

ساخت و بررسی خواص سیمان استخوانی بر پایه آلفا تری کلسیم فسفات متخلخل شده با روش نوین استفاده از گاز دی‌اکسید کربن

روشنک اسدی تبریزی^{*}، سعید حصارکی و علی زمانیان

پژوهشکده نانوفناوری و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۹/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۱/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۱/۱۶

چکیده

در این تحقیق برای تولید ماکروتخلخل‌ها در سیمان کلسیم فسفاتی بر پایه آلفا تری کلسیم فسفات، از گاز دی‌اکسید کربن محلول در فاز مایع سیمان استفاده شده است. فاز پودر سیمان شامل ۹۰٪ آلفا تری کلسیم فسفات و ۱۰٪ هیدروکسی آپاتیت و فاز مایع محلول ۴ درصدی Na_2HPO_4 حاوی ۲۵ درصد آب گازدار بود. سیمان متخلخل با مخلوط کردن فاز جامد و فاز مایع ایجاد شد که آزاد شدن گاز CO_2 محلول در مایع بواسطه تنش‌های مکانیکی ایجاد شده در اثر همزدن خمیر سیمان بود. نتایج آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نشان داد که ریزساختار سیمان شامل تخلخل‌های درشت با اندازه میانگین حدود $70 \mu\text{m}$ است و مورفولوژی سیمان قرار گرفته در محلول شبیه به مایعات بدن، نانوبلورک‌های تیغه‌ای شکل هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم را نشان می‌داد که همان فاز مشابه فاز مینرالی استخوان است. وجود نانوبلورهای آپاتیت در کنار آلفا تری کلسیم فسفات واکنش نکرده در الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های غوطه‌ور شده در محلول شبیه بدن نیز مشاهده شد. طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه نیز بیانگر تشکیل هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم کربناتی بود. این نانوبلورها سرعت حلالیت بالایی دارند که سبب جایگزینی سریع‌تر استخوان بجای آنها می‌گردد. میزان تخلخل کل در نمونه متخلخل شده حدود ۴۷٪ و میزان ماکروتخلخل ایجاد شده ۳/۱٪ بود. محدوده استحکام فشاری بعد از ۱۴ روز قرارگیری در محلول شبیه به مایعات بدن از ۳ به ۱۷ MPa رسید. زمان گیرش اولیه سیمان حدود ۱۶ دقیقه اندازه‌گیری شد.

واژه‌های کلیدی: سیمان کلسیم فسفات، آلفا تری کلسیم فسفات، نانوبلور هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم، سیمان متخلخل.

۱- مقدمه

کلسیم فسفات بطور معمول در کاربردهای ترمیم استخوان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. معمولاً فاز آلفا به عنوان پیش ماده در سیمان‌های استخوانی مورد استفاده قرار می‌گیرد در حالیکه فاز بتا بطور مستقیم به عنوان یک جایگزین استخوانی استفاده می‌شود [۲]. این سیمان‌های هیدرولیک تزریق‌پذیر می‌توانند پس از کاشت در بدن با

به علت شباهت بالای ترکیب شیمیایی و ساختار سیمان‌های کلسیم فسفاتی با ماده معدنی بدن انسان و در نظر داشتن این فرضیه که رهایش یون کلسیم، استخوان‌سازی را تحریک خواهد کرد، آلفا و بتا تری

^{*}عهده‌دار مکاتبات: روشنک اسدی تبریزی

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانوفناوری و مواد پیشرفته

تلفن: ۰۲۲۸۵-۶۷۰۲۶۳، دورنگار: ۰۴۱۳۹-۶۲۰۴۲۳-۰۲۶۳، پست الکترونیکی: roshanak.assadi@gmail.com

