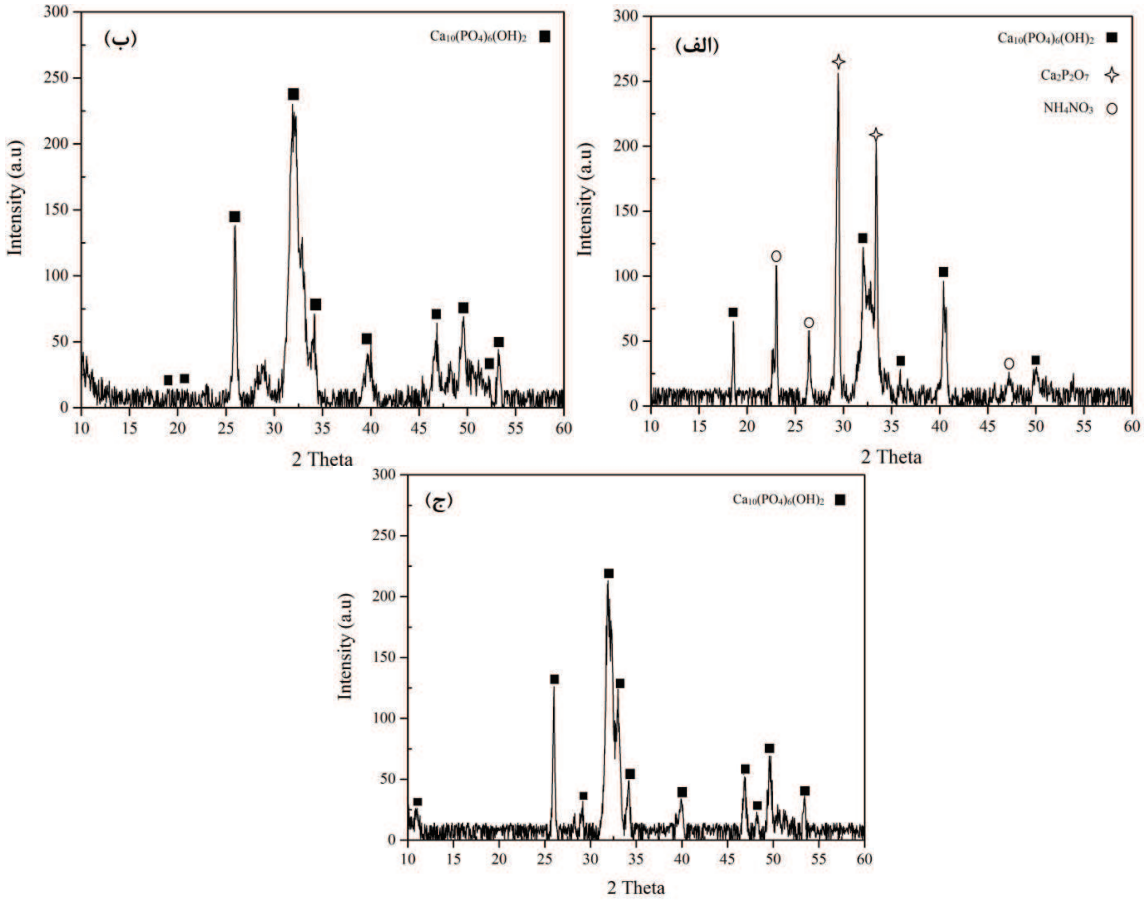
II) $2\ Ca^{2+} + 2\ HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_2P_2O_7 + H_2O$

در دماهای ۴۰۰ و ۶۰۰ °C تمامی پیک‌های شناسایی شده منطبق بر فاز HA هستند. در این دماها پیک‌های منطبق بر زوایای °۲۵/۹، °۳۲ و °۳۴ که پیک‌های شاخصی در شناسایی HA محسوب می‌شوند، با شدت بالایی شناسایی شده‌اند.

