

تأثير التليد الحراري على المتراكب تيتانيوم-هيدروكسي ابتايت المحضر لتطبيقات سيراميك العظام والاسنان

عبدالسلام خشان سوادي، محمد خماس خلف ، اسامة ناجي عبود ، ماهر حيدر جاسم

وزارة العلوم والتكنولوجيا/ دائرة بحوث المواد

بغداد-العراق

الخلاصة

في هذا البحث اعتمدت طريقة جديدة في تحضير متراكبات سيراميك العظام والاسنان والتي تشمل عملية تليد مركب الهيدروكسي ابتايت بمسحوق التيتانيوم ، حيث تم اولا تحضير مركب الهيدروكسي ابتايت (HAP) باستخدام طريقة السائل الهلامي(صول-جيل) وباختيار مواد التفاعل (خامس اوكسيد الفسفور ونترات الكالسيوم المائية) ومن خلال السيطرة الدقيقة على المتغيرات التي تؤثر على سير التفاعل من اجل الحصول على المنتج المطابق للاستخدام الطبي والنسبة المعتمدة (Ca/P 1.67) وهي (الدالة الحامضية ، درجة حرارة التفاعل ، فترة الانضاج ودرجة حرارة التليد). ثم أجري خلط نسب مختلفة (20-60%) من مسحوق التيتانيوم مع مسحوق الهيدروكسي ابتايت المحضر بالطريقة اعلاه ، وبعد ذلك ليدت العينات بدرجات حرارية تراوحت بين 1000 - 1100م° من اجل التوصل الى منتج مطابق كيميائيا وبيولوجيا لمادة العظم القياسية. قياسات التوافقية الحياتية تمت بغمر النماذج المحضرة في مشابهاة محاليل الجسم لمدة 1-4 اسبوع وقد وجد من خلال البحث ان سمك طبقة الهيدروكسي ابتايت على سطح النماذج المغمورة كانت بمعدل 100 نانومتر وهي ملائمة للتطبيقات الطبية كونها مشابهة لسيراميك العظم الطبيعي.

الكلمات المفتاحية: الهيدروكسي ابتايت، السيراميك الاحيائي، التوافقية البيولوجية ودرجة حرارة التليد

Effects of Sintering Temperature on the Composite Titanium-hydroxyapatite Used in Bones and Teeth Ceramic's Application

Abdulsalam Khashan Swadi Mohamed Khamas Khalaf Osama Naji Aboud
Maher Hayder Jasim

Ministry of Science and Technology/ Directorate of Materials Research
Baghdad- Iraq

E-mail: akswadi@yahoo.com

Abstract

A new system of functionally graded bones and teeth materials is considered in this study by sintering titanium with hydroxyapatite powders. Hydroxyapatite (HAP) was prepared by sol-gel method through the addition of pentoxide phosphoric acid to the suspension of calcium nitrate to give the ratio of Ca/P 1.67 by the limiting controlling of the variables like (pH, reaction temperature, ripening period and sintering temperature). Then HAP product was mixed with titanium powder at different ratios (20-60 wt), Followed by sintering temperature in range of 1000 and 1100°C. The bioactivity was tested in simulated body fluid (SBF) by immersing the samples at several interval periods (1-4 weeks). The mean particles size was found in the range of 100 nm which considered to be convenient for using in medical applications.

Keywords: Hydroxyapatite; Bioceramics; Biocompatibility and Sintering temperature.

المقدمة

طلاب على السبائك المستخدمة في جراحة العظام والاسنان وذلك لزيادة توافقيتها وتعايشها مع انسجة الجسم (Sanosh *et al.*, 2009 and Vijayalakshmi *et al.*, 2012) في هذا البحث تم تحضير مركب الهيدروكسي ابتايت من تفاعل نترات الكالسيوم المائية مع خامس اوكسيد الفسفور وبطريقة السائل الهلامي (الصول-جيل) للحصول على مركب ذو توافقية بيولوجية بنسبة الكالسيوم الى الفسفور (1.67) المتوافقة مع النسبة الحقيقية للعظم الطبيعي ، ثم تشويب المركب الناتج مع مسحوق التيتانيوم وبنسب مختلفة باستخدام الطريقة (كيمو-ميكانيك) وبالتلدين الحراري بدرجات حرارة بين 1000-1100 م° للحصول على افضل نموذج من المادة المحضرة تتمتع من المفروض بافضل الخواص البيولوجية والميكانيكية والمطابقة لمواصفات سيراميك العظام والاسنان.