به مایعات بدن (SBF) در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

پودر اولیه سیمان حاوی ۹۰٪ α -TCP و ۱۰٪ HA (مرک، ۲۱۴۳) بود. HA موجود در پودر اولیه برای تسریع جوانه‌زی و رشد نانوبلورهای HA در طی فرآیند گیرش و غوطه‌وری در محلول SBF اضافه گردیدند [۳]. α -TCP از روش سنتز حالت جامد تهیه شد [۱۴] که در طی فرآیند حرارت‌دهی مخلوط همگن CaCO_3 (مرک، ۲۰۷۶) و CaHPO_4 (مرک، ۲۱۴۴) در 1350°C به مدت ۶ ساعت بدست آمد. سپس کلوخه در هوا کونچ شده و خردایش گردید و اندازه ذرات حدوداً به $10\ \mu\text{m}$ رسید. فاز مایع محلول ۴ درصدی Na_2HPO_4 بود که برای تولید نمونه متخلخل حاوی ۲۵ درصد آب اشباع شده با گاز CO_2 بود که مقدار گاز CO_2 محلول در آب در حدود $70\ \text{g/l}$ بود. نمونه کنترل فاقد آب گازدار یعنی همان عامل تخلخل‌زا نیز برای مقایسه خواص ساخته شد. نمونه‌های ساخته شده به چهار دسته تقسیم شدند که همگی بلافاصله به مدت ۱ روز در اینکوباتور قرار گرفتند (دمای 37°C و رطوبت ۱۰۰٪) و سپس به مدت ۱، ۷ و ۱۴ روز درون محلول شبیه مایعات بدن (SBF) نگهداری شدند. آزمون زمان گیرش اولیه بر اساس استاندارد ASTM-C260 با استفاده از سوزن گیلومر انجام شد. به منظور اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌هایی با قطر $6\ \text{mm}$ و ارتفاع $12\ \text{mm}$ توسط قالب تفلونی ساخته شدند و استحکام فشاری آنها با دستگاه اندازه‌گیری خواص مکانیکی سنتام مدل STM 20 تعیین شد. برای شناسایی فازهای موجود در نمونه‌ها از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل فلیپس PW3710 با چشمه $\text{Co-K}\alpha$ استفاده شد. همچنین آزمون FTIR نیز با دستگاه مدل Vector33 Bruker در محدوده $4000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ با دقت $2\ \text{cm}^{-1}$ انجام پذیرفت. برای بررسی ریزساختار و مطالعات ریخت‌شناسی سطح نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Mira 3-XMU استفاده شد. تخلخل کلی نمونه‌ها، (P_t) نیز طبق رابطه ۲ بدست آمد [۱۵]:

استخوان طبیعی جایگزین شوند. آلفا تری کلسیم فسفات با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ قادر است طبق معادله ۱ و یک واکنش غیرمخرب برای بافت‌های مجاور و شرایط هیدراتاسیون نزدیک pH و دمای بدن به هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم تبدیل شود [۳].



در صورت رسوب آپاتیت به شکل نانوبلور، همزمان هم سرعت جذب سیمان در بدن بالا می‌رود و هم ساختار آن به فاز مینرالی استخوان انسان نزدیکتر خواهد بود. به منظور بالا بردن سرعت جذب سیمان‌ها پس از کاشت در بدن، لازم است تا سیمان ساختاری متخلخل با تخلخل‌های با اندازه میکرونی داشته باشد [۴]. تا سلول‌های استخوانی بتوانند به درون آن نفوذ کرده و رشد کنند و بعلاوه سرعت حل شدن سیمان در مایع بدن افزایش یابد [۵].

روش‌های متعددی برای ایجاد ماکروتخلخل‌ها در سیمان وجود دارند مانند انحلال نمک و فروشویی آن از سیمان [۶]. استفاده از عوامل حباب‌زا [۷]، استفاده از فایبرهای قابل جذب [۸]، استفاده از پلیمرهای قابل جذب [۹]، استفاده از عوامل کف‌زا [۱۰]، استفاده از تکنیک امولوسیون روغن [۱۱]، استفاده از ذرات منجمد [۱۲] و استفاده از سورفکتانت‌ها [۱۳].

روش معرفی شونده در این تحقیق روشی نو برای ایجاد تخلخل بر مبنای استفاده از گاز دی‌اکسید کربن محلول در فاز مایع سیمان می‌باشد بگونه‌ای که ۲۵٪ فاز مایع سیمان را آب گازدار حاوی دی‌اکسید کربن فوق اشباع تشکیل می‌دهد. در نتیجه هیچ ناخالصی یا ترکیب اضافی به منظور ایجاد تخلخل وارد ترکیب نهایی سیمان نمی‌شود که نکته حائز اهمیت است. طی مخلوط‌سازی پودر سیمان و مایع سیمان حاوی گاز CO_2 ، آزاد شدن گاز CO_2 محلول در مایع بخاطر تنش‌های مکانیکی ایجاد شده در اثر همزدن خمیر سیمان باعث ایجاد تخلخل می‌گردد. زمان گیرش، میزان تخلخل‌ها، تاثیر ایجاد تخلخل‌ها بر تبدیل فاز اولیه به نانوبلور هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم و مورفولوژی سیمان قبل و بعد از قرارگیری در محلول شبیه

محدوده زمانی خروج حباب‌های گاز CO₂ هنوز سفت نشده است ابعاد تخلخل‌ها بدلیل ویسکوزیته کم خمیر اندکی کاهش می‌یابد. شکل ۱ نمودارهای XRD نمونه‌های کنترل و حاوی عامل گازدار را پس از ۱ روز در اینکوباتور، ۷، ۱۴ و ۲۱ روز پس از غوطه‌وری در SBF نشان می‌دهد.