شناسایی پیک‌ها با به‌کارگیری اطلاعات کارت استاندارد شماره ۱۲۳۴-۹۰۰-۹۶ و استفاده از نرم افزار Xpert HighScore Plus Ver.3 صورت پذیرفت. اندازه بلورک‌ها در دماهای مختلف با به‌کارگیری اطلاعات پیک‌های شناسایی شده فاز HA در رابطه شرر محاسبه شده و در جدول ۲ ارائه گردیده‌است. با مقایسه اندازه بلورک‌ها در دماهای مختلف مشاهده می‌گردد، رویه کلی به این صورت است که با افزایش دما اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. افزایش دما با تسریع واکنش‌های نفوذی موجب افزایش اندازه بلورک‌ها می‌شود. با این‌حال اندازه بلورک‌ها در تمامی دماها در مقیاس نانو قرار دارد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]



شکل ۱- الگوهای XRD پودر سل HA عملیات حرارتی‌شده در (الف) ۲۰۰ ºC (ب) ۴۰۰ ºC و (ج) ۶۰۰ ºC

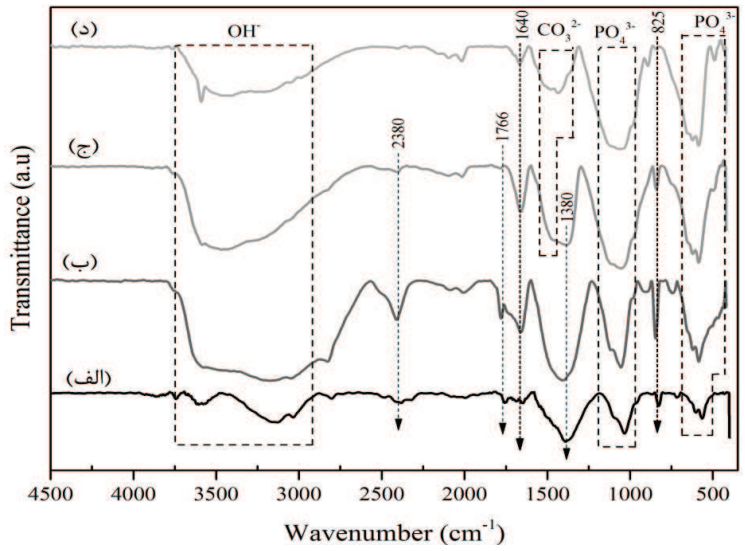
جدول ۲- مقادیر پارامتر FWHM و اندازه بلورک‌ها محاسبه شده برای پیک‌های شناسایی شده HA در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ ºC

600 ºC		400 ºC		200 ºC			
Crystallite size (nm)	FWHM (deg)	Crystallite size (nm)	FWHM (deg)	Crystallite size (nm)	FWHM (deg)	2θ(deg)	(hkl)
19.23	0.4723	-	-	-	-	10.8	(010)
-	-	48.85	0.1968	40.68	0.2322	18.8	(110)
-	-	15.57	0.5904	-	-	22.8	(111)
49.38	0.1968	31.89	0.2952	-	-	25.9	(002)
30	0.3149	-	-	-	-	29	(120)
30.20	0.3149	11.87	0.7872	27.21	0.3483	32.2	(112)
24.04	0.3936	-	-	-	-	33	(030)
30.37	0.3149	32.49	0.2952	-	-	34	(202)
-	-	-	-	27.48	0.3483	35.5	(031)
24.52	0.3936	9.7	0.9840	-	-	39.8	(310)
-	-	-	-	20.75	0.4644	40.5	(221)
20.85	0.4723	12.43	0.7872	-	-	46.7	(222)
31.82	0.3149	-	-	-	-	48.2	(312)
25.40	0.3936	25.40	0.3936	21.48	0.4644	49.5	(123)
69.78	0.1574	25.8	0.3936	-	-	53.3	(004)
-	-	34.90	0.2952	-	-	54.4	(104)

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]