المواد وطرائق العمل

استخدمت طريقة السائل الهلامي لتحضير مركب الهيدروكسي ابتايت والمتضمنة اضافة محلول نترات الكالسيوم المائية $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ والمذابة بالكحول الايثيلي وبتركيز 2 مولاري الى محلول خامس اوكسيد الفسفور المذاب بالكحول الايثيلي وبتركيز 1,2 مولاري وبالتحريك المستمر خلال فترة التفاعل مع الحفاظ على الدالة الحامضية للتفاعل بحدود (10-11) باستخدام محلول هيدروكسيد الامونيوم لذلك الغرض. ومن خلال السيطرة الدقيقة على كل المتغيرات التي تؤثر على سير التفاعل (الدالة الحامضية 10 ودرجة حرارة التفاعل 40 م° وفترة الانضاج 24 ساعة) ثم جفف الراسب الهلامي الناتج بدرجة حرارة 90 م° لمدة 4 ساعات ومن ثم اجريت عمليات التليد الحراري بدرجات حرارية (900-1200 م°) . طحن الناتج باستخدام المطحنة اليدوية للحصول على مسحوق ناعم واستخدم محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك (0.1) مولاري لغسل المسحوق الناتج

يعتبر التيتانيوم من اهم المواد المعدنية المستخدمة في الحقول الطبية في مجال جراحة العظام والاسنان وذلك باستخدامه كمعدن نقي او من خلال سبائكه ومنها (Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb) او لربط اجزاء العظام المتضررة مع بعضها وذلك لما يتمتع به من توافقية بيولوجية مع انسجة الجسم (عبدالسلام وجماعته 2012 ، Binnaz *et al.*، 2009 و Matthew *et al.* 2012

من ناحية اخرى ، فقد وجد بان المواد السيراميكية التي تحوي مكوناتها على الكالسيوم والفسفور كمادة الهيدروكسي ابتايت $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ وبنسبة (Ca/P 1.67) والمطابقة بيولوجيا الى التركيب الاساسي لمادة العظم الطبيعية ، وعلى هذا الاساس فقد استخدمت انواع مطورة لمادة الهيدروكسي ابتايت من اجل تحسين خواص المركب بيولوجية وكيميائيا وذلك باضافة بعض العناصر مثل (المغنسيوم ، الفلور ، الصوديوم ، والكاربون

(Batin., *et al.*, 2011; Hadeel *et al.*, *al.*, 2011 and Rui, *et al.*, 2012)

مواد سيراميك العظام تعاني من ضعف خواصها الميكانيكية ، ومن اجل التغلب على ذلك فقد اجريت دراسات عديدة لتحسين تلك الخاصية مع الحفاظ على الخواص التركيبية والبيولوجية للمركب السيراميكي ومنها التلدين بمسحوق التيتانيوم بالاعتماد على مواصفاته الميكانيكية العالية وكثافته الجيدة على تعزيز خواص المركبات السيراميكية الداخلة كبدايل لمادة العظام والاسنان التالفة او المفقودة او لترميم المتهشم منها

(عبدالسلام وجماعته 2008 و 2009 ،

Nithyanantham *et al.*, 2002 و

Rajkumar *et al.*, 2011)

نظرا لما تتمتع به مادة الهيدروكسي ابتايت من خواص بيولوجية مشابهة للعظم الطبيعي فمثلا انها تمثل 98% من تركيب السن و60-70% من تركيب العظم الطبيعي فقد استخدمت كمادة معوضة لترميم العظام والاسنان وكذلك لاستخدامها كمادة