جدول ۱: نتایج اندازه‌گیری تخلخل کلی، ماکروتخلخل و میکروتخلخل در هر دو نمونه کنترل و حاوی آب گازدار.

کد نمونه	نوع سیمان	ماکروتخلخل (%)	میکروتخلخل (%)	تخلخل کل (%)
Ctrl	کنترل	صفر	۴۵/۱±۱/۶	۴۵/۱±۱/۶
25G	حاوی ۲۵٪ آب گازدار	۳/۱±۱/۷	۴۳/۷±۰/۸	۴۶/۸±۲/۲

$$P_t = 100(1 - \frac{d_b}{d_t}) \quad (2)$$

که در آن d_b دانسیته بالک و d_t دانسیته پودر نمونه بود. همچنین میزان ماکروتخلخل‌ها، P_{macro} نیز از رابطه ۳ بدست آمد:

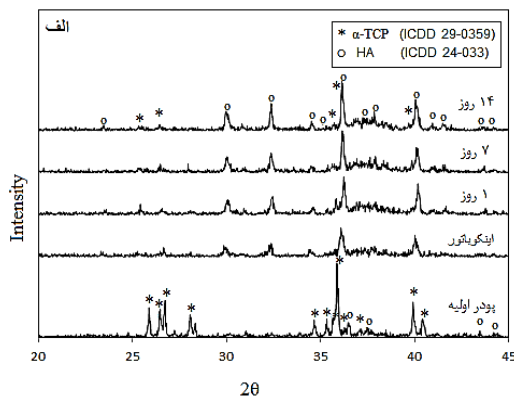
$$P_{macro} = 100(1 - \frac{d_b}{d_{cpc=0}}) \quad (3)$$

که d_{cpc=0} دانسیته بالک نمونه‌های فاقد عامل ایجاد کننده تخلخل می‌باشد. تخلخل کلی نیز از رابطه زیر تعیین شد:

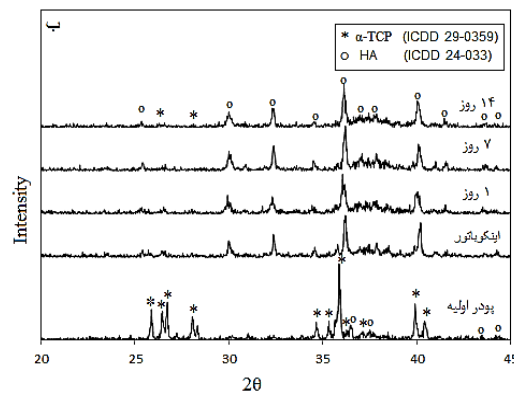
$$P_t = P_{macro} + P_{micro} \quad (4)$$

۳- نتایج و بحث

زمان گیرش اولیه نمونه‌های کنترل (سیمان فاقد عامل گاز CO₂) و سیمان حاوی ۲۵ درصد آب اشباع گازدار به ترتیب ۱۸ و ۱۶ دقیقه بود. ملاحظه می‌شود که با افزودن آب گازدار زمان گیرش کاهش یافته است که علت آن را می‌توان چنین استدلال کرد که ریزساختار متخلخل ایجاد گشته بوسیله آب گازدار به آب اجازه نفوذ و پخش شوندگی بهتر و بیشتر در اطراف ذرات پودر را می‌دهد. همچنین باعث هیدراته شدن بیشتر از طریق افزایش کانال‌های ریز درون خمیر سیمان می‌گردد که به آب اجازه ترکندگی بیشتر پودر سیمان را می‌دهد که این امر باعث بالاتر رفتن سرعت گیرش می‌گردد [۱۶]. میزان تخلخل نمونه‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده‌اند. نتایج این جدول نشان می‌دهند که با ایجاد عامل حاوی گاز در ترکیب مایع سیمان درصد تخلخل‌ها افزایش می‌یابد. میزان تخلخل کلی نمونه حاوی CO₂، ۴۶/۸±۲/۲٪ و نمونه کنترل ۴۵/۱±۱/۶٪ می‌باشد. به عبارتی با افزودن آب گازدار در ترکیب سیمان، ۳/۱٪ ماکروتخلخل ایجاد می‌گردد. نتایج با این فرضیه بدست آمده‌اند که ماکروتخلخل تنها به علت فرآیند افزودن آب گازدار ایجاد شده‌اند و تخلخل درونی سیمان که حین گیرش ایجاد می‌شود تنها به میکروتخلخل‌ها مربوط می‌شود. بنابراین سیمان فاقد آب گازدار هیچ ماکروتخلخلی ندارد. البته توجه به این نکته نیز ضروری است که چون خمیر در



