

تولید و مشخصه یابی پوشش نانوساختار تیتانات کلسیم با روش پوشش دهی غوطه‌وری سل-ژل

علی مغزیان^{*}، احمد منشی^{**} و محمد حسین فتحی^{**}
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۵/۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۸/۵)

چکیده - در دهه اخیر تیتانات کلسیم به عنوان بیوسرامیکی با خواص مکانیکی مطلوب و خواص زیستی قابل قبول برای کاربردهای ارتوپدی مورد استفاده در بدن معرفی شده است. در این پژوهش، پوشش نانوساختار تیتانات کلسیم با استفاده از روش پوشش دهی غوطه‌وری سل-ژل بر روی زیرلایه تیتانیومی برای استفاده در کاربردهای زیستی-پزشکی تولید شد. از تیتانیوم ایزوپروپوکساید و نیترات کلسیم به عنوان مواد اولیه استفاده شد. پس از پوشش دهی، نمونه‌ها تحت عملیات گرمادهی سریع دردمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. برای بررسی ساختار فازی، گروه‌های عاملی و مورفولوژی سطحی پوشش‌های تولید شده از روش پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج نشان داد که پوشش نانوساختار یکنواخت و عاری از ترک با ساختار کریستالی پرووسکایت با موفقیت تهیه شده است.

واژگان کلیدی: پوشش تیتانات کلسیم، پوشش دهی غوطه‌وری، پوشش‌های نانوساختار، روش گرمادهی سریع، کاشت‌نیهای ارتوپدی

Synthesis and Characterization of Nano-structured CaTiO_3 Coating via Sol-gel Dip-coating Route

A. Maghzian, A. Monshi, M.H. Fathi

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Abstract: In the last decade, Calcium Titanate has been introduced as a bioceramic with acceptable mechanical and biological properties for orthopaedic implant applications. In this study, CaTiO_3 nano-structure coating was produced by sol-gel dip-coating route for biomedical applications. Calcium nitrate and titanium isopropoxide were used as a precursor. After coating process, the specimen was subjected to rapid thermal annealing (RTA) at 800°C. The phase structure, functional groups and

** - استاد

* - کارشناس ارشد

surface morphology of coating were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Uniform crack-free nano-structured coatings were obtained with perovskite crystal structure.

Keywords: Dip-coating, Nano-structured coatings, Rapid thermal annealing, CaTiO₃ Coating, Orthopaedic implants.

۱- مقدمه

تیتانیوم و آلیاژهای آن به طور گسترده در کاشتنیهای دندان و استخوانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. خواص مکانیکی، رفتار خوردگی و زیست‌سازگاری مطلوب، این ماده را به گزینه‌ای مناسب برای ساخت کاشتنیهای تحت بار در کاربردهای دندان و استخوانی مبدل ساخته است. با این وجود علی‌رغم مزایای قابل توجه این فلز، ماهیت زیست‌ختنای آن در محیط بدن به عنوان یکی از معایب اصلی آن به شمار رفته و لزوم افزایش زیست‌فعالی این فلز ضروری به نظر می‌رسد [۱ و ۲].

سالم‌است که برای ساخت کاشتنیها، ایده استفاده از خواص متفاوت مواد مد نظر قرار گرفته است. به این منظور از مواد با استحکام بالا نظیر فلزات و سرامیکها به عنوان بدنه کاشتنی و از مواد با پاسخ بیولوژیکی بیشتر نظیر بیوسرامیکها برای افزایش خواص زیستی سطح کاشتنیهای در تماس با استخوان استفاده می‌شود. از این طریق، خواص مکانیکی لازم برای کاشتنی توسط فلز یا سرامیک با استحکام بالا و خواص بیولوژیکی مورد نیاز توسط بیوسرامیک موجود در سطح تأمین می‌شود [۱ و ۲]. تاکنون مطالعات بسیاری برای تولید بیوسرامیکها بر پایه سیلیکاتها، فسفاتها، تیتانیا و ... صورت پذیرفته است [۳-۵]. در این میان هیدروکسی آپاتیت (HA) از جمله معروفترین بیوسرامیکهای به کار رفته برای نیل به این هدف است که به دلیل شباهت ترکیب آن به بخش معدنی استخوان و خواص زیستی عالی در کانون توجه قرار داشته است [۱ و ۶]. با این حال به دلیل وجود مشکلاتی نظیر تردی پوشش، چسبندگی کم به زیرلایه [۷]، انحلال پذیری زیاد در محیط بدن و لزوم استفاده از پوششهای ضخیم با احتمال شکنندگی بیشتر [۸]، تلاش برای بهینه‌سازی خواص هیدروکسی آپاتیت همچون فعالیت زیستی، استحکام مکانیکی،

چقرمگی و قابلیت زینتر ادامه داشته است [۸-۱۵].

شماری از تحقیقات انجام شده مرتبط با پوشش‌دهی سطح تیتانیوم با هیدروکسی آپاتیت آشکار ساخت که حین پوشش‌دهی هیدروکسی آپاتیت بر سطح تیتانیوم به ویژه با روشهای پاشش حرارتی، فاز تیتانات کلسیم در لایه مابین پوشش هیدروکسی آپاتیت و زیرلایه تیتانیومی تشکیل می‌شود [۱۶ و ۱۷]. علاوه بر این گزارش شده است که حضور تیتانات کلسیم در لایه مابین استحکام چسبندگی هیدروکسی آپاتیت را بهبود می‌بخشد [۱۸ و ۱۹]. در پژوهشی دیگر، با ایجاد پوششی متشکل از دو لایه با ضخامت یکسان از تیتانات کلسیم (در لایه مابین) و هیدروکسی آپاتیت (در لایه خارجی) بر سطح تیتانیوم، خواص مکانیکی لایه هیدروکسی آپاتیت تا حد زیادی بهبود یافت [۲۰]. علاوه بر این، مطالعات انجام شده درباره مکانیسم تشکیل آپاتیت بر روی سطح تیتانیوم فعال شده با سدیم هیدروکسید نشان داد که هنگام غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن^۱ (SBF)، تشکیل تیتانات کلسیم یکی از مراحل میانی فرایند تشکیل آپاتیت بر سطح ژل تیتانیای حاصل است [۲۱]. همچنین مشاهدات هاناوا و همکاران از فرایند کاشت یون کلسیم بر روی سطح تیتانیوم نشان داد با تشکیل فاز تیتانات کلسیم بر روی سطح فلز، قابلیت ترویج استخوان بهبود می‌یابد [۲۲].