جدول (1): التركيب الكيميائي لمحلول بلازما الدم الاصطناعي المحضر مخبريا

NO.	Constituents	Weight gm/mol
1	NaCl	6.800
2	KCl	0.400
3	CaCl ₂	0.200
4	NaHCO ₃	2.200
5	Na ₂ HPO ₄	0.126
6	NaH ₂ PO ₄	0.026
7	MgSO ₄	0.100

النتائج والمناقشة

كثافة العينات الملبدة بدرجة 1000 م° والمكبوسة تحت ضغط 4 طن كانت (3.15 غم/سم³) بينما كانت للعينات المكبوسة تحت ضغط 5 طن (3.22 غم/سم³) بالمقارنة مع كثافة العظم الطبيعي البالغة 2.982 غم/سم³.

الفحوصات الطورية باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) للنماذج المحضرة اظهرت تكون مركب الهيدروكسي ايتايت وبالحالة البلورية كما اظهرت النتائج للنماذج المشوبة بالتيتانيوم الحصول على متراكب (ايتايت-تيتانيوم) متجانسا وبالحالة البلورية مما يدل على عدم تأثر المركب الأصلي (الهيدروكسي ايتايت) بعمليات الطحن والكبس والتداخل مع التيتانيوم . الشكلين

(1a-2a) يمثلان نتائج فحص (XRD) لنماذج الهيدروكسي ايتايت المحضر مقارنة مع النموذج المشوب بالتيتانيوم. بينما الشكلين 1b و 2b يمثلان المتراكب (ايتايت -تيتانيوم) بعد الغمر بمحلول بلازما الدم حيث يتبين عدم تأثر المتراكب بسائل الغمر وإنما يتضح تداخل الكالسيوم والفسفور

للتخلص من الشوائب والاملاح الناتجة خلال مراحل التحضير .

اجريت الفحوصات لمعرفة العناصر المكونة للمركب بواسطة استخدام جهاز المطياف الذري ، وكذلك الفحوصات الطورية باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية . صورت التراكيب المجهرية للنماذج المحضرة باستخدام المجهر الضوئي وكذلك حسب معدل حجم الدقائق المكونة للمركب باستخدام جهاز قياس الحجم الحبيبي.

شويت مقادير مختلفة من المركب السيراميكي المنتج اعلاه بنسب مختلفة من مسحوق التيتانيوم واجريت عمليات الخلط والطحن الميكانيكي باستخدام المطحنة ذات الكرات المعدنية وبنسبة (1/10) ولفترلت زمنية (8-48 ساعة) . حضرت نماذج مكبوسة بقطر 1سم وبسمك 5 ملم حيث تجرى الفحوصات الطورية والميكانيكية وصورت التراكيب المجهرية للنماذج المحضرة . غمرت النماذج بعد ذلك في محلول بلازما الدم (احد المحاليل المشابهة لسوائل الجسم) المحضر مخبريا وبنسب العناصر المكونة له والمدونة في الجدول (1) وذلك لمعرفة التوافقية البيولوجية للعينات المحضرة ومدى ملائمتها للتعايش مع انسجة الجسم.

الصلادة اثبتت فعالية التيتانيوم بالمتراكب الجديد حيث تؤدي الى تعزيز المواصفة الميكانيكية.

الجدول (2): تأثير زمن الطحن على الكثافة والصلادة للمتراكب HAP/Ti

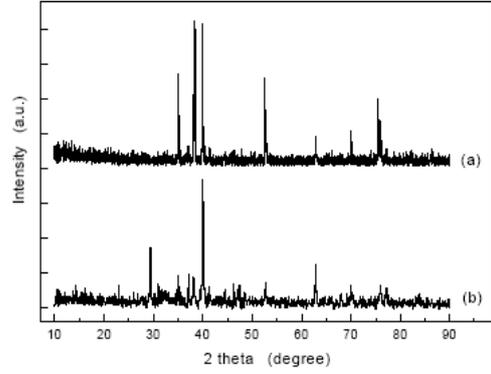
Hards 50:50 %	Hards 40:60 %	Dens. g/cm ³ 40:60 %	Dens. g/cm ³ 40:60 %	Mill / h
61	70	2.96	2.92	0
66	73	3.03	3.01	10
68	74	3.06	3.06	20
71	76	3.08	3.10	30
73	77	3.11	3.14	40
75	78	3.15	3.19	50

صور التراكيب المجهرية للنماذج بعد الغمر اظهرت طبقة طلاء تمثل ترسب الكالسيوم وتداخله ضمن طبقة الابتايت السطحية (شكلين 3 و4).