(الف)

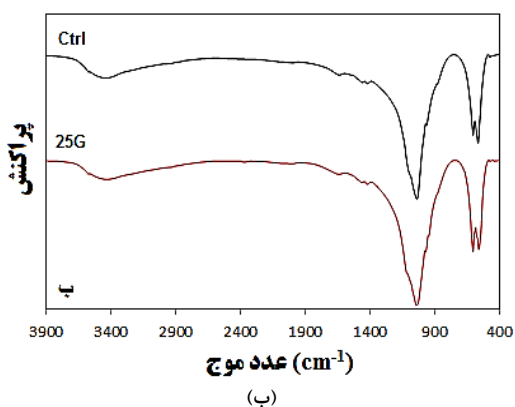
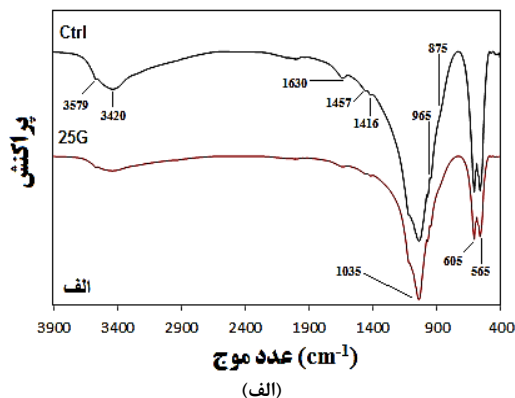


(ب)

شکل ۱: نتایج XRD نمونه‌های، الف) کنترل، و ب) حاوی آب گازدار.

ملاحظه می‌شود که با این روش هیچ ناخالصی یا ترکیب اضافی به منظور ایجاد تخلخل وارد ترکیب نهایی سیمان

ارتعاشی $\nu_2\text{CO}_3^{2-}$ (که در نمونه‌های ۱۴ روز غوطه‌ور شده در SBF بیشتر خود را نشان می‌دهد) و باندهای مشاهده شده در 1416 cm^{-1} و 1457 cm^{-1} به $\nu_3\text{CO}_3^{2-}$ اختصاص دارند که مشخصه جانشینی CO_3^{2-} به جای PO_4^{3-} در شبکه آپاتیت هستند. تنها تفاوت نمودارهای ۱ روز قرار گرفته در اینکوباتور و ۱۴ روز غوطه‌ور گشته در SBF در میزان جانشینی CO_3^{2-} بجای PO_4^{3-} در شبکه آپاتیت است که در نمونه‌های ۱۴ روز غوطه‌ور گشته در SBF افزایش یافته است زیرا یون‌های کربنات به وفور در محیط SBF یافت می‌شوند که در شبکه آپاتیت نفوذ نموده‌اند و حضور تخلخل‌ها به عنوان عاملی در تسریع این عمل در نمونه‌های حاوی آب گازدار بوده است.

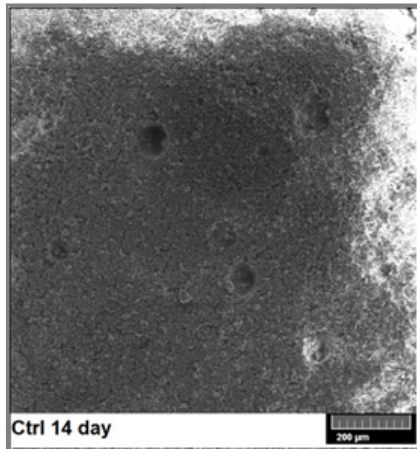


شکل ۲: نمودارهای FTIR نمونه‌های (الف) ۱ روز قرار گرفته در اینکوباتور و (ب) ۱۴ روز غوطه‌ور شده در محلول SBF.