بر اساس این مشاهدات و همچنین خواص مطلوبتر تیتاناتها نظیر ضریب کشسانی^۲ بالاتر و پایداری شیمیایی بیشتر نسبت به سیلیکاتها و فسفاتها [۳ و ۵ و ۲۳]، تیتانات کلسیم به عنوان بیوسرامیکی جدید به ویژه برای کاربردهای تحت بار معرفی شد [۲۴]. رفتار زیستی تیتانات کلسیم در پژوهشهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفته است. گزارشهای آزمونهای آزمایشگاهی^۳ زیست‌فعالی^۴ نشان داده است که قرار گرفتن پوشش تیتانات

کلسیم درون محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) [۲۵ و ۲۶] و نیز محلول نمکی تعادلی هانک^۵ (HBSS) [۲۷ و ۲۸] منجر به تشکیل کلسیم فسفات بر سطح می‌شود. نتیجه پژوهش درون بدنی^۶ بر روی زیست‌سازگاری تیتانات کلسیم نشان داده است که با قرار دادن کاشتنی با پوششی از این بیوسرامیک در بدن موجود زنده، هیچ واکنش خطرناکی در بافت نرم و سخت مشاهده نمی‌شود [۶]. همچنین مطالعه‌ای دیگر بر روی حیوانات نشان داد که با قرار دادن کاشتنی از جنس ماده کامپوزیتی متشکل از تیتانات کلسیم (CaTiO₃) و اکسید تیتانیوم (TiO₂) در بدن موش، پس از گذشت چند هفته هیچ واکنش مخالفی در بافت مجاور کاشتنی صورت نگرفت [۲۹].

تاکنون روشهای گوناگون عملیات سطحی برای ایجاد تیتانات کلسیم بر سطح تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفته است. در این میان می‌توان به پوشش‌دهی پراکنشی همراه با کاشت یون^۷ [۲۷ و ۳۰]، رسوب‌دهی به کمک پرتو یونی^۸ [۳۱]، پوشش‌دهی پراکنشی^۹ [۳۲]، پوشش‌دهی پراکنشی مگنترون RF^{۱۱} [۲۸] و پوشش‌دهی با روش سل-ژل چرخشی^{۱۱} [۱۷ و ۲۴ و ۳۳] اشاره کرد.

فرایند پوشش‌دهی غوطه‌وری^{۱۲} با روش سل-ژل یکی از معمولترین تکنیکها برای تولید بیومواد به شکل فیلم نازک به شمار می‌رود [۳۴]. مزایای بارزی نظیر امکان کنترل دقیق ریزساختار، دمای عملیات حرارتی کمتر نسبت به سایر روشهای تولید سرامیکها، نیاز به تجهیزات کمتر در قیاس با روشهای دیگر عملیات سطحی، انگیزه استفاده از این روش را افزایش داده است [۳۵]. علاوه بر این امکان تولید پوشش به طور همزمان در دو طرف زیرلایه و کنترل خواص پوشش به کمک پارامترهای فرایندی از قابلیت‌های قابل توجه این فرایند، به ویژه برای تولید پوشش بر سطح اشکال پیچیده است [۳۶].

علاوه بر موارد ذکر شده، روش سل-ژل در گستره کاربردهای بیومواد از مزایای دیگری نیز برخوردار است. نتایج حاصل از پژوهشهای آزمایشگاهی خارج بدنی و درون بدنی نشان داده است که بیوسرامیکهای ساخته شده با روش سل-ژل

از قابلیت جذب کلسیم فسفات بالایی برخوردارند [۳۷]. این امر را می‌توان به حضور بیشمار گروههای هیدروکسیل (OH⁻) بر روی سطح این مواد نسبت داد. حضور این گروهها در سازوکار رشد آپاتیت بر روی سطح مؤثر است [۳۸]. علاوه بر این مطابق با مطالعات انجام شده درباره سایر بیوسرامیکها، قابلیت فرایند سل-ژل برای تولید پوششهایی در مقیاس نانو منجر به بهبود خواص مکانیکی و زیستی بیوسرامیک شده است [۳۹ و ۴۰].

کاربردهای زیستی پزشکی^{۱۳} به ویژه در کاشتنیهای تحت بار، پوششهایی با عیوب کمتر و حلالیت محدود را طلب می‌کند [۶]. علاوه بر این با کاهش ضخامت، خواص مکانیکی پوششهای فیلم نازک بهبود می‌یابد. این امر از توزیع تنش در سطح فیلم نازک ناشی می‌شود. از این رو با تولید فیلم نازک نانو ساختار با بلورینگی بالا، می‌توان پوششی با خواص مکانیکی و بیولوژیکی مورد نیاز برای کاربردهای کاشتنیهای تحت بار تولید کرد [۶].

هدف از پژوهش حاضر، تولید پوشش نانو ساختار تیتانات کلسیم با روش سل-ژل بر زیرلایه تیتانیومی و مشخصه‌یابی آن بود تا با تکیه بر دستاوردهای حاصل، امکان کاربردهای زیستی پزشکی نیز مورد توجه قرار گیرد.

