

بررسی رفتار پخت و خواص شیمیایی لعاب شیشه-سرامیک دندانی نانوفلوروآپاتیت-فلوروکاناسیتی

بهارک بهداروند دهکردی^{۱*}، بیژن افتخاری یکتا^۲ و علی نعمتی^۳

- ۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مواد و متالورژی، تهران، ایران
- ۲- دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مواد و متالورژی، تهران، ایران
- ۳- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مواد و متالورژی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۰/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۲/۰۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۰۲/۰۳

چکیده

لعاب شیشه-سرامیک دندانی فلوروکاناسیتی در سیستم $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ برای اولین بار تهیه شده و با افزودن P_2O_5 با مقادیر ۶ و ۳ درصد وزنی و Li_2O با مقادیر ۵/۰ و ۱ درصد وزنی، به ترکیب پایه سعی در کاهش دمای پخت و بهبود مقاومت شیمیایی آن شد. مواد اولیه در کوره الکتریکی در دمای 1450°C به مدت ۲ ساعت در بیشینه دما ذوب و مذاب حاصل در آب مقطر سریع سرد شد. فریت‌های حاصل پس از آسیاب و خشک شدن، به روش پرس تک محوره به قرص‌هایی به قطر ۱۰ mm و ارتفاع ۵ mm شکل‌دهی شدند. پخت لعاب‌ها در ۴ دمای متفاوت انجام شد. فازهای نهایی در دمای بهینه پخت، توسط XRD شناسایی شد. مقاومت شیمیایی نمونه‌ها پس از پخت، با توجه به میزان کاهش وزن آنها محاسبه شد. مورفولوژی بلورها توسط SEM و آنالیز عنصری آنها توسط EDX بررسی شد. در بین ترکیبات، افزودن ۵/۰ درصد وزنی اکسید لیتیم به همراه ۳ درصد وزنی اکسید فسفر، موجب افزایش مقاومت شیمیایی و کاهش دمای پخت لعاب به دمای 930°C شد. طبق استاندارد دندانی (ISO 6872)، از این لعاب می‌توان به عنوان لایه مات بر روی زیرپایه‌های دندانی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوفلوروآپاتیت، فلوروکاناسیت، لعاب دندانی، مقاومت شیمیایی.

۱- مقدمه

جزئی هستند که زنجیره‌های چندتایی یا تک اتصال تتراهدراکس تشکیل یک ساختار مستحکم و مقاوم را می‌دهند. یکی از سیلیکات‌های زنجیره‌ای چند جزئی که در سال‌های اخیر در کاربردهای زیستی از آن استفاده شده شیشه-سرامیک فلوروکاناسیتی است [۱]. ساختار فلوروکاناسیت جزء سیلیکات‌های زنجیره‌ای بر پایه اینوسیلیکات‌ها می‌باشد. شیشه‌های این سیستم چند جزئی را می‌توان با دیاگرام فازی $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O/K}_2\text{O}$

از خواص مهم یک شیشه-سرامیک مورد استفاده در کاربردهای پزشکی و دندان پزشکی، خواص مکانیکی خوب، قابلیت شکل‌پذیری به اشکال پیچیده و زیست‌سازگار بودن آن است. شیشه-سرامیک‌های سیلیکات زنجیره‌ای جزء شیشه-سرامیک‌هایی با خواص مطلوب هستند. سیلیکات‌های زنجیره‌ای، بلورهای چند

* عهده‌دار مکاتبات: بهارک بهداروند دهکردی

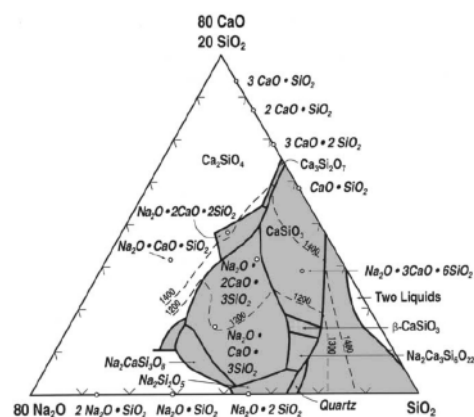
نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۱-۴۴۸۰۴۱۸۱، دورنگار: ۰۲۱-۴۴۸۰۴۱۸۱، پست الکترونیکی: b.behdarvand@gmail.com

خواص مکانیکی ضعیفی است که آن را برای کاربردهای دارای بار نامناسب ساخته است. افزایش میزان CaO و افزودن P_2O_5 به ترکیب شیشه-سرامیک فلوروکاناسیتی باعث تبلور بلورهای فلوروآپاتیت در ساختار فلوروکاناسیت شده، در نتیجه قرارگیری این دو بلور در کنار هم خواص بسیار مطلوبی را به قطعه شیشه-سرامیک می‌دهند [۱،۴]. در کل ایمپلنت‌های دندانی از دو بخش ریشه (پایه) و تاج تشکیل شده‌اند. ریشه یک پایه فلزی می‌باشد که داخل فک قرار می‌گیرد و تاج در بالای آن نصب می‌شود. تاج سرامیکی دندان از چند بخش تشکیل شده است، زیرا یافتن ترکیبی که تمام خواص زیبایی و استحکام را با هم داشته باشد مشکل است. غالباً تاج دارای سه بخش است. در ابتدا یک لایه مات بر روی ریشه که اغلب از جنس آلیاژهای تیتانیومی است اعمال شده، این لایه مات که معمولاً آپاتیتی است، جهت بهبود رنگ، زبری سطح و خواصی از جمله استخوان‌سازی فلزاتی که به عنوان پایه دندان هستند، استفاده می‌شوند. سپس عاج دندان که معمولاً سرامیکی است قرار می‌گیرد و در انتها یک لایه لعاب بر روی عاج اعمال می‌شود [۵،۶]. لعاب‌های سرامیکی پوشش‌هایی هستند که به صورت لایه نازک پیوسته شفاف یا مات با ساختار آمورف یا بلوری قبل و بعد از پخت بدنه بر سطوح بدنه‌ها پوشش داده می‌شوند. هدف از اعمال لعاب، پوشاندن سطح ناصاف بدنه متخلخل، بهبود خواص شیمیایی، مکانیکی و در مواردی الکتریکی بدنه است [۷]. در بیشتر عاج‌های دندانی مخصوصاً عاج‌هایی که از جنس چینی دندانی هستند، تخلخل‌ها و حفره‌هایی در سطح وجود دارند که اجازه ورود باکتری و بزاق دهانی را به درون عاج می‌دهند. در این صورت مکان‌هایی با پتانسیل بالقوه برای رشد جرم دندانی فراهم می‌شود [۸]. برای جلوگیری از این خطرات، سطح توسط یک لعاب پوشش‌دهی و به سطحی صاف، براق و غیرقابل نفوذ تبدیل می‌شود. برای رسیدن به این هدف دو روش معرفی شده است [۵]:

- استفاده از شیشه‌هایی که دمای پخت نسبتاً پایینی داشته و بعد از ساخت تاج دندانی بر روی آن اعمال شده و بسته به جنس لعاب در زمان کوتاهی برای رسیدن به نقطه لعابی شدن حرارت‌دهی می‌شوند.

نشان داد (شکل ۱). فازهای بلوری اصلی، دی سیلیکات سدیم ($Na_2Si_2O_5$) یا مشتقات آن مانند $Na_2Ca_3Si_6O_{16}$ هستند که می‌توان تحت شرایط تعادلی به آنها رسید. همچنین جدایش فاز مایع-مایع در زمینه غنی از SiO_2 رخ می‌دهد [۲]. با استفاده از فلئور، فازهای بلوری جدیدی بدست آمد که در سیستم چهار جزئی خالص بدست نمی‌آمد. مهمترین فاز بلوری این سیستم، فلوروکاناسیت ($Na_{3.4}K_{2.3}Ca_5(Si_{12}O_{30})F_4$) است که در ساخت شیشه-سرامیک‌هایی با استحکام زیاد کاربرد دارد. در کنار فلوروکاناسیت، سیلیکات‌های زنجیره‌ای دیگری نیز نظیر اگرلیت ($NaCa_2Si_4O_{10}F$) یا فدوریت که فرمول شیمیایی آن بسیار نزدیک به فلوروکاناسیت است $(K,Na)_2.5(Ca,Na)_7(Si_{16}O_{38})(OH,F)_2$ نیز تشکیل می‌شود [۳]. Beal و همکارانش شیشه-سرامیک‌هایی در سیستم SiO_2 -CaO-R(I) $_2$ O-F ساختند که هدف آنها کنترل تبلور سیلیکات زنجیره‌ای فلوروکاناسیتی $Na_{3.4}K_{2.3}Ca_5(Si_{12}O_{30})F_4$ بود و در سال ۱۹۸۹ هنگام انجام تحقیقاتی بر روی یک ترکیب شیشه پایه فلوروکاناسیتی، کشف کرد که خواص شیشه فلوروکاناسیتی با مقادیر اندکی آلومینا بهبود می‌یابد [۳].



شکل ۱: دیاگرام فازی SiO_2 -CaO- Na_2O [۲].

فلوروکاناسیت ($Ca_5Na_4K_2Si_{12}O_{30}F_4$) دارای ساختار بلوری تیغه‌ای شکلی است که این ساختار تیغه‌ای شکل موجب زیاد شدن استحکام خمشی (>300 MPa) و تانفس شکست ($3-5$ MPa.m^{1/2}) می‌شود [۴]. فلوروآپاتیت دارای شباهت ساختاری با بافت‌های سخت بدن از جمله استخوان و دندان است اما به تنهایی دارای

P_2O_5 به عنوان افزودنی و عامل جوانه‌زا برای نانوبلورهای فلورواپاتیت با درصدهای متفاوت استفاده شد. به منظور کنترل بهتر فرآیند ساخت، از فریت و فرآیند پخت فریت شیشه استفاده شد. در مرحله بعد با حفظ ترکیب شیشه پایه از نوع فسفردار، به منظور کاهش بیشتر دمای پخت لعاب از Li_2O با درصدهای متفاوت استفاده شد. طبق استاندارد دندانی ISO 6872, 2008، ترکیبی با دمای پخت پایین و مقاومت شیمیایی نسبتاً خوب به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

جدول ۱ درصد وزنی ترکیب‌های انتخاب شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. برای تامین اکسیدهای مذکور از سیلیس همدان، کربنات کلسیم، کربنات پتاسیم، کربنات سدیم، اکسید فسفر و فلورین شرکت مرک و اسید بوریک صنعتی استفاده شد. Al_2O_3 ، به منظور بهبود خواص زینتر مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط مواد اولیه پس از همگن‌سازی در کوره الکتریکی در دمای $1450^\circ C$ به مدت ۲ ساعت ذوب شد. سپس مذاب حاصل به درون آب مقطر تخلیه و فریت حاصل آسیاب شد. با افزودن درصد مناسب رطوبت و چسب توسط پرس تک محوره، قرص‌هایی با قطر ۱۰ mm و ارتفاع ۵ mm شکل‌دهی شدند. پس از خشک شدن در دمای $150^\circ C$ تحت عملیات زینترینگ (پخت) قرار گرفتند. به منظور بدست آوردن دمای بهینه زینتر لعاب‌ها و همچنین اثرات دما بر نحوه پخت آنها و اثر افزودن اکسید فسفر و اکسید لیتیم بر رفتار پخت، نمونه‌ها در ۴ دمای ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و ۹۸۰ درجه سانتیگراد پخت شدند. پس از پخت، آنالیز فازی توسط روش پراش پرتو ایکس از دستگاه مدل Philips X'pert pro ساخت کشور هلند، انجام شد. ریزساختار نمونه‌ها و نوع عناصر موجود در هر فاز توسط دستگاه SEM Philips XL30 مورد بررسی قرار گرفت. فلوجارت کارهای عملی در شکل ۱ آورده شده است. طبق استاندارد دندانی (ISO 6872, 2008) کاهش وزن نمونه‌ها برای کاربردهای زیرپایه دندانی در اسید استیک ۴ درصد حجمی با دمای $80^\circ C$ و به مدت ۱۶ ساعت باید

پخت نهایی تاج در شرایط کنترل شده‌ای قرار می‌گیرد که لایه سطحی آن ذوب شده و به لعابی سطحی و غیرقابل نفوذ تبدیل گردد.