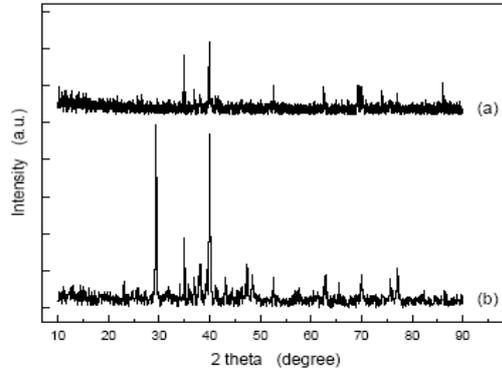
a

الموجودة ضمن التركيب الاساسي لسائل الغمر وتداخلها ضمن تركيب الشبكة البلورية للمتراكب المحضر.



شكل (1): التركيب المجهري لنموذج 40:60

ابتايت/تيتانيوم قبل وبعد الغمر بمحلول بلازما الدم



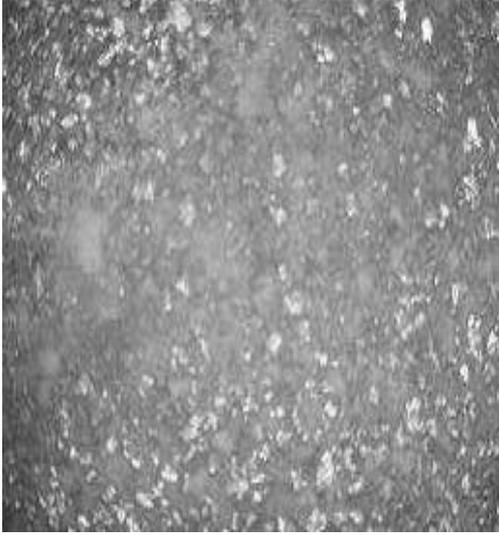
شكل (2): التركيب المجهري لنموذج 50:50

ابتايت/تيتانيوم قبل وبعد الغمر بمحلول بلازما الدم

قياسات التوافقية البيولوجية للنماذج المحضرة تمت بغمرها بمحلول بلازما الدم لفترات مختلفة (1-4 اسبوع) ، حيث حدد التغير بالوزن قبل وبعد الغمر بمحلول بلازما الدم

عمليات الخلط والطحن المستمرة لفترات زمنية مختلفة اثبتت امكانية الحصول على خليط متجانس وبحجم دقائق اصغر من الدقائق قبل الطحن وهذه العملية عززت الحصول على مواصفات ميكانيكية للمتراكب المحضر مع الحفاظ على الخاصية البلورية للمركب.

الجدول (2) يبين تأثير زمن الطحن على كثافة المتراكب المحضر وخواصه الميكانيكية . قياسات



b

شكل (4) : التركيب المجهرى لنموذج 50:50
ابتايت/تيتانيوم (a) قبل الغمر و (b) بعد الغمر
بمحلول بلازما الدم