طیف‌های FTIR پودر سل HA قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ °C در شکل ۲ آورده شده است. به‌طور کلی تشخیص شکل‌گیری HA از روی طیف FTIR با مشاهده پیک‌های جذب یون فسفات (PO_4^{3-}) و هیدروکسید (OH^-) امکان‌پذیر است[۵]. پیک‌های مربوط به حالت‌های کششی و خمشی نامتقارن یون PO_4^{3-} در تمام طیف‌ها و به‌ترتیب در محدوده عدد موج‌های cm^{-1} ۱۱۹۰-۹۷۶ و cm^{-1} ۶۶۰-۵۲۰ دیده می‌شوند. با افزایش دما شدت عبور و پهنای آن‌ها بیشتر می‌شود. این نتیجه به معنای حضور HA در محصول اولیه و افزایش درصد HA با افزایش دمای عملیات حرارتی می‌باشد. با شروع حرارت‌دهی و از دمای ۲۰۰ °C به بعد پیک‌های متناظر با حالت کششی متقارن یون PO_4^{3-} در محدوده cm^{-1} ۴۷۵-۴۴۰ نیز به پیک‌های مشخصه یون PO_4^{3-} افزوده‌شده و با افزایش دما شدت آن‌ها افزایش می‌یابد[۵, ۱۴].



شکل ۲- طیف‌های FTIR پودر سل HA

(الف) قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای (ب) ۲۰۰ °C (ج) ۴۰۰ °C و (د) ۶۰۰ °C

پیک‌های پهن محدوده cm^{-1} ۳۷۵۰-۲۸۵۰ و پیک مشاهده‌شده در حوالی cm^{-1} ۱۶۴۰ مربوط به رطوبت جذب شده هستند. شدت این پیک‌ها با آغاز حرارتی‌دهی افزایش و در ادامه با افزایش دما کاهش می‌یابد. افزایش اولیه را می‌توان به تکمیل شدن واکنش‌ها بر اثر حرارت‌دهی و تولید رطوبت (رجوع کنید به واکنش‌های I و II) نسبت‌داد. HA این خاصیت را دارد که رطوبت را جذب نموده و در حفرات خود به دام می‌اندازد. در حالی‌که در ادامه و با افزایش دمای عملیات حرارتی این رطوبت به تدریج حذف شده و از سوی دیگر با تکمیل شدن واکنش‌ها مجدداً رطوبتی وارد سیستم نمی‌شود[۴-۶, ۸, ۱۵, ۱۶].

پیک‌های مربوط به یون NO_3^- در عدد موج‌های cm^{-1} ۲۳۸۰، cm^{-1} ۱۷۶۶، cm^{-1} ۱۳۸۰ و cm^{-1} ۸۲۵ ظاهر شده‌اند. این پیک‌ها ناشی از کامل نشدن واکنش بین پیش‌سازهای کلسیم و فسفات می‌باشند[۱۴]. شدت این پیک‌ها با آغاز حرارت‌دهی و تسریع واکنش‌ها افزایش داشته

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]

ولی با افزایش بیشتر دما افت پیدا می‌کنند و در دمای ۶۰۰°C تقریباً ناپدید می‌شوند.

پیک‌های مربوط به یون CO_3^{2-} از دمای ۴۰۰ °C در محدوده $1400-1470 cm^{-1}$ ظاهر می‌شوند. الحاق یون کربنات به ساختار HA پدیده‌ای متداول حین شکل‌گیری آپاتیت بیولوژیکی در بدن انسان است. در HA سنتزی این جانشینی از طریق انحلال و برهم‌کنش CO_2 اتمسفر با HA رخ می‌دهد. آپاتیت کربناته قادر است با اکسیدهای سطحی زیرلایه پیوند برقرار نموده و به بهبود استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه کمک نماید. از نقطه نظر بیولوژیکی حضور مقدار کمی کربنات در ساختار HA به‌دلیل ایجاد تشابه با ماده معدنی استخوان طبیعی به‌عنوان یک مزیت محسوب می‌شود[۱۴, ۱۶].