علیرغم مدارک موجود در مورد موفقیت طولانی مدت کاشت‌های دندانی، باید به موارد عدم موفقیت کاشت‌ها نیز توجه نمود، اغلب این شکست‌ها به واسطه یکپارچگی ضعیف بافت‌های هم‌بند با کاشت‌ها است. از نقطه نظر بیولوژیکی، اجازه یکپارچگی با بافت نرم و سخت و ممانعت از چسبندگی باکتری‌ها و جرم دندانی از خصوصیات یک زیرلایه کاشت‌ها است و این مورد نیازمند مطالعه بیشتر است. استفاده از وسایل سرامیکی که حاوی فسفات کلسیم باشد، یکی از راهکارهای مناسب برای افزایش پاسخ‌های بافتی در فصل مشترک کاشت‌ها دندانی است.

استفاده از مواد کلسیم فسفات به صورت توده‌ای یا به شکل ذرات یا به عنوان پوشش‌هایی بر روی زیرلایه‌های فلزی، مورد توجه بسیاری از محققان است [۹]. قسمت معدنی دندان طبیعی اساساً از بلورهای آپاتیت ساخته شده است. جانشینی OH با فلوراید (F)، آپاتیته پایدارتر از لحاظ شیمیایی تولید می‌کند. چون همسایگی فلوراید با شکل متقارن به همسایگی کلسیم نزدیک‌تر است تا به همسایگی هیدروکسی با شکل غیرمتقارن و دو اتمی. این موضوع دلیل مقاومت بهتر دندان‌ها پس از فلوراید تراپی است [۱۰، ۱۱]. به دلیل دارا بودن مقادیر زیاد مواد قلیایی و قلیایی خاکی در ترکیب شیشه-سرامیک فلوروکاناسیتی، با افزودن درصد مناسب B_2O_3 ، امکان تهیه لعاب در این سیستم وجود دارد [۱۲].

حضور فلورید در ترکیب این شیشه-سرامیک موجب آنتی‌باکتریال شدن محیط دهان می‌شود. همچنین استفاده از افزودنی P_2O_5 موجب تبلور بلورهای فلورواپاتیت با ابعاد نانو شده و علاوه بر زیست‌سازگار شدن به بهبود خواص این لعاب کمک خواهد کرد [۱۳]. یکی از خواص مهم برای لعاب‌های دندانی و شیشه-سرامیک‌هایی که به عنوان ماده دندانی به کار می‌روند، مقاومت در برابر اسید می‌باشد. در این تحقیق ابتدا ترکیب پایه با مراجعه به مطالعات دیگر محققین انتخاب و لعاب پایه در سیستم $B_2O_3-SiO_2-K_2O-Na_2O-CaO-CaF_2$ تهیه شد. سپس از

جدول ۱: ترکیب لعاب‌ها (درصد وزنی).

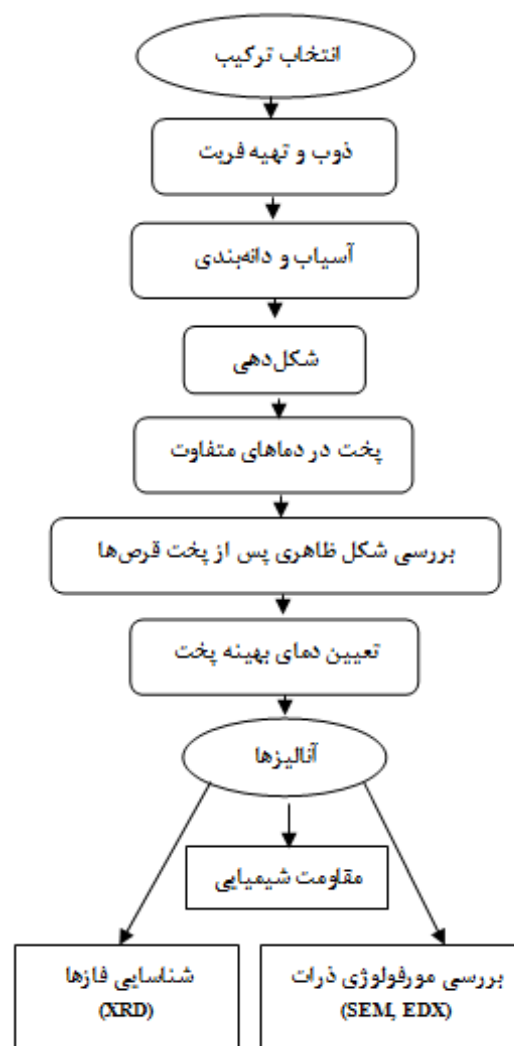
کد نمونه	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Li ₂ O
G1	۴۸	۱۱/۵	۶/۵	۷/۵	۱۰/۵	۱۴	۲	—	—
G2	۴۸	۱۱/۵	۶/۵	۷/۵	۱۰/۵	۱۴	۲	۳	—
G3	۴۸	۱۱/۵	۶/۵	۷/۵	۱۰/۵	۱۴	۲	۶	—
G4	۴۸	۱۱/۵	۶/۵	۷/۵	۱۰/۵	۱۴	۲	۳	۰/۵
G5	۴۸	۱۱/۵	۶/۵	۷/۵	۱۰/۵	۱۴	۲	۳	۱

۱۶ ساعت قرار گرفتند و پس از خروج از اسید، به مدت ۴ ساعت در خشک‌کن در دمای °C ۱۵۰ خشک شدند. از محاسبه اختلاف بین دو وزن خشک، قبل و بعد از آزمایش و تقسیم آن بر مساحت سطح، کاهش وزن نمونه‌ها که معیاری از عکس مقاومت شیمیایی است برحسب $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ بدست آمد.