۲- روش تحقیق

۲-۱- آماده‌سازی زیرلایه‌ها

زیرلایه‌های فلزی از جنس ورق تیتانیوم خالص تجارتي^{۱۴} (cp-Ti) در ابعاد (۱ mm × ۱۰ × ۲۰) مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا زیرلایه‌ها با استفاده از سنباده کاربرد سیلیسیوم SiC با شماره ۶۰۰ تا ۱۵۰۰ تحت عملیات سنباده‌کاری مکانیکی قرار گرفتند. سپس عملیات پولیش بر روی سطح نمونه‌های سنباده‌کاری شده با استفاده از پارچه پولیش و پودر آلومینا انجام شد. به منظور پاکسازی سطح نمونه‌ها از ذرات معلق و آلودگیهای سطحی، از حمام آلتراسونیک استفاده شد. به این ترتیب که نمونه‌های پولیش شده به مدت ۱۵ دقیقه به ترتیب در استون، اتانول و آب مقطر در دمای محیط پاک‌سازی شده و پس از آن در گرم‌خانه با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

۲-۲- پوشش دهی و آماده‌سازی نمونه‌ها

۲-۲-۱- تولید سل

برای تولید پوشش تیتانات کلسیم (CaTiO_3) با روش سل-ژل از تیتانیوم ایزوپروپوکساید $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (۹۹٪ خالص، مرک آلمان) به عنوان پیش ساز تیتانیوم و از نترات کلسیم چهار آبه $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (۹۹٪ خالص، مرک آلمان) به عنوان پیش ساز کلسیم استفاده شد. برای تنظیم میزان pH در محلول نهایی اسید کلریدریک (۹۹٪ خالص، مرک آلمان) مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا پیش ساز تیتانیوم و پیش ساز کلسیم در دمای اتاق و با نسبت مولی برابر، به طور جداگانه در اتانول با خلوص بالا (۹۹٪ خالص، مرک آلمان) حل شدند ($\text{Ca/Ti} = 1:1$). پس از آن برای انجام واکنش، محلولهای حاوی دو پیش‌ساز به آرامی مخلوط شدند. از آنجا که کنترل دقیق pH در تولید پوششهای ساخته شده از پیش‌ساز تیتانیوم ایزوپروپوکساید از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، تعیین نسبت آب به این پیش‌ساز و کنترل pH و دما بر اساس پژوهش لنگلت و همکاران با مقدار $\text{pH}=1$ صورت گرفت [۴۱].

۲-۲-۲- پوشش دهی

به منظور تکمیل واکنشها بین عوامل مختلف، محلول سل تولید شده با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد با سرعت بالا به شکل پیوسته هم خورد. پس از رسیدن محلول سل به ویسکوزیته مناسب، عملیات پوشش‌دهی با روش غوطه‌وری در محلول سل بر روی نمونه‌های فلزی انجام شد. به این ترتیب نمونه‌ها با سرعت تقریبی ۰/۵ میلی‌متر بر ثانیه به شکل عمودی در محلول وارد شده و سپس با همین سرعت از آن خارج شده و در آزمایشگاه خشک شدند. این عملیات ۵ بار تکرار شد تا پوشش با ضخامت مورد نظر در سطح تشکیل شود.

۲-۲-۳- عملیات حرارتی

به منظور تولید پوشش تیتانات کلسیم نانو ساختار از فرایند گرمادهی سریع^{۱۵} (RTA) استفاده شد. به این ترتیب نمونه‌های

پوشش داده شده به مدت ۸ دقیقه در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد در داخل کوره و در معرض هوا آیل شد تا پوشش تیتانات کلسیم حاصل بلورین (کریستاله) شود. پس از آن، نمونه‌ها از کوره خارج شد و در دمای اتاق خنک شد. دمای انجام عملیات حرارتی بر روی زیرلایه‌ها بر اساس پژوهش انجام شده بر پودر تیتانات کلسیم توسط همین گروه تحقیقاتی انتخاب شد [۴۲].

۲-۳- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

برای بررسی ساختار فازی و ارزیابی اندازه بلورکهای پوشش از پراش پرتو ایکس استفاده شد. تحلیل فازی با تکنیک XRD با دستگاه Philips X'PERT MPD (Cu K_α radiation: $\lambda = 0.154056$ nm at 30 kV and 15 mA) در محدوده 2θ بین (۲۰-۷۰) انجام شد. برای شناسایی فازها، الگوی پراش به دست آمده از نمونه با نمونه‌های استاندارد JCPDS مقایسه شد.

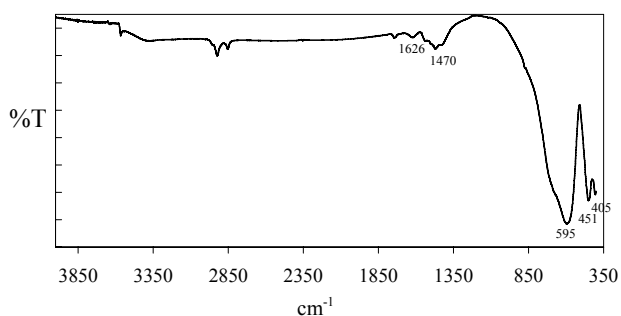
اندازه کریستالیت پوشش حاصل با استفاده از روش شرر و از طریق معادله (۱) به شرح زیر محاسبه شد [۴۳]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{r \cos \theta} \quad (1)$$

در این معادله λ طول موج برابر با ۰/۱۵۴۰۵۶ nm، θ زاویه براگ، K مقدار ثابت برابر با ۰/۹، t اندازه کریستالی ظاهری بر حسب نانومتر و β عرض قله در نصف شدت قله بر حسب رادیان است. برای این منظور از سه قله مشخص و با شدت ماکزیموم برای این اندازه‌گیری استفاده شد. مقادیر عرض پیکها با استفاده از نرم افزار سیگماپلات^{۱۶} محاسبه شد.

برای شناسایی گروههای عاملی تشکیل شده در پوشش سرامیکی ایجاد شده از طیف مادون قرمز تبدیل فوریه^{۱۷} (FTIR; Bomem MB 100, region: 4000-400 cm^{-1} , resolution: 2 cm^{-1}) استفاده شد.

به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (XL30 SEM Philips) مورفولوژی پوشش تولیدی در بزرگنماییهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تهیه



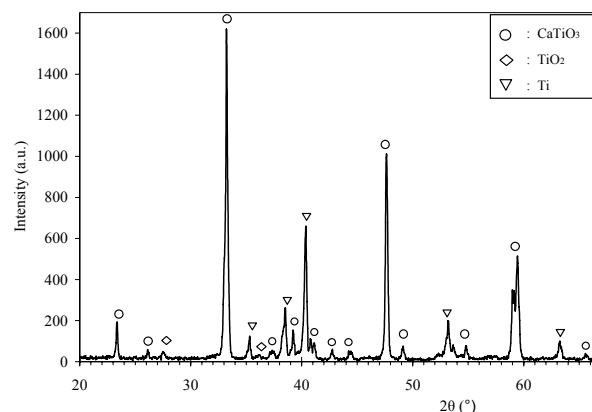
شکل ۲- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه برای نمونه تیتانات کلسیم عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد.