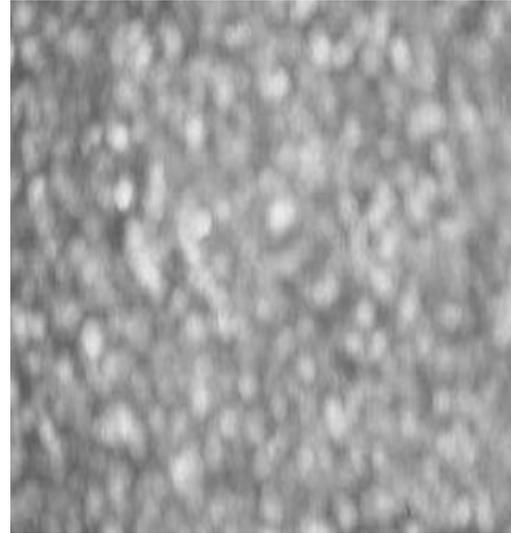
b

شكل (3): التركيب المجهرى لنموذج 40:60
ابتايت/تيتانيوم (a) قبل الغمر و (b) بعد الغمر
بمحلول بلازما الدم

الجدول (3) يبين الخواص الميكانيكية (الصلادة والمتانة) للمترابك المحضر بمختلف درجات التلييد الحراري، حيث يلاحظ تحسن المواصفات الميكانيكية طرديا مع درجات التلييد الحراري

جدول (3): الخواص الميكانيكية للمترابك HAP/Ti

Vickers Hardnes (HV)	Comp. Strength (MPa)	Sintr. Temp °C	Sample Type
102.30	68.4	1000	HAP/20 Ti
120.12	69.7	1050	HAP/30 Ti
132.55	76.1	1100	HAP/40 Ti
151.16	82.9	1150	HAP/50 Ti



a

يملك الهيدروكسيد ابتايت العديد من الخصائص المفيدة ذات التقبل الحيوي الواسع فهو سرعان ما يندمج في جسم الانسان بعد دخوله و المدهش ان العضوية لاتتعامل معه كجسم غريب بل كصديق

المليدة حراريا والمشوية بالتيتانيوم اظهرت كثافة مقارنة لكثافة العظم الطبيعي مما يعطي دليلا على اهمية تلبيد مركب الهيدروكسي ابتايت بالتيتانيوم وجعله اكثر ملائمة للاستخدام في الجراحة الطبية للعظام والاسنان.

شكر وتقدير

يتقدم فريق البحث بالشكر والتقدير للدكتور نائر لطيف الزبيدي والاستاذ / رئيس المهندسين الاقدم مطور رضا محمد علي من دائرة بحوث المواد لاسنادهم العلمي في تفسير نتائج البحث وتذليل الصعوبات خلال مراحل تنفيذ البحث.

حميم كما انه يرتبط بالعظم و يشكل معه وحدة متجانسة لا يمكن تمييزها وافصلها عن مجاورتها . يعتبر الهايدروكسيد ابتايت بغض النظر عن مزاياه ضعيفا من ناحية الخواص الميكانيكية و بشكل خاص Fatigue Properties خواص مقاومه السحب بمعنى انه لا يمكن استعماله على شكل كتلة كبيرة لتحمل الضغوط كما في تجبير العظام.

يمكن استعمال الهيدروكسيد ابتايت بالنسبة لطب الاسنان في المنطقة الوجهية الفكية لتصحيح العيوب في المناطق التالية (الذقن Chin ، الانف Nose) يتواجد الهيدروكسيد ابتايت بشكلين صعب (غرسات) على شكل كتل Implants و طلاءات على شكل طبقات رقيقة Coating او طلاءات الهيدروكسي ابتايت التي تحيط بالركائز substrate كالسيراميك و التيتانيوم و غيرها من السبائك ذات التقبل الحيوي و التي تؤمن الحركة الميكانيكية الجيدة التي يستفيد منها الهيدروكسي ابتايت في حين يقدم الهيدروكسي ابتايت الخصائص الحيوية و القدرة العالية على الارتباط بالعظم مما يؤدي بالنهاية الى تثبيت الغرسة في العظم و نقل الضغوط من الغرسة الى العظم وهذا يؤدي الى حدوث ضمور العظم Bone Atrophy.

مميزات هذه الطريقة غير مكلفة و تحدث عليه الطلاء بسرعة و يمكن طلاء انواع من الارضيات المختلفة .