۳- نتایج و بحث

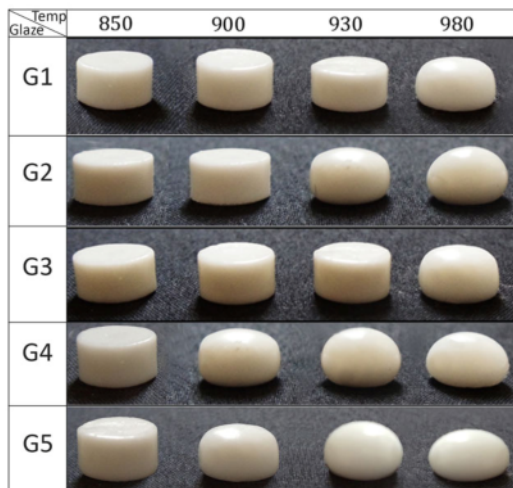
شکل ۲، تصاویر بدست آمده از لعاب‌های پخته شده در دماهای متفاوت را نشان می‌دهد. در ترکیب G1، قرص‌های زینتر شده در دمای کمتر از °C ۹۸۰ حالت گردشدگی (لعابی شدن) را پیدا نکردند اما در حدود دمای °C ۱۰۳۰ تقریباً شفاف و نیمه‌لعابی شدند. نمونه G2 بر عکس نمونه G1 و G3 با افزایش دما، کاملاً به حالت کروی تبدیل شد و در دمای حدود °C ۹۸۰ لعابی گشت. ترکیب G3 با افزایش دمای پخت حتی تا °C ۱۰۳۰، نه تنها لعابی نشده بلکه این افزایش دما موجب دفرمگی قرص‌ها شد. در مورد G3، با توجه به نوع ترکیب و نتایج حاصل از XRD می‌توان دلیل رفتار غیرعادی این ترکیب را حضور بیشتر اکسید فسفر و بالا بودن امکان جدایش فاز توسط این اکسید و در نتیجه بوجود آمدن دو فاز شیشه و تبلور بیشتر دانست. دفرمگی در این ترکیب احتمالاً ناشی از ذوب ناگهانی فازهای اگریت و فلوروکاناسیت و ایجاد فاز شیشه زیاد در دماهای بیشتر از °C ۱۰۰۰ می‌باشد. با توجه به نتایج بدست آمده، از بین سه ترکیب G1، G2 و G3، ترکیب G2، از شرایط پخت مناسب‌تر، اما دمای لعابی شدن نسبتاً بالایی برخوردار بود. با افزودن Li₂O سعی در کاهش بیشتر دمای لعابی شدن بر پایه ۳ (درصد وزنی)

کمتر از $122 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ باشد. ابتدا مساحت سطح ۵ نمونه از هر ترکیب، محاسبه و وزن آنها با ترازوی دقت 0.0001 g اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌ها در محلول اسید استیک ۴ درصد حجمی در دمای °C ۸۰ به مدت



شکل ۱: فلوچارت کارهای عملی.

در تبلور فازها بوجود نیامده اما بر خلاف ترکیب G2 که در محدوده لعابی شدنش (980°C)، پیک‌های فلورواپاتیت بیشتر مشاهده می‌شود، در هر دو ترکیب G4 و G5 با نزدیک شدن به دمای لعابی شدن (930°C)، از شدت پیک‌های کاسپیدین کاسته شده و فاز فلوروکاناسیت در کنار فلورواپاتیت مشاهده می‌شود.



شکل ۲: تصاویر لعاب‌های پخته شده G1، G2، G3، G4 و G5 در دماهای ثابت.

مقاومت در برابر اسید (مقاومت شیمیایی) نمونه‌هایی که در دو دمای 930°C و 980°C زینتر شدند، محاسبه شده و میزان کاهش وزن نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. طبق استاندارد ISO 6872, ISO dental standard، موادی که دارای مقاومت شیمیایی کمتر از $122 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ باشند مناسب برای پوشش‌رویی دندان به عنوان لعاب و پایه‌های دندانی بدون نیاز به پوشش، می‌باشند. موادی که دارای مقاومت شیمیایی کمتر از $2000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ باشند مناسب برای پوشش دندان به عنوان لعاب زیرین هستند و توسط لعابی که دارای مقاومت شیمیایی مناسب‌تری است قابلیت پوشش‌دهی دارند. با توجه به نتایج جدول ۲، در هر دو دما، نمونه G3 دارای بیشترین و نمونه G1 دارای کمترین پایداری شیمیایی است. با مقایسه اعداد بدست آمده، ملاحظه می‌شود که نمونه G3 دارای مقاومت به اسید بیشتری (پایداری شیمیایی) نسبت به نمونه G1 است، می‌توان گفت حضور P_2O_5 در نمونه‌های G2 و G3 با افزایش مقاومت شیمیایی همراه است. در ضمن با توجه به

اکسید فسفر شد. پس از پخت قرص‌های لیتیم‌دار مشخص شد که دمای لعابی شدن ترکیبات G4 و G5 به دمای حدود 930°C کاهش یافته است. حالت لعابی شدن متأثر از فاز مذاب ایجاد شده در اثر افزایش دما است و هر چه فاز مذاب ایجاد شده سیالیت بیشتری داشته باشد نمونه راحت‌تر و در دمای کمتری رفتار لعابی شدن را از خود نشان می‌دهد. در حین فرآیند زینترینگ و پخت، همواره جریان گرانی و تبلور در رقابت با یکدیگر هستند. کاهش سیالیت متأثر از تبلور بیشتر است. با در نظر گرفتن نتایج پخت و پراش پرتو ایکس، به نظر می‌رسد سیالیت فاز مذاب در دماهای کم، بر تبلور غالب بوده، اما با افزایش دما، تبلور و رشد بلورها بیشتر شده و موجب گرانی و فاز مذاب تشکیل شده، گردیده است. همین امر موجب شده که با افزایش دمای پخت در ترکیب G1 و G3، لعابی شدن به تعویق افتد.