تیتانیوم نسبت داد. از آنجا که اکسیداسیون فلز تیتانیوم در دمای بالا به سهولت انجام می‌گیرد، تشکیل اکسید در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد اجتناب ناپذیر است.

شدت بالای قله‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس از پوشش تیتانات کلسیم نشان دهنده تشکیل پوشش سرامیکی با بلورینگی بالاست. مطالعات انجام شده بر روی پودر تیتانات کلسیم تولید شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد با پیش سازهای مشابه [۴۲] و متفاوت [۴۴] با پژوهش حاضر حاکی از آن است که انجام عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد برای تولید تیتانات کلسیم خالص با ساختار پرووسکایت کفایت می‌کند.

با استفاده از روش شرر، میانگین اندازه کریستالیت از سه پیک مشخص و مجزا با شدت مناسب از الگوی پراش پرتو ایکس پوشش تیتانات کلسیم پس از ۸ دقیقه عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد حدود ۶۵ نانومتر تخمین زده شد. از آنجا که گرما فاکتور مهمی در رشد دانه‌ها به شمار می‌رود، در روش گرمادهی سریع (RTA) از رشد بیش از حد کریستالیتها جلوگیری شده و ابعاد آنها در مقیاس نانو باقی می‌ماند.

شکل (۲) منحنی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه برای نمونه تیتانات کلسیم عملیات حرارتی شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. باندهای منتسب به تشکیل تیتانات کلسیم حاصل از ترکیب در محدوده بین $4000-1000\text{ cm}^{-1}$ قرار دارند. دو باند در 451 cm^{-1} و 595 cm^{-1} مربوط به گروههای



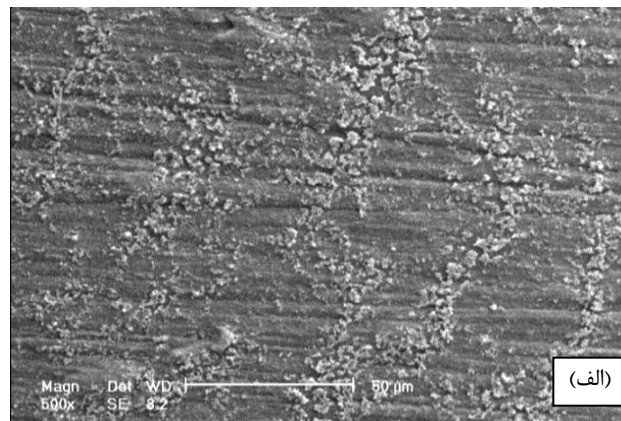
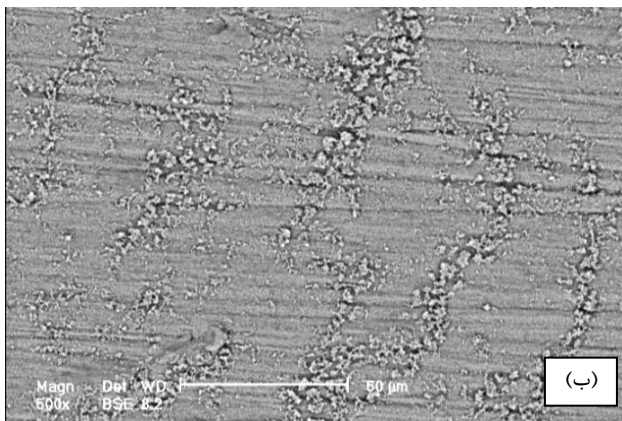
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش نازک ایجاد شده از تیتانات کلسیم بر سطح زیرلایه تیتانیومی را پس از عملیات گرمادهی سریع در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ دقیقه.

تصویر از حالت انتشار ثانویه^{۱۸} و برای بررسی یکنواختی و ترک‌خوردگی پوشش از حالت انتشار تفرق برگشتی^{۱۹} استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس پوشش نازک ایجاد شده از تیتانات کلسیم بر سطح زیرلایه تیتانیومی را پس از عملیات گرمادهی سریع در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده می‌شود، انجام عملیات حرارتی در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد منجر به تشکیل ساختار بلورین در پوشش شده است. مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس با الگوی استاندارد JCPDS 42-0423 نشان می‌دهد که انطباق قابل‌قبولی بین پیکهای پوشش به دست آمده با نمونه استاندارد وجود داشته و تیتانات کلسیم با ساختار کریستالی پرووسکایت^{۲۰} بر سطح تشکیل شده است. شدتهای نسبی به دست آمده از الگوی پراش نیز به خوبی با نمونه استاندارد توافق دارند.

به دلیل آنکه ضخامت پوششهای ایجاد شده از عمق موثر تحلیل پراش پرتو ایکس کمتر است، پیکهای ناشی از زیرلایه تیتانیومی هم در الگوی پراش شکل (۱) قابل مشاهده است. دو قله کوچک در محدوده 27.7° و 36.5° را می‌توان به فاز اکسید