اما العيوب فانها تحتاج الى درجة حرارة تليدين عالية و يحدث تمدد حراري غير متجانس. ان زراعات الهايدروكسي جيدة التحمل بشكل عام و لكن يمكن ان تؤدي الى حدوث انزعاج بسيط بعد الزرع مباشرة و قد يكون هناك بعض الالم و التئيم التي تشفى عادة بعد فترة قصيرة لا تتجاوز الاسبوع و كثر الاختلاطات تحدث بشكل نادر .

الاستنتاجات

استخدام طريقة السائل الهلامي لتحضير مركب الهيدروكسي ابتايت اعطت مركب متجانس كيميائيا و ذو حجوم دقائق نانومترية . النماذج

Nano-Particulate Hydroxyapatite by Characterization at the Bulk and Particle Level" Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials, 2, 1-10.

Nithyanantham, T.; kandassamy, C., and Gnanam F.D., (2002) , "The Effect of Powder Processing on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite", J. Ceram.

Rajkumar, M.; Meenakshi, N. and Rajendran, V.(2011) " Preparation of Size Controlled, Stiochiometric and Bioresorbable Hydroxyapatite Nanorod by Varying Initial pH, Ca/P Ratio and Sintering Temperature" J. Digest Nanomat. Biost. 6 (1), 169 - 179.

Rui, M.; Luqian, W. and Lin, F. (2012) "Structure and Mechanical Performance of In situ Synthesized Hydroxyapatite/Polyetheretherketone Nanocomposite Materials" J Sol-Gel Sci Technol, 62,52–56 .

Sanosh, K.; Chu, M.; Balakrishnan, A.; Kim, t. and Seong, C. (2009) "Preparation and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Sol-gel Technique" Bull. Mater. Sci, 32 (5), 465–470 .

Vijayalakshmi and Rajeswari (2012) "Influence of Process Parameters on the Sol-gel Synthesis of Nano hydroxyapatite Using Various Phosphorus Precursors" J Sol-gel Sci, Tech., 63, 45–55 .

المصادر

عبدالسلام خشان سواي ، ثائر لطيف الزبيدي واسماعيل خليل حسن (2012) " دراسة مختبرية حول امكانية ترسيب مركب الاباتايت على سطح سبيكة التيتانيوم المستخدمة في التطبيقات البايولوجية" المجلة العراقية للعلوم والتكنولوجيا - وزارة العلوم والتكنولوجيا-العراق، 3(1)، 36-32.

عبدالسلام خشان سواي ، ماريا كراتسي روسي و ثائر لطيف الزبيدي (2009) " تصنيع مادة الهيدروكسي ابتايت الشعيرية باستخدام طريقة السائل الهلامي" مجلة ام سلمة-كلية العلوم للبنات- جامعة بغداد 6 (2) ، 34-38.

ثائر لطيف الزبيدي ، عبدالسلام خشان سواي و مرتضى عذاب صياح (2008) " الطلاء الاحياسيراميكي على زوارع الاسنان للسبيكة تيتانيوم-6 المنيوم-7 فناديوم بالترسيب بهجرة الدقائق المشحونة" المجلة العراقية للفيزياء- جامعة بغداد 5 (7) ، 27-23 .

Batin, G.; Popa, C.; Brândușan, L. and Vida, I,(2011) "Mechanical Properties of Ti/HA Functionally Graded Materials for Hard Tissue Replacement" Powder Metallurgy Progress, 11 (3-4) 23 - 27 .

Binnaz, A.; (2009) Hazar, Y. Yeliz, K. "Double Step Stirring: a Novel Method for Precipitation of Nano-sized Hydroxyapatite Powder" Digest Nanomat. Biost.4(1), 73 – 81.

Hadeel, A. Jeffrey, L.; Ellis, b., Ramin,; R, Hans, C., and Fariba, D.(2011) " Preparation of Nanostructured Hydroxyapatite in Organic Solvents for Clinical Applications" Trends Biomat. Artif. Organs, 25(1), 12-19 .

Matthew, B.; Steven, J. M. and Andrew, P. B (2012) "Comparison of Hydrothermal and Sol-gel Synthesis of