

## Research Paper

# Investigating the effect of replacing CaO with CaF<sub>2</sub> on bioactivity and compressive strength of 45S5 glass ceramic synthesized from soda-lime glass waste by solid state method

Babak Hashemi<sup>1\*</sup>, Afsar Norozian<sup>2</sup>

1. Prof. of Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

2. MSc of Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

Received:2023/10/24

Revised:2023/11/29

Accepted:2023/12/02

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2023.32642.2016](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.32642.2016)

**Keywords:** Glass Ceramic 45S5, Bioactivity, Compression Strength, Soda- lime Glass

### Abstract

**Introduction:** In this research, at first, glass ceramic with the same composition as 45S5 glass ceramic was synthesized by solid state method from soda lime glass waste. Then, by substituting calcium fluoride instead of calcium oxide with different weight percentages, the bioactivity behavior of these glasses and also their mechanical strength were investigated

**Methods:** Phase analysis of the samples after calcination was done by X-ray diffraction. The bioactivity of the samples was investigated by immersing them in the simulated body solution for different periods of time and then scanning the surface of the samples with a scanning electron microscope to observe and compare the sediments formed. The sediments formed on the surface of the samples were also identified by X-ray diffraction analysis at small angles. After that, the density and compressive strength of the samples after sintering were determined by Archimedes method and pressure test, respectively.

**Findings:** X-ray diffraction diagrams of glass samples subjected to calcination at different temperatures showed the crystalline phases of Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> and CaNaPO<sub>4</sub>, which indicates the transformation of the calcined samples into glass-ceramics. X-ray diffraction analysis of the samples with different percentages of calcium fluoride that were calcined at a temperature of 800°C showed the Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phase in addition to the previous crystalline phases. In fact, with the addition of calcium fluoride to the samples, the fluorapatite phase has been formed.

Phase analysis of sediments formed on the surface of the samples after placing them in simulated body fluid determined the phases of fluorapatite Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, hydroxyapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (OH) and calcium ultra-phosphate Ca<sub>2</sub>P<sub>6</sub>O<sub>17</sub> which have the characteristic of biocompatibility with the body.

The results showed that the synthesis of glass ceramics by the solid-state method from waste glass was successful and by substituting calcium fluoride instead of calcium oxide, the bioactive properties and compressive strength of the samples increased.

**Citation:** Babak Hashemi, Afsar Norozian, Investigating the effect of replacing CaO with CaF<sub>2</sub> on bioactivity and compressive strength of 45S5 glass ceramic synthesized from soda-lime glass waste by solid state method, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (51): 39-57.

\*Corresponding author: Babak Hashemi

**Address:** Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

**Tell:** +987136133399

**Email:** hashemib@shirazu.ac.ir

## Extended Abstract

### Introduction

The use of biological materials can help to heal the damaged organs in the human body as quickly as possible. The behavior of biological materials in the body depends on factors such as the properties of these materials and their biocompatibility. Among biological materials, bioactive materials are materials that, when they are placed in the body under specific surface reactions, layers such as hydroxyapatite are formed on them, which encourage the binding of biological materials to hard and soft tissues.

Glass-ceramics are among the bioactive materials that have become common. Glass ceramics are amorphous-crystalline solids that are formed by the nucleation and growth of crystals in the glass phase. These glasses consist of network-forming oxides such as SiO<sub>2</sub> and some network-modifying and nucleating oxides such as CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1].

Compared to other glasses, silicate-glass-ceramics have been used more due to their chemical and thermal stability and achieving the desired mechanical properties. Among the different compositions of these glasses, glass-ceramics made by fusion method with 45 to 50 percent by weight of silica, such as 45S5 glass, have shown the highest bioactivity. In this range of chemical composition, connection with soft and hard tissue will occur in 10-15 days [2]. In order to achieve a desirable glass ceramic that can have the necessary biological reactions, it is necessary to modify the composition of the glass with the help of additives such as alkaline and alkaline earth oxides [3-4].

Glass ceramics are produced and shaped by the usual glass method, then crystallization takes place in them by heat treatment. The ability of nucleation and growth of crystals depends on the glass formulation. Oxides such as ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are used to encourage crystallization. [3].