نتیجه آنالیز حرارتی هم‌زمان پودر سل HA در قالب منحنی‌های DTA/TGA در شکل ۳ آورده‌شده است. با آغاز حرارت‌دهی آب جذب‌شده و در ادامه آب موجود در ساختار شبکه تجزیه می‌شود. پیک‌های گرماگیر منحنی DTA در حوالی ۱۳۵ °C و ۱۷۰ °C در ارتباط با این وقایع است. که مطابق با کاهش وزن ٪۵ در منحنی TGA می‌باشد. احتراق اجزای آلی و نیتراتی با ظهور پیکی نسبتاً تیز در حوالی ۳۰۰°C، قابل تشخیص است. این پیک معادل افت وزن ٪۵۰ در محصول نهایی می‌باشد. با افزایش بیشتر دما شاهد پیک دیگری نیستیم، که نشان‌دهنده پایداری حرارتی بالای HA می‌باشد. بزی[1] و همکارانش[۱۷] که از روشی مشابه جهت سنتز HA استفاده کرده‌بودند، پایداری و عدم تجزیه HA را تا دمای ۱۲۵۰ °C گزارش‌کردند.

اختلافی که در توالی دمایی وقایع در مقایسه با نتایج XRD و FTIR وجود دارد، به‌دلیل نرخ حرارت‌دهی متفاوتی است که نمونه در آنالیز حرارتی در مقایسه با نمونه‌های عملیات حرارتی شده در کوره تجربه کرده است. نرخ افزایش دمای نسبتاً زیاد (۱۰°C/min) در آنالیز حرارتی باعث وقوع استحاله‌های مربوطه در دماهای پایین‌تر شده‌است.

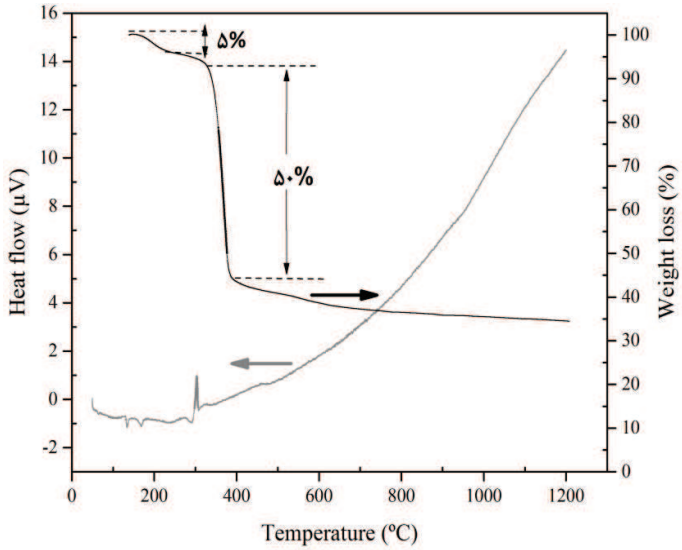
دمای عملیات حرارتی پوشش HA باید در حداقل مقدار خود انتخاب گردد تا کیفیت کافی برای لایه HA از نظر بلورینگی، یکپارچگی و چسبندگی به زیرلایه فراهم شود. با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های FTIR، XRD و STA و با هدف دستیابی به ٪۱۰۰ فاز HA پایدار و در عین‌حال جلوگیری از رشد بلورک‌ها و لایه اکسیدی TiO_2 و جلوگیری از شکل‌گیری فازهای ثانویه‌ای چون پروسکایت ($CaTiO_3$) در حد واسط پوشش HA و لایه TiO_2، عملیات حرارتی پوشش HA در دمای ۴۵۰ °C به‌مدت ۱۵ دقیقه و در اتمسفر هوا صورت پذیرفت.