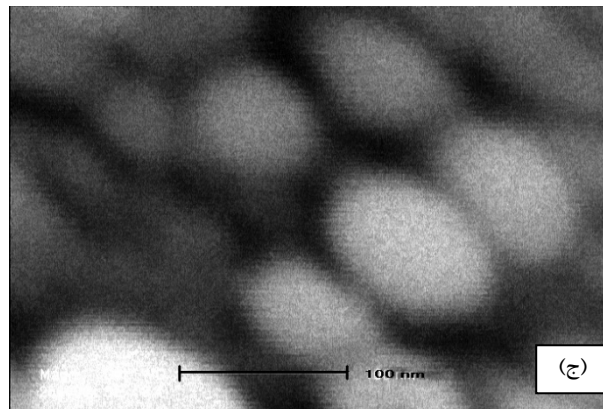
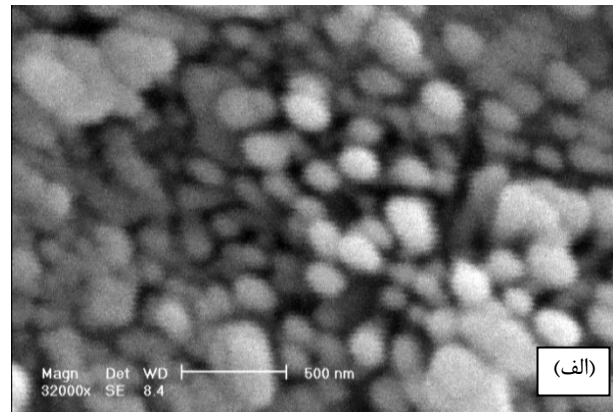
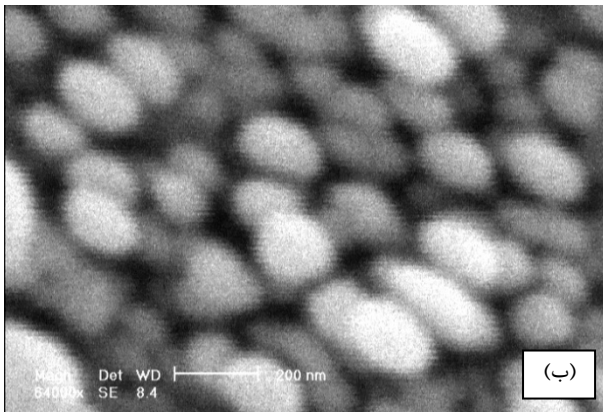
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح کلی پوشش تیتانات کلسیم بر تیتانیوم: (الف) حالت انتشار ثانویه (ب) حالت انتشار تفرق برگشتی.

وجود نداشته و ذرات برآمده نیز از جنس ماده زمینه‌اند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح پوشش تیتانات کلسیم بر سطح تیتانیوم در بزرگنماییهای مختلف در شکل (۴) آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در مورفولوژی حاصله ذرات کروی و بیضی‌شکل به چشم می‌خورد. چنین به نظر می‌رسد که ذرات بیضی‌شکل از ادامه رشد ذرات کروی ایجاد شده‌اند. به دلیل استفاده از روش گرمادهی سریع و زمان کم گرمادهی، ذرات کروی شکل فرصت رشد بیشتر نیافته‌اند. همچنین مطابق با شکل (۴) ذرات از توزیع نسبتاً یکنواختی برخوردارند. در بزرگنماییهای بالاتر (شکل‌های ۴-ب) و (۴-پ) آشکار است که اندازه کریستالیت‌های موجود روی سطح در مقیاس ۱۰۰ نانومتر و کمتر از آن بوده و ذرات با اندازه ۴۰ نانومتر و ۵۰ نانومتر نیز در سطح دیده می‌شوند.

در شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پوشش تیتانات کلسیم تولید شده با روش گرمادهی سریع آورده شده است. میانگین ضخامت پوشش حدود ۳ میکرون است. پوشش‌های به دست آمده از صافی و یکنواختی سطحی مناسبی برخوردار بوده و حفره و تخلخل محسوسی در فصل مشترک پوشش و زیرلایه دیده نمی‌شود. چنانکه از تصویر بر می‌آید چسبندگی مناسبی بین زیرلایه، لایه مابین و پوشش بیوسرامیکی وجود دارد.

Ti-O کششی در تیتاناتهای بازی [۲۴ و ۴۵] هستند. با توجه به مواد سازنده، این قله‌ها به تیتانات کلسیم نسبت داده می‌شوند. قله مشاهده شده در 405 cm^{-1} را می‌توان به تشکیل مد نوسانی خمشی Ti-O در فاز اکسید تیتانیوم آنتاس^{۲۱} نسبت داد [۲۴ و ۴۵]. قله موجود در 1626 cm^{-1} نیز به تشکیل گروه Ti-OH تعلق دارد [۴۶]. حضور این گروه در سرامیک‌های تولید شده به روش سل-ژل در فرایند تشکیل آپاتیت موثر است [۳۸].

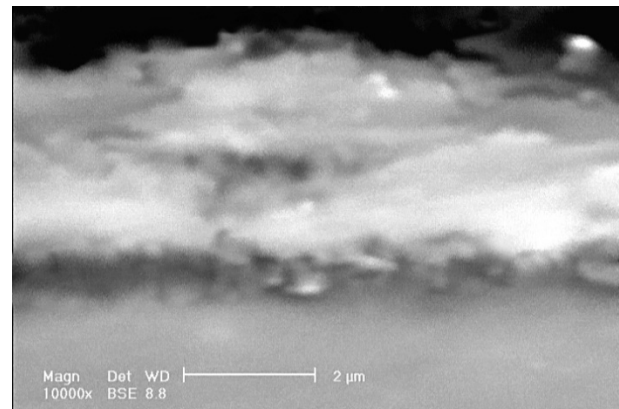
شکل (۳) تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح کلی پوشش تیتانات کلسیم بر تیتانیوم را نشان می‌دهد. بررسی تصاویر در بزرگنماییهای کمتر نشان می‌دهد که پوشش‌هایی متراکم، یکنواخت و عاری از ترک بر سطح تیتانیوم تشکیل شده است. تصویر (۳-الف) مربوط به حالت انتشار ثانویه و تصویر (۳-ب) مربوط به حالت انتشار تفرق برگشتی است [۴۷]. وجود تغییر رنگ در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در حالت انتشار تفرق برگشتی به منزله تفاوت در ترکیب شیمیایی است. مقایسه دو تصویر (۳-الف) و (۳-ب) با توجه به ماهیت متفاوت ایجاد آنها در میکروسکوپ الکترونی روبشی، مؤید این مطلب است که پوشش ایجاد شده روی سطح یکنواخت بوده و برآمدگی‌های موجود روی سطح با زمینه کلی پیوسته‌اند. به عبارت دیگر میان ذرات برآمده از سطح و زمینه تغییر رنگ (گسستگی ناشی از تفاوت ترکیب شیمیایی)