In general, the chemical reaction of a bioactive glass in the body leads to the formation of calcium phosphate phases such as hydroxy-carbonate-apatite (HCA) on the surface of the glass [5]. Hydroxyapatite with chemical

composition Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> and atomic ratio of calcium to phosphorus 1.67, exists in the hard tissues such as bone and tooth enamel. In addition to excellent biocompatibility, which is the most important property of hydroxyapatites, we can also mention the direct chemical bond with hard tissues. The hydroxyapatite network can easily include different types of substitute elements in its structure and modify its crystal properties, morphology, network parameter and thermal stability [6]. By entering the fluorine (F) ion in the hydroxyapatite structure, the F ion is placed in the OH position with a slight change, and the fluorapatite compound Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(F)<sub>2</sub> with high chemical stability is obtained [7-9]. In this research, where bioglass-ceramics are usually produced by melting and then rapid cooling or other expensive processes, it was aimed to produce a glass similar to 45S5 glass ceramic by using soda-lime glass waste and using a solid-state method. Then, by adding CaF<sub>2</sub> to the composition of this glass, the formation of fluorapatite phase in the glass and finally its biological properties and compressive strength will be investigated.

### Materials and method

In this research, raw materials and waste glass with characteristics according to tables 1 and 3 were used. Also, in order to investigate the effect of fluorine on the properties of glass-ceramic 45S5, according to the chemical composition of this glass (Table 2), some percentages of calcium fluoride were substituted instead of calcium oxide.

After performing the calculations related to determining the weight percentage of each of the powders, their mixing and homogenization was done with an abrasive mill. Then the powders were converted into tablet-shaped samples and calcined at three temperatures of 700, 750 and 800 degrees Celsius for one hour. After that, the biocompatibility properties of the samples in simulated body solution and also their compressive strength were investigated.

The samples were examined by X-ray diffraction analysis in order to determine the created phases. The density and percentage of

porosity of the samples were measured by Archimedes method. Scanning electron microscope (SEM) was used to investigate the microstructure and morphology of sediments and to detect the formation of apatite layer.

### Findings and Discussion

X-ray diffraction diagrams of 45S5 samples without additives that were subjected to calcination at different temperatures are shown in Figure 2. Crystalline phases  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  and  $\text{CaNaPO}_4$  were observed in all diffraction diagrams [17]. So it can be said that the calcined samples have become glass-ceramics. Also, by comparing the intensity of the peaks and its effect on the crystallinity of the samples, the temperature of  $800^\circ\text{C}$  was chosen as the appropriate temperature for the calcination of the samples.

The electron microscope images of the surface of the samples after being immersed in the simulated body solution at different times are shown in Figures 4 to 6. As can be seen in the figures, sediments are formed on the surface of the samples in all the samples, and with the increase of the immersion time, the amount of sediments has increased, so that in some places these sediments are observed in the form of agglomerates.

Changing the pH of SBF solution is one of the phenomena that occurs when the apatite layer is formed on the surface of the samples. The pH changes of the solution in which the samples were placed for 14 days are shown in Figure 7. The pH value increases gradually. The pH change for the samples with calcium fluoride is different compared to 45S5 sample, and this difference is due to the dissolution of anions such as phosphate and fluorine present in the glass in the SBF solution.

In order to identify the phases formed on the samples after immersion in the simulated body fluid, X-ray diffraction analysis was performed using the Greasing method. In the X-ray diffraction patterns of the samples (Figure 8),

fluorapatite  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ , hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  and calcium ultra-phosphate  $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$  phases were detected. Calcium phosphate phases are included in the category of bio ceramics, and the ratio of calcium to phosphorus plays a significant role in determining the type of phase formed.

The stress-strain diagram of the samples is shown in Figure 9. Also, in Table 7, the compressive strength of the samples and the percentage of their volume reduction after sintering are reported. As can be seen, the compressive strength of the samples and the amount of reduction in their volume is a function of the percentage of calcium fluoride in the samples. These results are also consistent with the results obtained from the density of the samples. In fact, with the increase in the percentage of calcium fluoride in the samples, their porosity is reduced and increased compressive strength.