تصاویر SEM از ریزساختار سطح پوشش HA عملیات حرارتی‌شده در سیکل انتخابی، در شکل ۴ دیده می‌شود. تصویر SEM از ریزساختار پوشش HA در بزرگنمایی کم بیان‌گر ساختاری نسبتاً چگال و مورفولوژی زبر برای پوشش HA می‌باشد. بزرگنمایی‌های بالاتر از ریزساختار پوشش نشان می‌دهد، HA دارای مورفولوژی گل کلمی است. ضخامت ورقه‌های آن دارای ابعاد نانومتری با میانگین اندازه ۴۵ nm می‌باشد. این مورفولوژی سطح مؤثر بالایی برای پوشش HA ایجاد می‌نماید. به‌طورکلی HA با مشخصات نانومتری زیست‌فعالی بهتری دارد که موجب افزایش راندمان بیولوژیکی پوشش حاصل از آن می‌شود[۱۸].

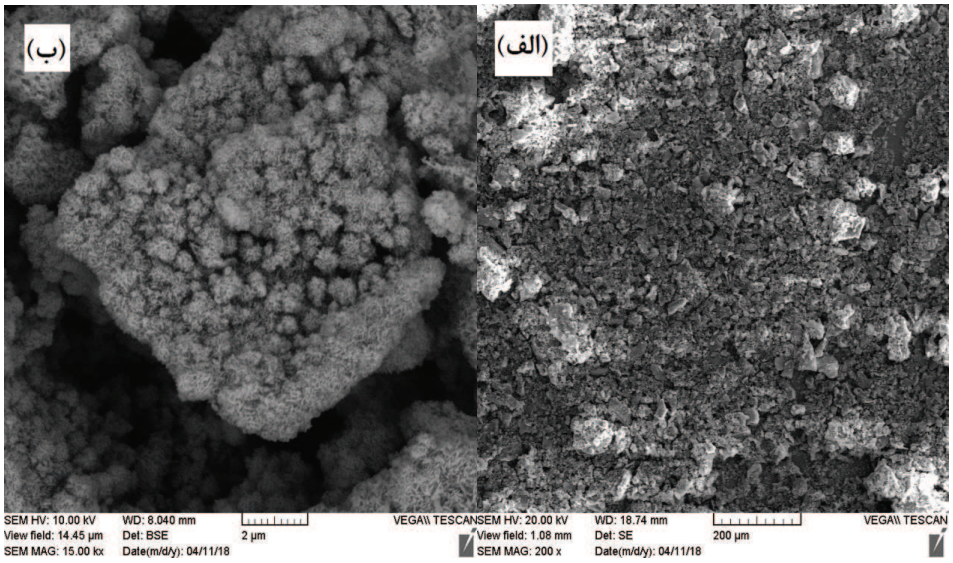
[1] Bezzi

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]



شکل ۳- منحنی STA (DTA/TGA) **پودر به‌دست آمده از سل** HA



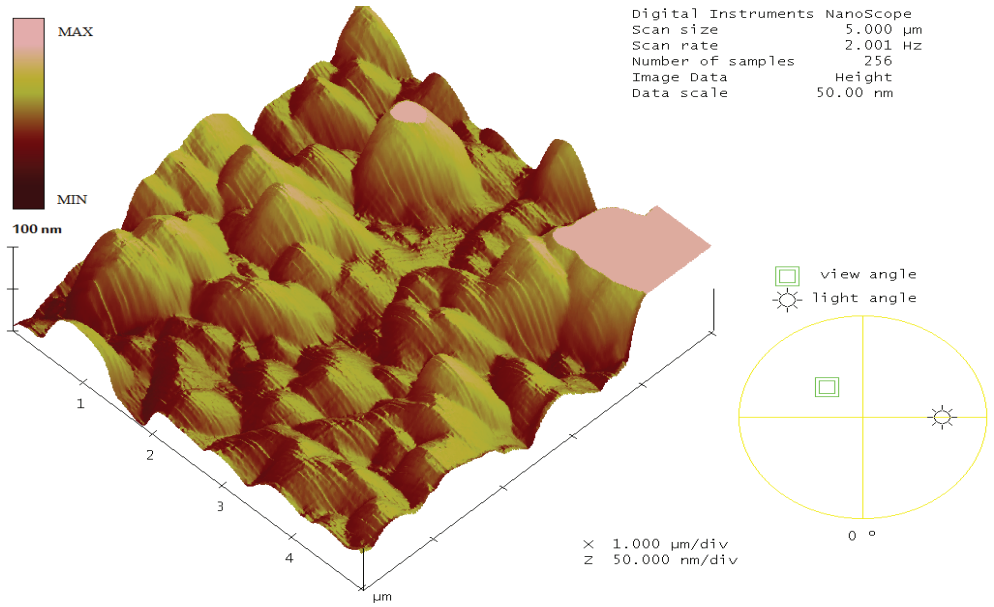
شکل ۴- تصاویر SEM **از (الف) ریزساختار سطح و (ب) مورفولوژی پوشش** HA