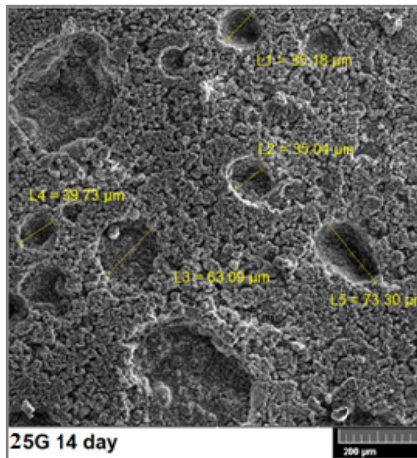
در نمونه‌های ۱ روز اینکوباتور رفته (نمودار الف) شدت باندها در نمونه کنترل نسبت به نمونه حاوی آب گازدار بیشتر است که بیانگر بلورینگی بیشتر نمونه کنترل نسبت

نمی‌شود و تنها شدت پیک‌های HA پس از ۱ روز قرارگیری در اینکوباتور و با بالاتر رفتن روزهای غوطه‌وری افزایش یافته و از شدت پیک اصلی α -TCP کم شده است که بیانگر بالاتر رفتن میزان تبدیل α -TCP به HA با بیشتر شدن زمان ماندگاری در SBF است. پیک‌های پودر اولیه سیمان باریک و بلند هستند که نشان از کریستالین بودن کامل فازهای موجود در پودر سیمان اولیه دارد اما با بالا رفتن زمان غوطه‌وری در SBF پیک‌های HA ظاهر شده پهن‌تر می‌گردند که علت آنرا می‌توان به نانوسایز بودن کریستال‌های رسوب کرده مربوط دانست [۱۷]. همچنین با افزایش بی‌نظمی در شبکه بلورین مانند عدم حضور صفحات خاص در مکان‌های مورد نظر و یا جایگزینی‌های یونی که باعث ایجاد کرنش در شبکه کریستالین می‌شوند، درجه بلورینگی کاهش می‌یابد. میزان α -TCP تبدیل شده به HA در نمونه با آب گازدار از نمونه کنترل بیشتر است. این موضوع بیانگر این است که فرآیند متخلخل‌سازی توسط آب گازدار، اثری مثبت بر هیدرولیز α -TCP داشته است. علت را می‌توان چنین استدلال کرد که ریزساختار متخلخل به آب اجازه نفوذ بهتر در اطراف ذرات پودر را می‌دهد، در نتیجه سرعت واکنش هیدرولیز بالا می‌رود. ماکروتخلخل‌ها شرایط را برای رشد نانوبلورک‌های هیدروکسی آپاتیت که از طریق فرآیند انحلال و رسوب اتفاق می‌افتد بهبود داده‌اند. لازم به یادآوری است که آپاتیت غیراستوکیومتری ساختار آپاتیت استوکیومتری را دارد و الگوهای پراش اشعه X این دو تفاوتی با یکدیگر ندارند [۱۸]. شکل ۲ نمودارهای FTIR نمونه‌های کنترل و ۲۵ درصد گازدار را پس از ۱ روز قرارگیری در اینکوباتور و ۱۴ روز پس از غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. در این طیف باندهای جذبی 965 cm^{-1} ($\nu_1\text{PO}_4$)، 1035 cm^{-1} و 1085 cm^{-1} ($\nu_3\text{PO}_4$)، 565 cm^{-1} و 605 cm^{-1} ($\nu_4\text{PO}_4$) مشخصه آپاتیت هستند. باند مربوط به آب جذبی در 1630 cm^{-1} قابل مشاهده است. باند مشخصه آب در 3420 cm^{-1} نیز در نمودار وجود دارد. شانه مشاهده شده در 3579 cm^{-1} به ارتعاش کشسان گروه هیدروکسیل (OH) فاز آپاتیت اختصاص دارد و بیانگر این موضوع است که فاز آپاتیت موجود در سیمان نسبتاً هیدروکسیل‌دار (هیدروکسی آپاتیت) می‌باشد. باند 875 cm^{-1} به حالت

[۲۱]. شکل ۴ تصویر FE-SEM نمونه کنترل و حاوی ماکروتخلخل را با بزرگنمایی ۲۰۰ نشان می‌دهد.



(الف)

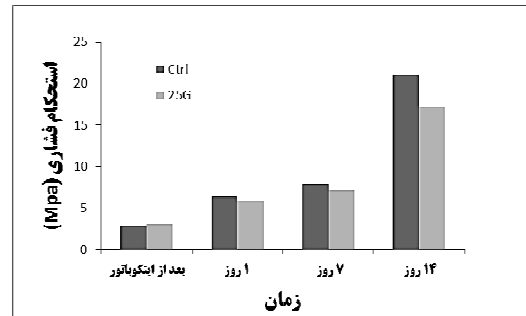


(ب)

شکل ۴: تصویر FE-SEM با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر، (الف) نمونه کنترل و (ب) حاوی عامل گازدار.