با مقایسه نتایج الگوهای پراش اشعه ایکس بدست آمده در دمای نهایی پخت (شکل ۳)، در ترکیب G1، فازهای نهایی، فلوروکاناسیت $(\text{Ca}_3\text{Na}_4\text{K}_2(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{OH},\text{F})_4)$ و زئولیت $(\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2)$ ، می‌باشند. در ترکیب G2، از دمای 765°C به بعد، فازی به نام کاسپیدین $(\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2)$ متبلور شد. به دلیل اینکه این فاز از نوع سیلیکات فلوریت کلسیم است با حضور CaF_2 در ساختار آن، امکان تشکیل این فاز در کنار فلوروکاناسیت بسیار محتمل است [۱]. در این ترکیب با افزایش دما، به دلیل لعابی و شیشه‌ای شدن این ترکیب در دمای 980°C ، از شدت پیک‌های تبلور کاسته شده و همانگونه که انتظار می‌رفت در این دما، فازهای سیلیکاتی (فلوروکاناسیت، کاسپیدین و زئولیت) در زمینه شیشه حل شده و موجب لعابی شدن ترکیب G2 شده‌اند. ترکیب G3، دچار تبلور زود هنگام و دیرگداز شده که این تبلور همانگونه که بیان شد، مانع از لعابی شدن این ترکیب گشت. به دلیل حضور بیشتر اکسید فسفر و تبلور بیشتر فاز فلورواپاتیت، زمینه شیشه فقیر از کلسیم شده و فازی به نام اگرلیت $(\text{NaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F})$ تبلور یافته و موجب به تعویق افتادن و کمتر متبلور شدن فاز فلوروکاناسیت شد. در مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس سه ترکیب G2، G4 و G5 (شکل ۴)، با افزودن اکسید لیتیم، تغییرات چندانی

اسید، اتصال قوی برقرار کرده و محصول این واکنش ممکن است اسید بسیار مخرب HF باشد. این اسید موجب خوردگی بیش از اندازه فاز شیشه موجود در ساختار و حتی بلورها می‌شود. در نتیجه حضور یون F^- بر مقاومت شیمیایی اثر منفی خواهد داشت [۱۶].

جدول ۲: نتایج مقاومت در برابر اسید نمونه‌های G1, G2, G3, G4 و G5.

کد نمونه	میزان کاهش وزن $930\text{ }^\circ\text{C}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	میزان کاهش وزن $980\text{ }^\circ\text{C}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
G1	90.5 ± 18	1073 ± 21
G2	343 ± 11	463 ± 14
G3	217 ± 10	354 ± 8
G4	368 ± 13	476 ± 10
G5	524 ± 14	585 ± 13

ترکیب شیمیایی، شرایط دینامیکی و pH حلال، انرژی سطحی و موبیلیته یون‌های موجود در ساختار و زبری سطح از عواملی هستند که بر روی مقاومت شیمیایی اثر می‌گذارند [۱۴]. مقاومت شیمیایی کم شیشه-سرامیک فلوروکاناسیتی و مقاوم نبودن آن در برابر محلول‌های شیمیایی به دلیل مطالب ذکر شده در بالا است. اما با حذف یا کاهش جدایش فازی مایع-مایع در این سیستم در طی فرآیند پخت می‌توان مقاومت شیمیایی را بهبود داد [۱۴، ۱۵].

با افزودن اکسید لیتیم در دو ترکیب G4 و G5، میزان فاز شیشه‌ای و حضور عناصری مانند کلسیم و سدیم در زمینه، بیشتر از ترکیب G2 است. افزایش مقدار فاز شیشه‌ای موجب افزایش انحلال در اسید و کاهش مقاومت شیمیایی می‌شود. دمای لعابی شدن دو ترکیب لیتیم‌دار، به حدود $930\text{ }^\circ\text{C}$ کاهش یافت که این مطلب بیانگر افزایش بیشتر فاز شیشه‌ای در این دو ترکیب است. در حالیکه دمای لعابی شدن ترکیب G2 بیشتر بوده، در نتیجه مقدار فاز شیشه‌ای آن کمتر از این دو ترکیب است. شاید بیشتر بودن فاز شیشه‌ای ترکیبات لیتیم‌دار موجب کاهش مقاومت شیمیایی در آنها شده است. علاوه بر آن، نرخ حل شدن یون کلسیم در اسید استیک ۴٪ حجمی در شیشه-سرامیک‌های فلوروکاناسیتی، بیشتر از سایر یون‌های موجود در این شیشه-سرامیک است. با توجه به

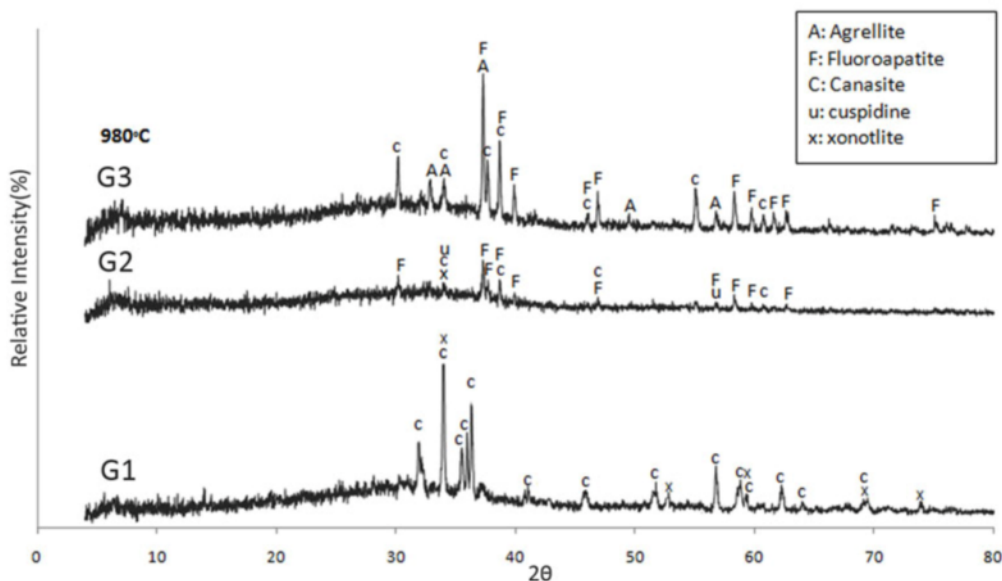
الگوی پراش پرتو ایکس، می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه G3 به علت بیشتر بودن فاز اصلی فلوروپاتیت و کمتر بودن فلوروکاناسیت (به دلیل ضعیف بودن این فاز در برابر اسیدها و کم بودن مقاومت شیمیایی آن) و مخصوصاً نبود فاز زنولیت، مقاومت به اسید بیشتر بوده است. همانگونه که پیش‌بینی شده بود با افزایش دمای پخت و همچنین حل شدن مقداری از فازهای بلوری و افزایش زمینه شیشه‌ای، مقاومت شیمیایی در دمای $980\text{ }^\circ\text{C}$ کاهش یافت. سیلیکا، اتصالات نسبتاً ضعیفی دارد و در نتیجه نمونه‌های دارای فازهای سیلیکاتی مانند فاز فلوروکاناسیت و زنولیت، مقاومت شیمیایی ضعیف‌تری را نسبت به ترکیبات حاوی فاز فلوروپاتیت از خود نشان می‌دهند [۱۴، ۱۵].