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM پوشش تیتانات کلسیم بر سطح تیتانیوم در بزرگنماییهای (الف) ۳۲۰۰۰ برابر، (ب) ۶۴۰۰۰ برابر و (ج) ۲۵۶۰۰۰ برابر

پوششهای تولیدی هستند. استفاده از سرعتهای بهینه (و ترجیحاً پایینتر) در پوشش دهی، صرف نظر از زمان و دمای عملیات حرارتی، از ترک خوردن پوششها جلوگیری می کند [۴۸ و ۴۹]. انتخاب مناسب پارامترها در این پژوهش منجر به ایجاد ساختاری یکنواخت و عاری از ترک در پوشش تولیدی شد، شکل (۳).

لازم است پوششهای سطحی کاشتنیها از مقاومت کافی به انحلال در محیط بدن، استحکام چسبندگی لازم به زیرلایه و نیز مورفولوژی سطحی مناسب برای چسبندگی و رشد سلول برخوردار باشند [۳۳]. به طور کلی پوششهای با بلورینگی کم به سرعت در بدن تحلیل می روند [۶]، از این رو برای تولید کاشتنی با خواص سطحی مطلوب، به پوششی با بلورینگی قابل قبول احتیاج است. انجام عملیات حرارتی، روش معمول



شکل ۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح مقطع پوشش تیتانات کلسیم تولید شده با روش گرمادهی سریع

سرعت انجام عملیات پوشش دهی غوطه وری، زاویه به کار رفته و زمان پوشش دهی از عوامل موثر در خواص

تبدیل ژل به یک لایه اکسیدی متراکم و کریستالی است. بلورینگی کم در این پوششها را می توان با عملیات حرارتی در زمان و دمای بیشتر جبران کرد؛ اما انجام عملیات حرارتی ممکن است به دلیل انقباض ناشی از تبخیر و تجزیه مواد آلی و تغییرات ابعادی ناشی از کریستالی شدن ساختار پوشش و تفاوت در ضریب انبساط حرارتی، تنش زیادی به پوشش وارد کرده و به ترک خوردن ساختار منجر شود [۴۸]. برای مثال در سرامیکهای کلسیم فسفات که از بیوسرامیکهای رایج برای پوشش دهی کاشتیها هستند، عملیات حرارتی موجب ترک خوردن پوشش می شود [۵۰ و ۵۱]. علاوه بر این، ترک خوردگی این بیوسرامیکها به واسطه لزوم انتخاب ضخامت بالا در این پوششهاست، چراکه استفاده از ضخامت های بالا ($\leq 20 \mu\text{m}$) در پوششهای هیدروکسی آپاتیت به دلیل نرخ حل شونده بالایی آنها در محیط بدن، اجتناب ناپذیر است [۶]. اما در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت، حل شونده گی تیتانات کلسیم در SBF کم بوده [۵۲] لذا محدودیتی برای استفاده از پوششهای با ضخامت کم از این ماده وجود ندارد. به علاوه، استفاده از ضخامت کم علاوه بر این که موجب بهبود خواص مکانیکی می شود [۶]، از نظر اقتصادی نیز بر پوششهای ضخیم، مزیت دارد. از این رو پوششهای تیتانات کلسیم از این منظر نسبت به پوششهای هیدروکسی آپاتیت برتری دارند.

در این پژوهش، استفاده از فرایند پوشش دهی غوطه وری چند مرحله ای، امکان ایجاد پوششهای نازک یکنواخت و بدون

ترک را فراهم آورد. انجام عملیات حرارتی گرمادهی سریع بر پوششهای تولید شده منجر به تشکیل پوشش کریستالی نانو ساختار با بلورینگی بالا شد. مطابق با پژوهشهای انجام شده بر سایر بیوسرامیکها، ایجاد ساختار نانو به نوبه خود در بهبود خواص زیستی و مکانیکی پوشش موثر است [۳۹ و ۴۰]. بنابراین، استفاده از پوششهای نازک تیتانات کلسیم ساخته شده با روش سل-ژل با توجه به خواص مکانیکی و مورفولوژی مطلوب پوششها و رفتار زیستی قابل قبول و شناخته شده این بیوسرامیک، به ویژه برای کاربردهای کاشتیهای تحت بار مفید به نظر می رسد.

۴- نتیجه گیری

با استفاده از روش سل-ژل، پوشش نانو ساختار تیتانات کلسیم با ساختار پرووسکایت بر سطح تیتانیوم خالص تجارتهی ایجاد شد. با تنظیم پارامترهای فرایندی در تولید محلول سل و فرایند پوشش دهی غوطه وری، پوششی یکنواخت و عاری از ترک بر سطح تیتانیوم تشکیل شد. برای تشکیل ساختار نانو و جلوگیری از رشد ذرات از فرایند گرمادهی سریع استفاده شد. با استفاده از روش شرر اندازه کریستالیت تشکیل شده حدود ۶۰ نانومتر به دست آمد. تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی حاکی از آن است که کریستالتهایی در مقیاس نانومتری با مورفولوژی کروی و بیضی شکل در سطح تشکیل شده است.