تصویر AFM ریزساختار سطح پوشش HA در شکل ۵ آورده شده‌است. زبری بالای سطح پوشش به‌خوبی در تصویر مشخص است. افزایش زبری سطح باعث افزایش چگالی بار الکترواستاتیک موضعی، انرژی چسبندگی و ایجاد خاصیت فوق آب‌دوستی می‌گردد. تعداد قابل ملاحظه‌ای از مطالعات برون‌تنی که در آن‌ها از کشت سلولی استفاده شده، نشان‌داده‌اند که سطوح زبر چسبندگی، تکثیر و تمایز سلولی بیشتری را در مقایسه با سطوح ماشین‌کاری شده یا صاف از خود نشان می‌دهند. مطالعات درون‌تنی[1] نیز افزایش تماس استخوان با کاشتنی و حجم استخوان بیشتر را در اطراف کاشتنی با سطح زبر در مقایسه با سطوح صاف یا ماشین‌کاری شده نشان‌داده‌اند[۱, ۱۹].

[1] In vivo

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]



شکل ۵- تصویر AFM از ریزساختار سطح پوشش HA

زبری پوشش از فاکتورهای مهمی است که بر بازه زمانی و استحکام تثبیت کاشتنی پوشش‌داده شده اثر می‌گذارد. زبری میانگین (R_a) به‌عنوان پارامتری جهت سنجش زبری سطح به‌کار می‌رود. مقدار R_a برای پوشش HA به میزان ۱۶/۵۲ نانومتر محاسبه‌شد. گروه‌های تحقیقاتی متعدد ثابت کرده‌اند ویژگی‌های سطحی نانومتری بسیار مطلوب هستند[۴, ۱۰]. زیرا اثر مثبتی بر پاسخ سلول‌های استخوانی دارند. برهم‌کنش‌های نانوبعدی در تشخیص مولکول‌های زیستی، سازمان‌دهی ماتریس خارج سلولی، ساختار سلسله مراتبی بافت‌ها و غیره برای سلول‌ها اهمیت فراوانی دارد. در نتیجه مهندسی سطوح با ویژگی‌های نانوبعدی به افزایش القا و هدایت استخوان‌سازی و یکپارچگی با استخوان کمک می‌کند.

نتیجه XRF پودر سل HA که تحت سیکل عملیات حرارتی انتخابی قرار گرفت در جدول ۳ آورده‌شده‌است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، کلسیم و فسفر عناصر اصلی شناسایی شده هستند. گوگرد و منیزیم نیز به‌عنوان عناصر جزئی شناسایی شده‌اند. شناسایی نشدن عناصر متفرقه دیگر نشان از خلوص بالای HA تولید شده دارد. غلظت کلسیم و فسفر به‌صورت اکسیدی به‌ترتیب wt% ۵۶/۱۷۶ و wt% ۴۳/۶۰۵ می‌باشد. هابرکو[1] و همکارانش[۲۰] مقادیر ترکیبات اکسید کلسیم و فسفر را برای HA طبیعی استخراج‌شده از استخوان گوساله به ترتیب wt% ۵۲/۲۵ و wt% ۳۸/۳۷ گزارش کردند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقادیر به‌دست آمده در توافق مناسبی با مقادیر ذکر شده برای HA طبیعی می‌باشد. اختلاف موجود به‌دلیل حضور عناصر دیگر از جمله سدیم، منیزیم، استرانسیم و غیره به مقدار بیشتر در HA طبیعی می‌باشد[۱۸].