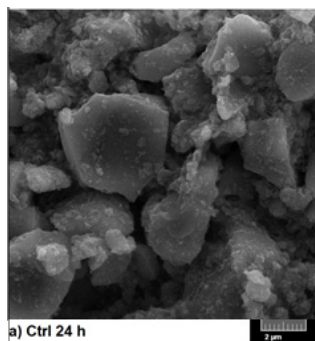
این تصاویر حضور تخلخل‌های درشت که مقدار آنها از روش دانسیته محاسبه شده و در جدول ۱ آورده شده را نشان می‌دهد. در نمونه کنترل که فاقد عامل تخلخل‌زا می‌باشد ماکروتخلخلی ایجاد نشده است، در حالی که در نمونه حاوی عامل تخلخل‌زا تقریباً توزیع یکنواختی از ماکروتخلخل‌ها با اندازه متوسط تقریبی $70 \mu\text{m}$ دیده می‌شود که به صورت هموزن در حجم سیمان ظاهر گشته‌اند. البته در تصویر تعدادی تخلخل با اندازه ماکرو نیز دیده می‌شوند که ناشی از حبس هوا در حین تهیه خمیر سیمان و هم زدن پودر و فاز مایع هستند [۲۲].

به نمونه حاوی آب گازدار است. تصمیم در مورد وجود یون HPO_4 بسیار مشکل است زیرا به باند CO_3^{2-} کمک می‌کند. جانشینی HPO_4 بجای PO_4^{3-} بی‌نظمی قابل توجهی را وارد ساختار آپاتیت می‌کند و بیانگر این موضوع است که محصول واکنش هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم است و با احتمال زیاد دارای فرمول $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (CDHA) است [۱۹].

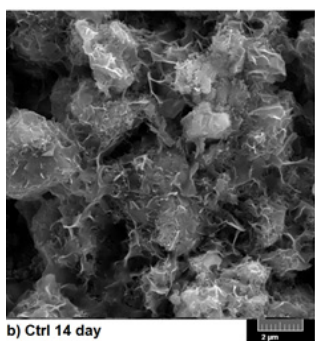


شکل ۳: استحکام فشاری نمونه فاقد عامل گازدار (کنترل) و نمونه حاوی ۲۵ درصد عامل گازدار.

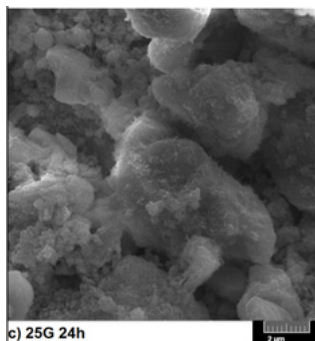
استحکام فشاری مربوط به نمونه کنترل و حاوی آب گازدار در شکل ۳ نشان داده شده است. بدیهی است که استحکام فشاری سیمان متخلخل شده کمتر از سیمان کنترل می‌باشد. استحکام نمونه متخلخل ۱ روز قرار گرفته در اینکوباتور تقریباً ۳ MPa است که پس از ۱۴ روز قرارگیری در SBF به ۱۷ MPa می‌رسد. این اعداد برای نمونه کنترل ۲/۹ و ۲۱ MPa است. دلیل افزایش استحکام در اثر نگهداری نمونه‌ها در محلول SBF، تبدیل فاز اولیه سیمان یعنی α -TCP به نانوبلورک‌های هیدروکسی آپاتیت است جاییکه درهم تنیدگی نانوبلورک‌ها باعث ایجاد استحکام در سیمان می‌شود [۲۰]. بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که استحکام فشاری تابعی از میزان پیشرفت واکنش هیدرولیز α -TCP به آپاتیت است. علی‌رغم اینکه استحکام مکانیکی نمونه‌ها پایین بود، نتایج بدست آمده در محدوده مشابه و یا بالاتر از اعداد مشابه گزارش شده در سیمان‌های تولید شده با همین میزان تخلخل بود. لازم به یادآوری است که به علت استحکام مکانیکی نسبتاً کم سیمان کلسیم فسفات، این مواد برای کاربردهای تحت بار بکار نمی‌روند و تخلخل موجود در ساختمان آنها فضایی را برای بافت در حین رشد و عروق خونی فراهم می‌سازد



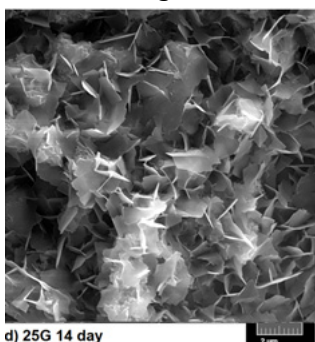
(الف)



(ب)



(ج)



(د)

شکل ۵: تصاویر FE-SEM با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰X برای نمونه‌های، الف) کنترل ۲۴ h قرار گرفته در اینکوباتور، ب) کنترل ۱۴ روز قرار گرفته در SBF، ج) متخلخل ۲۴ h ساعت قرار گرفته در اینکوباتور و د) متخلخل ۱۴ روز قرار گرفته در SBF.