واژه نامه

- | | | |
|--|--|--|
| 1. simulated body fluid | 8. ion beam assisted deposition | 16. sigma plot |
| 2. elastic modules | 9. sputter-deposition | 17. fourier transform infrared spectra |
| 3. in vitro | 10. radio frequency magnetron sputtering | 18. secondary emission |
| 4. bioactivity | 11. sol-gel spin coating | 19. back scattered emission |
| 5. hank's balanced saline solution | 12. dip-coating | 20. perovskite |
| 6. in vivo | 13. biomedical applications | 21. anatase |
| 7. sputter deposition combined with ion implantation | 14. commercially pure Titanium | |
| | 15. rapid thermal annealing | |

- Liang H., Wan Y.Z., He F., Huang Y., Xu J.D., Li J.M., Wang Y.L. and Zhao Z.G., "Bioactivity of Mg-Ion-Implanted Zirconia and Titanium", *Applied Surface Science* Vol. 253, pp. 3326–3333, 2007.
- Wei D., Zhou Y., Jia D. and Wang Y., "Structure of Calcium Titanate/Titania Bioceramic Composite Coatings on Titanium Alloy and Apatite Deposition on their Surfaces in a Simulated Body Fluid", *Surface & Coatings Technology* Vol. 201, pp. 8715–8722, 2007.
- Kharaziha M. and Fathi M.H., "Synthesis and Characterization of Bioactive Forsterite Nanopowder", *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 2449–2454, 2009.
- Montenero A., Gnappi G., Ferrari F., Cesari M., Salvioli E., Mattagno L., Kaciulis S. and Fini M., "Sol-gel Derived Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrate", *Journal of Materials science* Vol. 35, pp. 2791 – 2797, 2000.
- Kokubo T., Matsushita T., Takadama H., "Titania-Based Bioactive Materials", *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 27 pp. 1553–1558, 2007.
- Ohtsu N., Sato K., Yanagawa A., Saito K., Imai Y., Kohgo T., Yokoyama A., Asami K., Hanawa T., "CaTiO₃ Coating on Titanium for Biomaterial Application-Optimum Thickness and Tissue Response", *Wiley InterScience*, Vol. 82A, pp. 304-315, 2007.
- Khor, K.A., G.u., Y.W., Quek and C.H., Cheang P., "Plasma Spraying of Functionally Graded Hydroxyapatite/Ti-6Al-4V Coatings", *Surface & Coating Technology (Switzerland)*, Vol. 168, pp. 195 – 201, 2003.
- de Groot K., Geesink R., Klein CPA, and Serekian P., "Plasma Sprayed Coating of Hydroxyapatite", *J Biomed Mater Res* Vol. 21, pp. 1375-1381, 1987.
- Locardi B., Pazzaglia U.E., Gabbi C. and Profilo B., "Thermal Behavior of Hydroxyapatite Intended for Medical Applications", *Biomaterials* Vol. 14, pp. 437–441, 1993.
- Yamashita K., Yonehara E., Ding X., Nagai M., Umegaki T. and Matsuda M. "Electrophoretic Coating of Multilayered Apatite Composite on Alumina Ceramics", *J Biomed Mater Res* Vol. 43, pp. 46–53, 1998.
- Yoshinari N., Ohtsuka Y., Derand T., "Thin Hydroxyapatite Coating Produced by the Ion Beam Dynamic Mixing Method", *Biomaterials* Vol. 15, pp. 529–535, 1994.
- Ong J.L. and Lucas L.C., "Post-Deposition Heat Treatments for Ion Beam Sputter Deposited Calcium Phosphate Coatings", *Biomaterials* Vol. 15, pp. 337–341, 1994.
- Van Dijk K, Schaeken H.G., Wolke J.G.G and Jansen JA. "Influence of Annealing Temperature on RF Magnetron Sputtered Calcium Phosphate Coatings", *Biomaterials* Vol. 17, pp. 405–410, 1996.
- Lin J.H.C., Liu M.L. and Ju C.P., "Structure and Properties of Hydroxyapatite– Bioactive Glass Composites Plasma Sprayed on Ti-6Al-4V", *J Mater Sci Mater Med* Vol. 5, pp. 279–283, 1996.
- Brossa F., Cigada A., Chiesa R., Paracchini L and Consonni C., "Adhesion Properties of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings for Orthopaedic Prostheses", *Biomed. Mater. Eng.* Vol. 3, pp. 127–136, 1993.
- Li H.; Khor K. A.; Cheang P., "Impact Formation and Microstructure Characterization of Thermal sprayed Hydroxyapatite/Titania Composite Coatings", *Biomaterials* Vol. 24(6), pp. 949-957, 2003.
- Kaciullus S., Mattagano G., Napoli A., Bemporad E., Ferrai F., Montenero A. and Gnappi G., "Surface Analysis of Biocompatible Coatings on Titanium", *journal of electron spectroscopy and relative phenomena*, Vol. 95, pp. 61-69, 1998.
- Li H.; Khor K. A.; Cheang P., "Titanium Dioxide Reinforced Hydroxyapatite Coatings Deposited by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spray", *Biomaterials*, Vol. 23(1) pp. 85-91, 2002.
- Ergun C., Doremus R. and Lanford W., "Hydroxyapatite and Titanium: Interfacial Reactions", *J. Biomed. Mater. Res.* Vol. 65A, pp. 336–343, 2003
- Ohba Y., Watanabe T., Sakai E. and Daimon M. "Coating of HAp/ CaTiO₃ Multilayer on Titanium Substrates by Hydrothermal Method", *J Ceram Soc Jpn* Vol. 107, pp. 907–912, 1999.
- Takadama H., Kim H.M., Kokubo T. and Nakamura T. "TEM-EDX Study of Mechanism of Bonelike Apatite Formation on Bioactive Titanium Metal in Simulated Body Fluid", *J Biomed Mater Res*, Vol. 57, pp. 441– 448, 2001.
- Hanawa T., Asami K. and Asaoka K., "Aes Studies on the Dissolution of Surface Oxide from Calcium-Ion-Implanted Titanium in Nitric Acid and Buffer Solutions", *Corrosion Science*, Vol. 38, Issue 11, pp. 2061-2067, 1996.
- Inadome T., Hayashi K., Nakashima Y., Tsumura H., Sugioka Y., "Comparison of Bone-Implant Interface Shear Strength of Hydroxyapatite-Coated and Alumina-Coated Metal Implants", "J Biomed Mater Res", Vol. 29, pp. 19-24, 1995.
- Manso M., Langlet M., J.M. Martínez-Duart, "Testing Sol-Gel CaTiO₃ Coatings for Biocompatible Applications", *Materials Science and Engineering C*, Vol. 23, pp. 447–450, 2003.
- Coreno J., Coreno O., "Evaluation of Calcium Titanate as Apatite Growth Promoter", *Wiley InterScience*, Vol. 75A, p. 478-484, 2005.
- Webster T. J., Ergun C., Doremus R. H. and Lanford W. A., "Increased Osteoblast Adhesion on Titanium Coated Hydroxyapatite that forms CaTiO₃ " *Journal of Biomedical Materials Research* Vol. 67A, pp.975-980, 2003.