هم‌چنین نسبت مولی Ca/P با توجه به نتایج به‌دست آمده ۱/۵۱ محاسبه‌شد، که نزدیک به مقدار استوکیومتریک این نسبت در HA یعنی ۱/۶۷ می‌باشد.

[1] Haberko

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]

جدول ۳- آنالیز XRF پودر سنتز شده HA

ترکیب	درصد وزنی
CaO	۵۶/۱۷۶
P_2O_5	۴۳/۶۰۵
SO_3	۰/۲۲
MgO	<<

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمون‌های XRD و FTIR پودر سنتزشده HA بیان‌گر شکل‌گیری فاز HA کربناته با عملیات حرارتی پودر در دماهای بالای ºC ۴۰۰ می‌باشد. بلورک‌های HA دارای ابعاد نانوسایز هستند و با افزایش دما رشد می‌کنند. آزمون STA نشان‌داد، HA سنتزشده پایداری حرارتی خوبی دارد و تا دمای ºC ۱۲۰۰ استحاله فازی برای آن مشاهده نمی‌گردد. با توجه به نتایج آنالیزهای فازی، عنصری و حرارتی و در نظر گرفتن سایر وقایع و احتمالات ذکر شده، عملیات حرارتی در دمای ºC ۴۵۰ به‌مدت ۱۵دقیقه و در اتمسفر هوا برای پوشش HA انتخاب گردید. آنالیزهای صورت‌گرفته برروی پوشش HA نشان داد، سیکل عملیات حرارتی انتخاب‌شده باعث دستیابی به پوشش HA با خلوص بالا و مورفولوژی گل کلمی با مشخصات ساختاری نانومتری می‌گردد. تصاویر میکروسکوپی SEM نشان‌دهنده شکل‌گیری ساختاری چگال و مورفولوژی زبر برای پوشش HA بود. آزمون XRF نشان داد، عملیات حرارتی HA در سیکل انتخابی باعث تولید HA با خلوص بسیار بالا و نسبت کلسیم به فسفات ۱/۵۱ می‌گردد. هم‌چنین مقادیر ترکیبات اکسید کلسیم و فسفر اندازه‌گیری‌شده بسیار نزدیک به مقادیر اندازه‌گیری شده در HA طبیعی می‌باشد. در نتیجه عملیات حرارتی پوشش HA در دمای ºC ۴۵۰ به‌مدت ۱۵ دقیقه در اتمسفر هوا، سیکلی مناسب جهت دستیابی به پوششی با مشخصه‌های نانوبعدی و در نتیجه عملکرد زیستی بهتر می‌باشد.

مراجع

[1] S. Zhang, "Biological and Biomedical Coatings Handbook: Applications", CRC Press, 2016

[2] E. Mohseni, E. Zalnezhad, and A.R. Bushroa, "Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti–6Al–4V implant: A review paper", International Journal of Adhesion and Adhesives,vol. 48, pp. 238-257, 2014

[3] W. S. W. Harun, R. I. M. Asri, J. Alias, F.H. Zulkifli, K. Kadirgama, S.A.C. Ghani, and J.H.M. Shariffuddin, "A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials", Ceramics International, 2017

[4] C. C. Berndt, Md. F. Hasan, U. Tietz, and K.-P. Schmitz, "A review of hydroxyapatite coatings manufactured by thermal spray",in Advances in calcium phosphate biomaterials, Springer, pp. 267-329, 2014

[5] X. Guo, H. Yan, S. Zhao, L. Zhang, Y. Li, and X. Liang, "Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature", Advanced Powder Technology, vol. 24, pp. 1034-1038, 2013