قابلیت انحلال شیشه تابعی از حضور گونه‌های قلیایی در شیشه می‌باشد. در شیشه فلوروکاناسیتی پس از تبلور، یون‌های آزاد شده که از شیشه باقیمانده در سیستم وجود دارد مسئول افزایش قابلیت انحلال در محلول آبی هستند. شیشه باقیمانده ممکن است مقدار K^+ بیشتری در مقایسه با شیشه اصلی داشته باشد. یون‌های K^+ و Na^+ به دلیل کوچک بودن شعاع یونی آنها از تحرک یونی بالایی برخوردار هستند و هم از زمینه شیشه و هم از بلورهای فلوروکاناسیت قابلیت حل شدند دارند [۱۴].

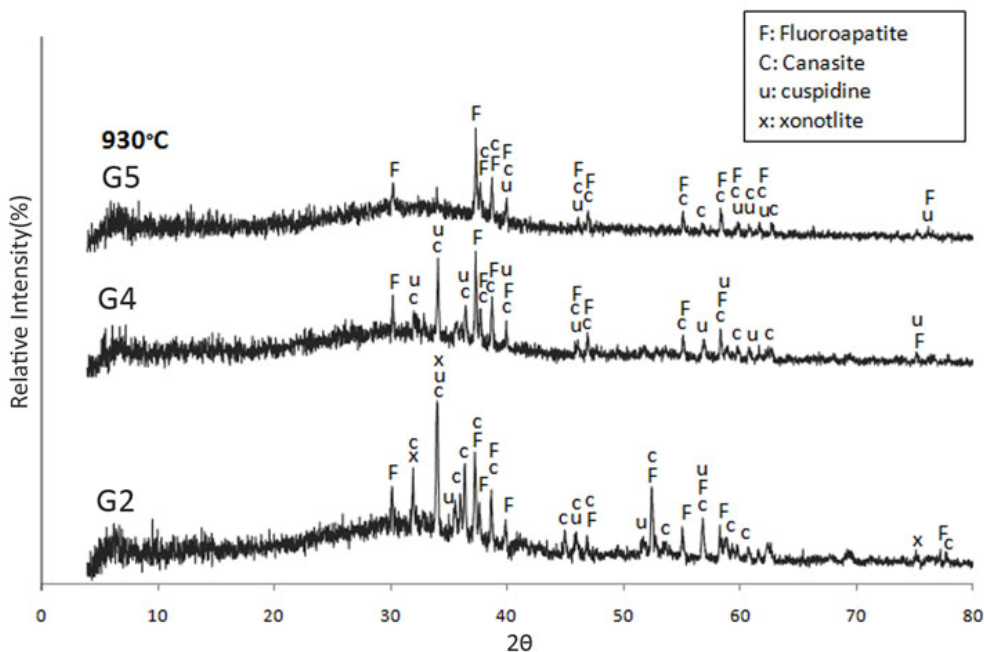
نرخ حل شدن یون‌های موجود در شیشه-سرامیک فلوروکاناسیتی در اسید استیک ۴٪ حجمی به صورت رابطه ۱، گزارش شده است [۱۵]:



فازهای زنولیت و کاسپیدین هر دو دارای اتصالات سیلیکایی و همچنین دارای درصد زیادی کلسیم هستند. حمله شیمیایی به دلیل وجود یون‌های H^+ به شبکه شیشه‌ای و وجود این دو فاز بلوری در ساختار نمونه‌ها موجب از هم گسیختگی پیوندهای Si-O می‌شود. وجود CaF_2 که حاوی یون کلسیم است و از قابلیت انحلال زیادی برخوردار است، نیز موجب افزایش انحلال شیمیایی می‌شود. علاوه بر موارد ذکر شده، یون F^- به دلیل داشتن بار منفی زیاد و داشتن موبیلیته بالا، با یون H^+ موجود در



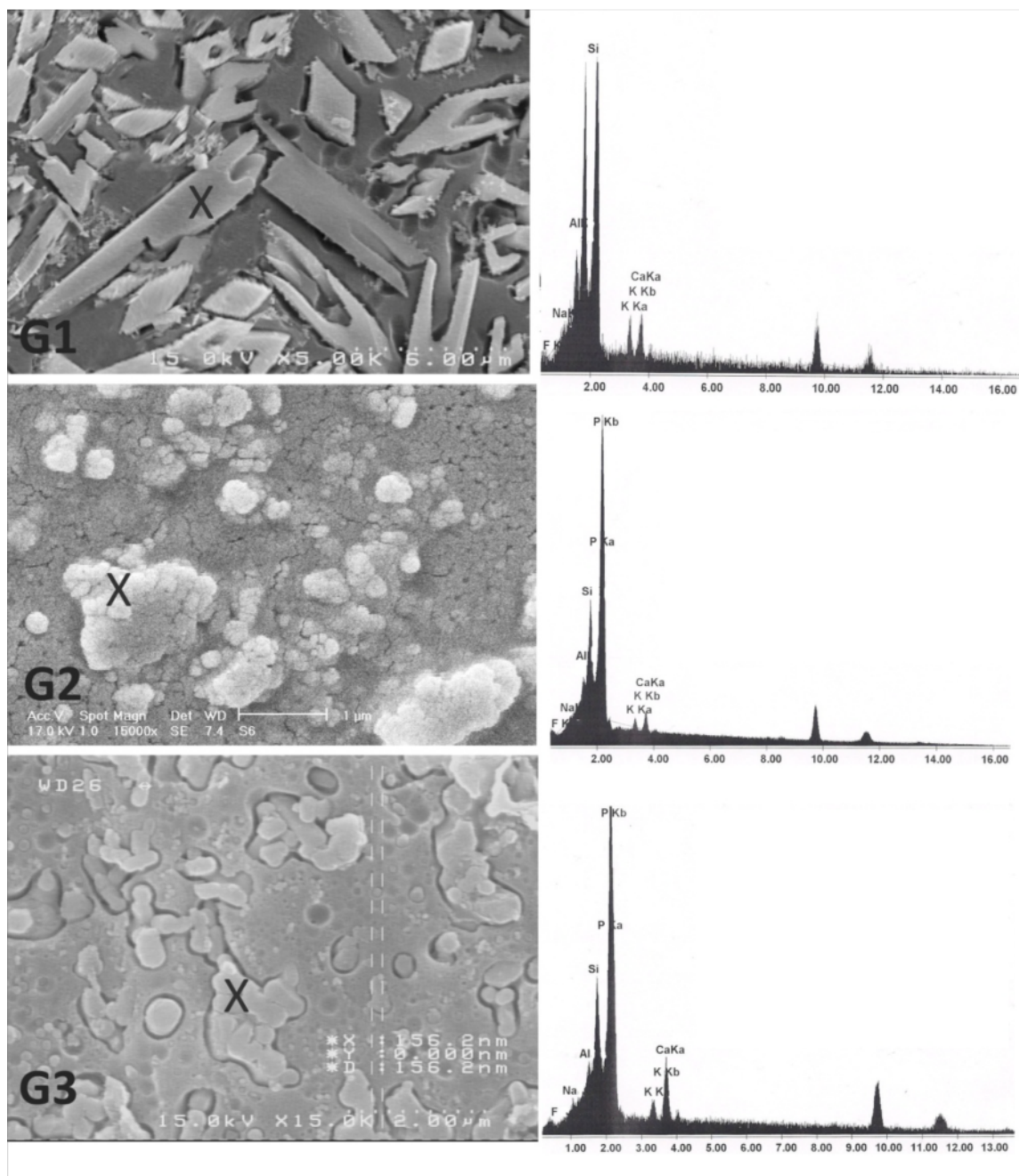
شکل ۳: نتایج XRD نمونه‌های G1، G2، و G3 در دمای نهایی پخت ۹۸۰ °C.