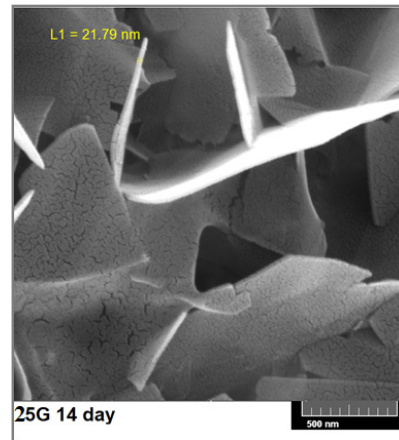
ماکروتخلخل‌ها باعث افزایش پدیده استخوان‌زایی و زیست تخریب‌پذیری سیمان می‌شوند [۲۳]. شکل ۵ تصویر FE-SEM با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر سیمان کنترل و گازدار را برای نمونه‌های قرار گرفته در اینکوباتور و ۱۴ روز نگهداری شده در SBF را نشان می‌دهد. در مورد نمونه‌های ۱۴ روزه ذراتی دیده می‌شود که از طریق بلورهای کوچکتر یا صفحات تیغه‌ای شکل به هم متصل گشته‌اند. به نظر می‌رسد در نمونه‌های ۱ روز در اینکوباتور رفته این بلورها در حال شکل‌گیری هستند در حالیکه در نمونه‌های ۱۴ روزه این صفحات به وضوح در تصاویر قابل رویت هستند. واکنش گیرش سیمان‌های بر پایه α -TCP استفاده شده در این تحقیق، بر اساس واکنش تبدیل α -TCP به هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم با فرمول $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (CDHA) است. این تبدیل در دو مرحله صورت می‌گیرد. مرحله اول واکنش حل شدن ذرات α -TCP است که به ایجاد یک حالت فوق اشباع از یون‌های کلسیم و فسفر در اطراف ذرات TCP منجر می‌شود. مرحله دوم فرآیند جوانه‌زنی هتروژن و رشد کریستال‌های CDHA بر روی ذرات α -TCP صورت می‌گیرد [۲۴]. زمانیکه کریستال‌های CDHA در هم تنیده می‌شوند، غلافی از کریستال‌هایی که ذرات α -TCP را در بر گرفته‌اند، پدید می‌آید و ادامه واکنش تبدیل α -TCP توسط نفوذ کنترل می‌شود. شبکه در هم تنیده، مسئول خواص مکانیکی سیمان است. به نظر می‌رسد که جوانه‌زنی هتروژن کریستال‌های آپاتیت از افزودن آب گازدار تاثیر چندانی نمی‌پذیرد. تیغه‌های نانوبلورک‌های هیدروکسی آپاتیت در نمونه متخلخل شده کامل‌تر از نمونه کنترل رشد کرده‌اند که می‌توان علت آن را چنین استدلال کرد: ماکروتخلخل‌ها شرایط بهتری را برای رشد نانوبلورک‌های هیدروکسی آپاتیت که از طریق فرآیند انحلال و رسوب که مکانیزم اصلی رشد بلورهای آپاتیت است فراهم می‌نماید. در هم قفل‌شدگی این نانوبلورک‌ها به وضوح در تصاویر مشاهده می‌شود که همان عامل بالاتر رفتن استحکام با قرارگیری در محلول SBF است. با گذشت زمان بیشتر، وجود آمدن تعداد بیشتری از نانوکریستال‌ها سبب قفل‌شدگی و ساختار فشرده‌تری از CDHA در نمونه‌های متخلخل شده نسبت به نمونه‌های کنترل شده است.

به فاز مینرالی بافت سخت دارد. استحکام بدست آمده در این روش در محدوده اعداد گزارش شده در مقالات با همین میزان تخلخل است و همچنین این فرآیند باعث کاهش زمان گیرش سیمان می‌گردد.