Figure 10 shows the scanning electron microscopic images of the fracture cross-section of the samples. As can be seen in the figure, the largest porosities are related to sample 45S5 (Table 7), which is in good agreement with the results after sintering the samples and their dimensional changes and volume reduction.

### Conclusion

Synthesis of glass ceramic 45S5 from soda lime glass powder by solid state method, which is an economical method compared to other synthesis methods, was done well, and crystalline phases of  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  and  $\text{CaNaPO}_4$  were observed in the samples. By substituting calcium fluoride instead of calcium oxide, in addition to the previous crystalline phases, the crystalline phase  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  was also detected in the samples.

The bioactivity of the samples after immersion in simulated body solution (SBF) was confirmed by the formation of hydroxyapatite, calcium phosphate and fluorapatite deposits on

the surface of the samples. Also, the results showed that the substitution of calcium fluoride instead of calcium oxide increases the biocompatibility of the samples. With the replacement of calcium fluoride in the glass-ceramic composition and the presence of fluorine ions, fluorine apatite deposits were formed on the surface of glasses after immersion in SBF solution. Also, the presence of fluorine was effective in improving the sintering behavior of the samples and increasing their compressive strength.

### **Ethical Considerations compliance with ethical guidelines**

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

### **Funding**

No funding.

### **Authors' contributions**

Results and Data analysis: Afsar Norozian, Supervision and final writing: Babak hashemi

### **Conflicts of interest**

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بررسی تاثیر جایگزینی CaO با CaF<sub>2</sub> بر خواص زیست فعالی و استحکام فشاری شیشه سرامیک 45S5 سنتز شده از ضایعات شیشه سودا- لایم به روش حالت جامد

بابک هاشمی<sup>۱\*</sup>، افسر نوروزیان<sup>۲</sup>

۱- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲- کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

## چکیده

**مقدمه:** در این تحقیق ابتدا شیشه سرامیکی با ترکیبی مشابه با شیشه سرامیک 45S5 به روش حالت جامد از ضایعات شیشه سودا-لایم سنتز شد. سپس با جایگزینی فلوراید کلسیم به جای اکسید کلسیم با درصدهای وزنی مختلف، رفتار زیست فعالی این شیشه ها و همچنین استحکام مکانیکی آنها بررسی شد.

**روش:** آنالیز فازی نمونه‌ها پس از کلسینه کردن با آزمون پراش اشعه ایکس انجام شد. زیست فعالی نمونه‌ها با غوطه وری آنها در محلول شبیه سازی شده بدن برای در مدت زمانی مختلف و سپس اسکن سطح نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی برای مشاهده و بررسی و مقایسه رسوبات تشکیل شده انجام گرفت. رسوبات تشکیل شده بر سطح نمونه‌ها همچنین توسط آنالیز پراش اشعه ایکس در زاویه های کوچک شناسایی گردیدند. چگالی و استحکام فشاری نمونه‌ها پس از عملیات تف جوشی به ترتیب به روش ارشمیدسی و آزمون فشار تعیین شد.

**یافته‌ها:** نمودارهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های شیشه ای که در دماهای مختلف تحت کلسیناسیون، قرار گرفته بودند فازهای بلوری  $\text{CaNaPO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  را نشان دادند که دلالت بر تبدیل نمونه‌های کلسینه شده به شیشه سرامیک می باشد. آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های شیشه سرامیک با درصدهای مختلف کلسیم فلوراید که در دمای  $800^\circ\text{C}$  کلسینه شده بودند علاوه بر فازهای بلوری قبلی فاز  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  را نیز نشان دادند در واقع با افزودن شدن کلسیم فلوراید به نمونه‌ها، فاز فلوتورآپاتیت در نمونه‌ها تشکیل شده است.