شکل ۴: نتایج XRD نمونه‌های G2، G4، و G5 در دمای نهایی پخت ۹۳۰ °C.

کم شدن مقاومت در برابر اسید دو ترکیب G4 و G5 را به دلیل حضور بیشتر فاز کاسپیدین نیز بیان کرد. با توجه به تصاویر SEM (شکل‌های ۴ و ۵)، مشخص شد که نمونه‌های حاوی اکسید فسفر از ساختار ریزدانه‌تری نسبت به نمونه‌های بدون اکسید فسفر برخوردار هستند.

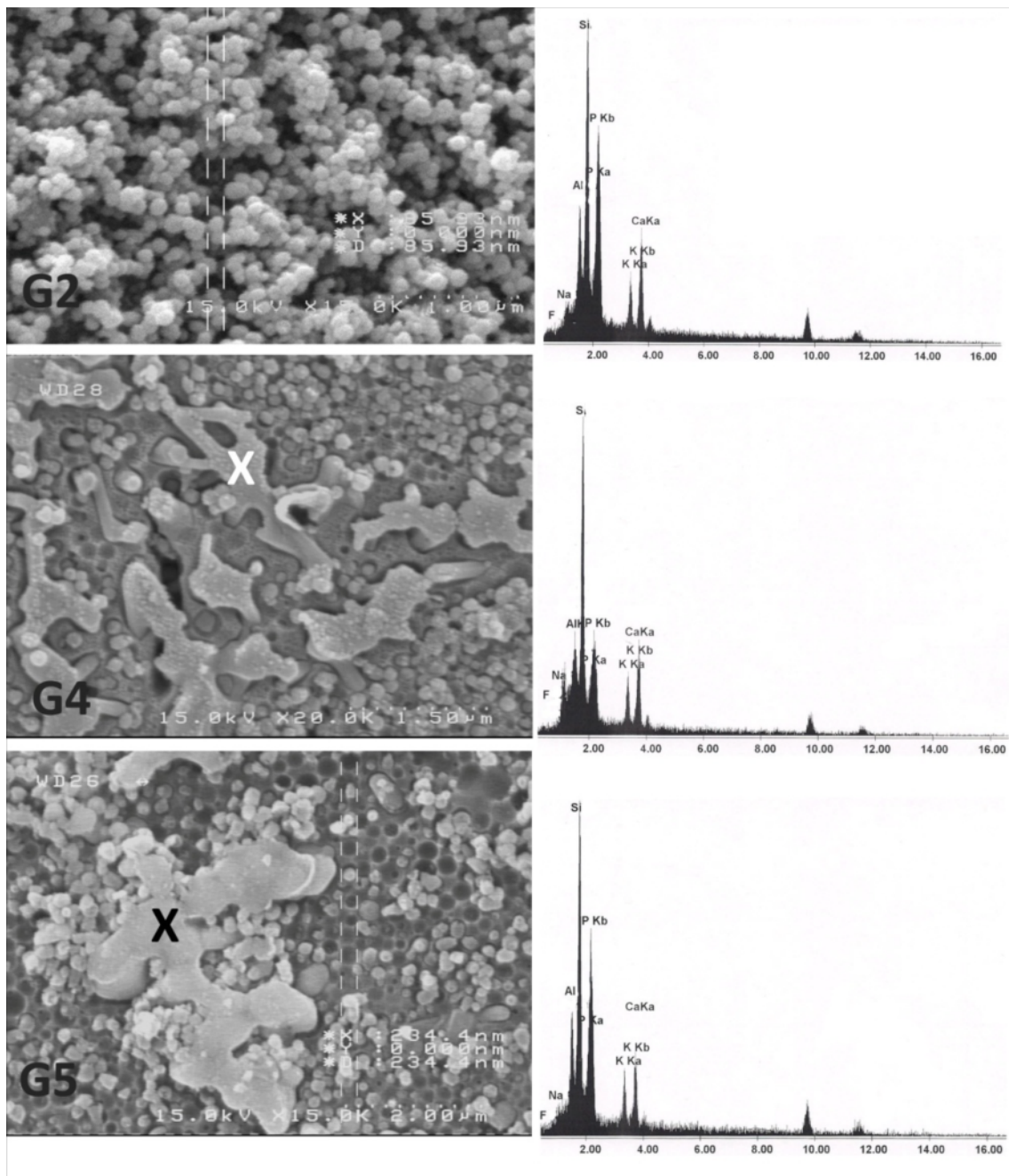
نتایج XRD، فاز کاسپیدین در ترکیبات حاوی لیتیم، نسبت به ترکیب G2، بیشتر متبلور شده است. به دلیل اینکه فاز کاسپیدین جزء فازهای فلوراید کلسیم سیلیکاتی است که دارای درصد بالایی از یون‌های Ca^{2+} و F^- است، به دلایل ذکر شده در مورد لعاب‌های فسفاتی، شاید بتوان



شکل ۵: تصاویر SEM و آنالیز نقطه‌ای EDX نمونه‌های G1، G2 و G3 در دمای نهایی پخت ۹۸۰ °C.