[6] E. Tkalcec, M. Sauer, R. Nonninger, and H. Schmidt, "Sol-gel-derived hydroxyapatite powders and coatings", Journal of materials science, vol 36, pp. 5253-5263, 2001

[7] U. Anjaneyulu, D.K. Pattanayak, and U. Vijayalakshmi, "The facile and phase pure evaluations of nano Hydroxyaptite powder by sol-gel method", Int. J.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]

ChemTech Res., vol **7**, pp. 1516-152, 2014

[8] G. J. E. Poinern, R. Brundavanam, X. Thi Le, S. Djordjevic, M. Prokic, and D. Fawcett, "Thermal and ultrasonic influence in the formation of nanometer scale hydroxyapatite bio-ceramic", International journal of nanomedicine,vol. 6, pp. 2083-2095, 2011

[9] G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.-M. Han, C. Mahapatra, H.-W. Kim, and J.C. Knowles, "Sol–gel based materials for biomedical applications", Progress in Materials Science, vol. 77, pp. 1-79, 2016

[10] R. Drevet, N. Ben Jaber, J. Fauré, A. Tara, A. Ben Cheikh Larbi, and H. Benhayoune, "Electrophoretic deposition (EPD) of nano-hydroxyapatite coatings with improved mechanical properties on prosthetic Ti6Al4V substrates", Surface and Coatings Technology, vol. 301, pp. 94-99, 2016

[11] T. Goto, T. Narushima, and K. Ueda, "Biological and biomedical coatings handbook-processing and characterization". Boca Raton: CRC, 2011

[12] M.-F. Hsieh, L.-H. Perng, and T.-S. Chin, "Hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy using a sol–gel derived precursor", Materials chemistry and physics, vol. 74, pp. 245-250, 2002

[13] H. W. Kim, H. E. Kim, and J.C. Knowles, "Improvement of hydroxyapatite sol–gel coating on titanium with ammonium hydroxide addition", Journal of the American Ceramic Society, vol. 88, pp. 154-15, 2005

[14] A. A. El Hadad, E. Peón, F.R. García-Galván, V. Barranco, J. Parra, A. Jiménez-Morales, and J.C. Galván, "Biocompatibility and Corrosion Protection Behaviour of Hydroxyapatite Sol-Gel-Derived Coatings on Ti6Al4V Alloy", Materials, vol. 10. pp. 1-25, 2017

[15] C. F. Marques, S. Olhero, J.C.C. Abrantes, A. Marote, S. Ferreira, S.I. Vieira, and J.M.F. Ferreira, "Biocompatibility and antimicrobial activity of biphasic calcium phosphate powders doped with metal ions for regenerative medicine", Ceramics International, vol. 43 pp. 15719-15728, 2017

[16] K. Kandori, A. Yasukawa, and T. Ishikawa, "Preparation and characterization of spherical calcium hydroxyapatite", Chemistry of materials, vol. **7**, pp. 26-3, 1995

[17] G. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T.M.G. La Torretta, I. Sopyan, and A. Tampieri, "A novel sol–gel technique for hydroxyapatite preparation", Materials Chemistry and Physics, vol 78, pp. 816-824. 2003

[18] S. S. Rahavi, O. Ghaderi, A. Monshi, and M.H. Fathi, "A comparative study on physicochemical properties of hydroxyapatite powders derived from natural and synthetic sources", Russian Journal of Non-Ferrous Metals, vol. 58, pp. 276-286. 2017

[19] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, and A. Iglič, "Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications", in Nanomedicine, A. Seifalian, A.d. Mel, and D.M. Kalaskar, Editors, One Central Press: United Kingdom. 2014

[20] K. Haberko, M. M. Bućko, J. Brzezińska-Miecznik, M. Haberko, W. Mozgawa, T. Panz, A. Pyda, and J. Zarębski, "Natural hydroxyapatite—its behaviour during heat treatment", Journal of the European Ceramic Society, vol. 26, pp. 537-542, 2006

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-11-01]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.2.3.9]