آنالیز فازی رسوبات تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها پس از قرارگیری در مایع شبیه سازی شده بدن فازهای فلوتورآپاتیت  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ، هیدروکسی آپاتیت  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  و کلسیم اولترا فسفات  $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$  را مشخص نمودند که خاصیت زیست سازگاری مناسبی با بدن دارند.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان دادند که ساخت شیشه سرامیک‌ها به روش حالت جامد از شیشه ضایعاتی موفقیت آمیز بوده و با جایگزینی کلسیم فلوراید بجای اکسید کلسیم خواص زیست فعالی و استحکام فشاری نمونه‌ها افزایش یافته است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۲

تاریخ داوری: ۱۴۰۲/۰۹/۰۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید

DOI: [10.30495/jnm.2023.32642.2016](https://doi.org/10.30495/jnm.2023.32642.2016)

**واژه‌های کلیدی:** شیشه سرامیک 45S5، زیست سازگاری، استحکام فشاری، شیشه سودا لایم

\* نویسنده مسئول: بابک هاشمی

نشانی: بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۷۱۳۳۱۶۳۳۹۹

پست الکترونیکی: [hashemib@shirazu.ac.ir](mailto:hashemib@shirazu.ac.ir)

## مقدمه

استفاده از مواد زیستی می تواند به بهبود هر چه سریعتر اندام های آسیب دیده و ضایعات ایجاد شده در بدن انسان کمک نماید. تعریف- های متفاوتی از مواد زیستی توسط محققان ارائه شده است. به طور کلی مواد زیستی، موادی هستند غیر زنده که دارو نبوده و به منظور درمان و یا تعویض و جایگزینی بخشی از بدن انسان یا موجود زنده آن هم به صورت تماس نزدیک با بافت زنده مورد استفاده قرار می گیرند. مواد زیستی باید با سیستم بیولوژیک یا ارگان‌هایی از بدن انسان که به منظور انجام یک وظیفه مشخص با هم همکاری دارند برهمکنش مناسب داشته باشند.

رفتار مواد زیستی در بدن به عواملی مانند خواص این مواد و زیست سازگاری آن‌ها بستگی دارد. زیست سازگاری یک ماده به معنی پذیرش آن توسط بافت اطراف ماده و بدن است. در بین مواد زیستی، مواد زیست فعال موادی هستند که وقتی در بدن قرار می‌گیرند تحت واکنش های سطحی خاص، بر روی آن‌ها لایه هایی با ترکیب شیمیایی و ساختاری نزدیک به استخوان مانند هیدروکسی آپاتیت تشکیل می‌شود که این لایه اتصال ماده زیستی به بافت‌های سخت و نرم اطراف خود را ترغیب می‌کنند.

از جمله مواد زیست فعالی که استفاده از آنها متداول گردیده است شیشه سرامیک های زیست‌سازگار می‌باشند. شیشه سرامیک‌ها جامداتی آمورف-بلوری هستند که با جوانه زنی و رشد بلورها در فاز شیشه‌ای به وجود می‌آیند. این شیشه‌ها متشکل از اکسید شبکه‌ساز مانند SiO<sub>2</sub> و بعضی از اکسیدهای اصلاح کننده شبکه و جوانه زا مانند CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO و P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> می باشند [1].

شیشه سرامیک های سیلیکاتی در مقایسه با سایر شیشه‌ها، به دلیل پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب و دستیابی به خواص مکانیکی مورد نظر بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند. در بین ترکیبات مختلف این شیشه‌ها، شیشه سرامیک های تهیه شده به روش ذوبی و با مقدار ۴۵ تا ۵۰ درصد وزنی سیلیس مانند شیشه 45S5 بیشترین زیست فعالی را از خود نشان داده اند. در این محدوده ترکیبی اتصال با بافت نرم و سخت در روزهای ۱۵-۱۰ رخ خواهد داد [2]. برای دستیابی به یک شیشه سرامیک مطلوب که بتواند واکنش‌های بیولوژیکی لازم را داشته باشد نیاز است ترکیب شیشه به کمک افزودنی‌هایی مانند اکسیدی قلیایی و قلیایی خاکی اصلاح شود [3-4].