مراجع

- [1] D. Loca, M. Sokolova, J. Locs, A. Smirnova, Z. Irbe, *Materials Science and Engineering: C*, **49**, 2014, 106.
- [2] J. Zhang, W. Liu, V. Schnitzler, F. Tancret, J.M. Boulter, *Acta Biomaterialia*, **10**, 2014, 1035.
- [3] R. Carrodeguas, S. De Aza, *Acta Biomaterialia*, **7**, 2011, 3536.
- [4] D. Pastorino, C. Canal, M.P. Ginebra, *Acta Biomaterialia*, **12**, 2015, 250.
- [5] D. Meng, L. Dong, Y. Wen, Q. Xie, *Materials Science and Engineering: C*, **47**, 2015, 266.
- [6] M. Markovic, S. Takagi, L.C. Chow, *Key Engineering Materials*, **192**, 2000, 773.
- [7] S. Hesaraki, D. Sharifi, *Bio-medical Materials and Engineering*, **17**, 2007, 29.
- [8] H.H. Xu, J.B. Quinn, *Biomaterials*, **23**, 2002, 193.
- [9] Y. Zuo, F. Yang, J.G. Wolke, Y. Li, J.A. Jansen, *Acta Biomaterialia*, **6**, 2010, 1238.
- [10] S. Sarda, M. Nilsson, M. Balcells, E. Fernandez, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **65**, 2003, 215.
- [11] M. Bohner, *Key Engineering Materials*, **192**, 2000, 765.
- [12] X. Qi, J. Ye, Y. Wang, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **89**, 2009, 980.
- [13] S. Ahmadzadeh-Asl, S. Hesaraki, A. Zamanian, *Advances in Applied Ceramics*, **110**, 2011, 340.
- [14] G. Cicek, E.A. Aksoy, C. Durucan, N. Hasirci, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **22**, 2011, 809.
- [15] S. Hesaraki, F. Moztaarzadeh, D. Sharifi, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, **83**, 2007, 80.
- [16] K. Hemmati, S. Hesaraki, A. Nemati, *Ceramics International*, **40**, 2014, 3961.
- [17] M.A. Melo, M.D. Weir, L.K. Rodrigues, H.H. Xu, *Dental Materials*, **29**, 2013, 231.
- [18] M.C. Wang, W.J. Shih, I.M. Hung, H.T. Chen, M.H. Hon, H.H. Huang, *Ceramics International*, **41**, 2015, 1223.
- [19] S. Hesaraki, A. Zamanian, F. Moztaarzadeh, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **86**, 2008, 208.
- [20] E.B. Montufar, T. Traykova, E. Schacht, L. Ambrosio, M. Santin, J.A. Planell, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **21**, 2010, 863.
- [21] M. Mohammadi, S. Hesaraki, M. Hafezi-Ardakani, *Ceramics International*, **40**, 2014, 8377.
- [22] A. Forouzandeh, S. Hesaraki, A. Zamanian, *Ceramics International*, **4**, 2014, 1081.
- [23] A. Almirall, G. Larrecq, J. Delgado, S. Martinez, J. Planell, M. Ginebra, *Biomaterials*, **25**, 2004, 3671.
- [24] N. Kanakaris, E. Fragakis, S. Gudipati, O. Obakponovwe, P. Giannoudis, *Injury Extra*, **43**, 2012, 90.
- [25] N. Nezafati, F. Moztaarzadeh, S. Hesaraki, Z. Moztaarzadeh, *Ceramics International*, **39**, 2013, 289.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، ضخامت صفحات کریستال‌های آپاتیت رسوب کرده در این روش در حدود ۲۰-۳۰ nm می‌باشد. این نانوبلورها سرعت حلالیت بالایی دارند که سبب جایگزینی سریع‌تر استخوان بجای آنها و التیام سریع‌تر آسیب دیدگی در بدن می‌گردد [۲۵]. با افزودن میزان آب گازدار امکان افزایش درصد تخلخل‌ها وجود دارد که می‌تواند موضوع تحقیقات آینده باشد.



شکل ۵: تصویر FE-SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ X برای نمونه متخلخل ۱۴ روز قرار گرفته در SBF.

۴- نتیجه‌گیری

سیمان ماکرومتخلخل با توزیع یکنواختی از تخلخل‌های درشت در یک سیستم کلسیم فسفات‌ی بر پایه α -TCP ۹۰٪ با استفاده از آب گازدار فوق اشباع کربناتی در فاز مایع سیمان قابل تهیه است. مزیت عمده این روش سادگی فرآیند، بی‌اثر بودن بر خواص شیمیایی سیمان حین گیرش و وارد نکردن هیچگونه عامل اضافی علاوه بر ترکیب اصلی در ساختار سیمان می‌باشد. وجود تخلخل‌های ایجاد شده با این روش باعث رشد نانوبلورهای هیدروکسی آپاتیت کم کلسیم از واکنش مواد اولیه سیمان می‌شود که حضور این نانوبلورها سبب بهبود سریع‌تر شکستگی گردیده و ساختار چنین آپاتیتی شباهت بیشتری