شد که افزودن Li_2O موجب درشت شدن اندازه بلورکها و بلورها (که در اصطلاح Coarsening است) شده است. در ترکیب G5، فاز فلوروکاناسیت در مقایسه با دو ترکیب G2 و G4 از شرایط تبلور مناسبی برخوردار نیست و علاوه بر آن مقاومت شیمیایی کمتری دارد. ترکیب G4 علاوه بر کم کردن دمای لعابی شدن، همانگونه که ذکر شد از

حضور P_2O_5 مانع از رشد بلورهای فلوروکاناسیت شده با تبلور بلورهای فلوروپاتیت، رشد تیغه‌ای شکل بلورهای فلوروکاناسیت متوقف شده و سیستم به سمت بلورهایی با ابعاد نانو متمایل می‌شود. همچنین به دلیل نزدیک بودن ترکیبات لیتیم‌دار به دمای لعابی شدن آنها و ذوب فازهای سیلیکاتی و پیوستن بلورها در اثر افزایش دما، مشخص



شکل ۶: تصاویر SEM و آنالیز نقطه‌ای EDX نمونه های G2، G4 و G5 در دمای نهایی پخت ۹۳۰ °C.

۴- نتیجه‌گیری

در بین ترکیبات فسفردار، ترکیب G2 به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شد، اما برخلاف خواص مطلوب آن از دمای لعابی شدن نسبتاً زیادی (۹۸۰ °C) برخوردار بود. با حضور اکسید لیتیم در ترکیب G2 (ترکیب G4)، علاوه بر کم شدن دمای پخت لعاب (۹۳۰ °C)، حضور فازهای

شرایط مناسب‌تری جهت حضور فازهای فلوروکاناسیت و فلورواپاتیت در کنار هم نسبت به G2 و G5 برخوردار است. همچنین نتایج بدست آمده از ترکیب G2، تقریباً مشابه با ترکیب G4 است با این تفاوت که افزودن ۵/۰ درصد اکسید لیتیم موجب کاهش دمای لعابی شدن به میزان ۵۰ °C شده است. در نتیجه این ترکیب به عنوان ترکیب بهینه نسبت به ترکیبات دیگر انتخاب شد.

مراجع

- فلوروکاناسیت و نانوبلورهای فلورواپاتیت در دمای لعابی شدن، از شرایط مناسب‌تری برخوردار بودند و در پی آن با تبلور نانوبلورهای فلورواپاتیت و ریزدانه شدن بلورها فلوروکاناسیت در اثر افزودن P_2O_5 ، مقاومت شیمیایی افزایش یافته و با افزودن اکسید لیتیم به دلیل درشت شدن بلورها و ذوب فازهای سیلیکاتی در زمینه شیشه، نسبت به ترکیب G2، مقاومت شیمیایی مخصوصاً در مورد ترکیب حاوی ۱ درصد وزنی اکسید لیتیم، تضعیف شد.
- برطبق استاندارد دندانی ISO 6872، شاید بتوان گفت لعاب G4 با دمای پخت $930^\circ C$ ، به عنوان لعاب زیرین (Opaque shade)، بر روی زیرپایه‌های دندانی قابل استفاده است.
- سپاسگزاری**
- نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از همکاران خود در آزمایشگاه سنتز سرامیک‌ها در دانشگاه علم و صنعت ایران و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (وابسته به معاونت پژوهشی ریاست جمهوری) قدردانی کنند.
- [1] N. Kanchanarat, S. Ghosh, *Journal of Material Science*, **43**, 2008, 759.
- [2] G.H. Beall, *J. Non-Cryst. Solids*, **129**, 1991, 163.
- [3] J. Deubener, M. Holand, W. Holand, N. Janakiraman, V.M. Rheinberger, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **4**, 2011, 1291.
- [4] A. El-Ghannam, P. Ducheyne, *Comprehensive Biomaterials*, **1**, 2011, 157.
- [5] F. Baino, E. Verne, C. Vitale-Brovarone, *Materials Science and Engineering: C*, **29**, 2009, 2055.
- [6] S. Nohut, C. Lu, *Ceramics International*, **38**, 2012, 4979.
- [7] D. Bellucci, V. Cannillo, G. Ciardelli, P. Gentile, A. Sola, *Ceramics International*, **36**, 2010, 2449.
- [8] G. Abolfathi, B. Eftekhari Yekta, *Journal Ceramics-Silikaty*, **55**, 2011, 394.
- [9] E. Verne, M. Bosetti, C.V. Brovarone, C. Moisescu, F. Lupo, S. Spriano, M. Cannas, *Biomaterials*, **23**, 2002, 3395.
- [10] C. Vitale Brovarone, E. Verne, A. Krajewski, A. Ravaglioli, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 2001, 2855.
- [۱۱] محمد رفعی‌نیا، شاهین بنکدار (مترجمین)، "بیومتریال‌ها، اصول و کاربرد"، انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۶، ص ۱-۵۰.
- [12] H. Ming, Z.S. Ren, Z.X. Hua, *Journal of Material Science Mater. Electron*, **22**, 2011, 389.
- [13] H. Kim, Y. Koh, S. Beom Seo, H. Kim, *Materials Science and Engineering: C*, **23**, 2003, 515.
- [14] C.W. Stokes, R. van Noort, R.J. Hand, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 2006, 142.
- [15] K.J. Anusavice, N.Z. Zhang, *Journal Dental Research*, **77**, 1998, 1553.
- [16] S. Martorana, A. Fedele, M. Mazzocchi, A. Bellosi, *Applied Surface Science*, **255**, 2009, 6679.