27. Asami K., Saito K., Ohtsu N., Nagata S. and Hanawa T., "Titanium-Implanted CaTiO₃ Films and their Changes in Hank's Solution", *Surf. Interface Anal.* Vol. 35, pp. 483–488, 2003.
28. Ohtsu N., Sato K., Saito K., Asami K., and Hanawa T., "Calcium Phosphates Formation on CaTiO₃ Coated Titanium", *J Mater Sci: Mater Med* Vol. 18 pp. 1009–1016, 2007.
29. Yin, LX., Younq B. and Julian A.F., "In Vivo Biocompatibility of a Novel Ceramic-Metal Biocomposite", *Key Engineering Materials* Vol. 284-286, pp 807-810, 2005.
30. Asamia K., Ohtsua N., Saitoa K., and Hanawab T., "CaTiO₃ Films Sputter-Deposited Under Simultaneous Ti-Ion Implantation on Ti-Substrate", *Surface & Coatings Technology* Vol. 200, pp. 1005-1008, 2005.
31. Ohtsu N., Saito K., Asami K., Hanawa T., "Characterization of CaTiO₃ thin film Prepared by Ion-Beam Assisted Deposition", *Surface & Coatings Technology* Vol. 200 pp. 5455 – 5461, 2006.
32. Ohtsu N, Sato K, Saito K, Hanawa T, Asami K. "Evaluation of Degradability of CaTiO₃ thin film in Simulated Body Fluids", *Mater Trans* Vol. 45, pp.1778–1781, 2004.
33. Holliday S., Stanishevsky A., "Crystallization of CaTiO₃ by Sol-Gel Synthesis and Rapid Thermal Processing", *Surface & Coatings Technology* Vol. 188–189, pp. 741– 744, 2004.
34. Montenero A., Gnappi G., Ferrari F., Ceasari M., Savioli E., Mattogno L., Kaciulis S., Fini M., "Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrate", *Journal of Materials Science* Vol. 35, pp. 2791 – 2797, 2000.
35. Balamurugan A., Kannan S., Rajeswari S., "Evaluation of TiO₂ Coatings Obtained using the Sol-Gel Technique on Surgical Grade Type 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid", *Materials Letters* Vol. 59, pp.3138 – 3143, 2005.
36. N.J. ARFSTEN, A. EBERLE, J. OTTO AND A. REICH, "Investigations on the Angle-Dependent Dip Coating Technique (ADDC) for the Production of Optical Filters", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Vol. 8, pp.1099–1104, 1997
37. Peltola T., Patsi M., Rahiala H., Kangasniemi I. and Yli-Urpo A., "Calcium Phosphate Induction by sol-Gel Derived Titania Coatings on Titanium Substrate in Vivo", *J Biomed Mater Res* ; Vol. 48(3) pp. 504-10, 1998.
38. Haddow D. B., James P. F., and Van Noort R., "Characterization of Sol-Gel Surfaces for Biomedical Applications." *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, Vol. 7, pp. 255, 1996.
39. Quea W., Khorb K.A., Xub J.L., Yu L.G., "Hydroxyapatite/titania Nanocomposites Derived by Combining High-energy ball Milling with Spark Plasma Sintering Processes", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28 , pp. 3083–3090, 2008.
40. Webster, T. J., Ergun, C., Doremus, R. H., Siegel, R. W. and Bizios, R., "Enhanced Functions of Osteoblast on Nanophase Ceramics", *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 1803, 2000.
41. Burgos M. and Langlet M., "Condensation and Densification Mechanism of Sol-Gel TiO₂ Layers at Low Temperature", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Vol. 16, pp. 267–276, 1999.
42. Maghjian A., Monshi A., Fathi M.H., "Synthesize of CaTiO₃ nano-particles with Sol-gel Route for Biomedical Applications", *Conference of National nano-materials & nano-technology*, Iran, pp. 46, 2009.
43. Cullity B. D., "Elements Of X Ray Diffraction" Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1956.
44. Manik S.K., Pradhan S.K., Pal M., "Nanocrystalline CaTiO₃ Prepared by Soft-chemical route", *Physical E*, Vol. 25, pp. 421-424, 2005.
45. Jin X., Sun D., Zhang M., Zhu Y. and Qian J., "Investigation on FTIR Spectra of Barium Calcium Titanate Ceramics", *J Electroceram* Vol. 22, pp. 285–290, 2009.
46. Collins A. M., Spickermann Ch., Mann S., "Synthesis of Titania Hollow Microspheres using Non-Aqueous Emulsions", *Journal of material chemistry* Vol. 13, pp. 1112–1114, 2003.
47. Goldstein, G. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E., "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis", Plenum Press ,New York, 1981.
48. KAJIHARA K. and YAO T., "Macroporous Morphology of the Titania Films Prepared by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly(ethylene glycol). IV. General Principle of Morphology Formation and Effect of Heat Treatment", *Journal of Sol-Gel Science and Technology* Vol. 17, pp. 173–184, 2000.
49. Negishi N., Takeuchi K., Ibusuki T., "Preparation of the TiO₂ Thin Film Photocatalyst by the Dip-Coating Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol 13(1-3), pp. 691-694, 1998.
50. Ong J.L., Lucas L.C. "Post-deposition heat Treatment for Ion Beam Sputter Deposited Calcium phosphate Coatings", *Biomaterials* ; Vol. 15, pp.337–341, 1992.
51. Yoshinari M., Ohtsuka Y., Derand T., "Thin Hydroxyapatite Coating Produced by the Ion Beam Dynamic Mixing Method", *Biomaterials* Vol. 15, pp. 529–535, 1994.
52. Ohtsu N., Sato K., Saito K., Hanawa T. and Asami K., "Evaluation of Degradability of CaTiO₃ thin Film in Simulated Body Fluids", *Mater Trans* , Vol. 45, pp. 1778–1781, 2004