شیشه سرامیک‌ها به روش معمول شیشه، تولید و شکل داده می شوند سپس با عملیات حرارتی در آن‌ها تبلور صورت می‌گیرد. قابلیت جوانه-زنی و رشد بلورها به ترکیب شیمیایی بستگی دارد. اکسیدهایی مانند ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> برای جوانه‌زنی و تبلور مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۳]

در حالت کلی واکنش شیمیایی یک شیشه زیست‌فعال در بدن و یا در

تماس با محلول شبیه سازی شده بدن SBF به ترتیب شامل لیچینگ<sup>۱</sup>، انحلال و رسوب‌گذاری می‌گردد. شسته شدن توسط محلول SBF بواسطه تبادل یون‌های H<sup>+</sup> و H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> با کاتیون های عناصر قلیایی و قلیایی خاکی در سطح شیشه انجام می‌گردد و این تبادل یونی با افزایش pH محلول همراه است. کاتیون‌ها به دلیل داشتن پیوند با اکسیژن‌های غیر پل‌ساز، با سرعت زیادی آزاد می‌شوند. همچنین انحلال شبکه، بواسطه یون‌های هیدروکسیل صورت می‌گیرد که منجر به شکست پیوند در گروه‌های سیلیکاتی -Si-O-Si-O-Si- خواهد شد. در نتیجه‌ی شکست پیوند در گروه سیلیکاتی، و رها شدن سیلیکا به داخل محلول اسید سیلیسیک (Si(OH)<sub>4</sub>) تشکیل می‌شود. سرعت انحلال سیلیس به ترکیب شیشه بستگی دارد. با افزایش مقدار سیلیس از ۶۰٪ وزنی به بالاتر، سرعت انحلال به دلیل تعداد زیاد پل‌های اکسیژنی در ساختار شیشه به شدت کاهش می‌یابد. در مرحله‌ی رسوب‌گذاری در ابتدا یک لایه غنی از ژل سیلیکا روی سطح تشکیل می‌شود سپس یون‌های موجود در محلول به همراه یون‌های فسفات و کلسیم جدا شده از شبکه در سطح شیشه لایه‌ی غنی از کلسیم فسفات را بر روی سطح تشکیل می‌دهند [5]. فاز فسفات کلسیمی که بر روی سطح ژل تشکیل می‌شود در ابتدا آمورف بوده ولی با اضافه شدن یون‌های کربنات از محلول به این فاز آمورف هیدروکسی کربنات‌آپاتیت (HCA) بلوری تشکیل می‌شود.

هیدروکسی آپاتیت با ترکیب شیمیایی Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> و با نسبت اتمی کلسیم به فسفر 1.67 در بافت‌های سخت مانند استخوان و مینای دندان وجود دارد. علاوه بر زیست‌سازگاری عالی که مهم‌ترین خاصیت هیدروکسی آپاتیت‌ها است، می‌توان به پیوند شیمیایی مستقیم با بافت‌های سخت نیز اشاره کرد. شبکه هیدروکسی آپاتیت می‌تواند به راحتی انواع مختلفی از عناصر جایگزین را در ساختار خود بگنجانند و باعث اصلاح خصوصیات بلوری، مورفولوژی، پارامتر شبکه و پایداری حرارتی شود. [6]. با وارد شدن یون فلئوئور F<sup>-</sup> در ساختار هیدروکسی آپاتیت، یون F<sup>-</sup> با کمی تغییر در موقعیت OH قرار می‌گیرد و ترکیب فلئوئور آپاتیت Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(F)<sub>2</sub> با پایداری شیمیایی بالا بدست می‌آید [7].

فلئوئور یک عنصر کمیاب و ضروری است که برای رشد دندان و اسکلت استخوان مورد نیاز است و وجود آن اثرات مفیدی در افزایش کمی و کیفی تشکیل استخوان دارد. فلئوئور تمایل به کاهش اندازه بلور و افزایش پایداری ساختار آپاتیت دارد یون فلئوئور باعث کاهش حلالیت آپاتیت می‌شود، تشکیل بافت استخوان را تحریک کرده و مقاومت فشاری را افزایش می‌دهد [9-7].

در سال های اخیر، تحقیقات زیادی بر روی روش سنتز و بررسی خصوصیات شیشه سرامیک ها انجام شده است [10]. بینو و همکارانش [11] در سال ۲۰۰۹ داربست شیشه سرامیکی سه بعدی بر پایه‌ی سیلیکا در سیستم SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O--CaF<sub>2</sub>

<sup>1</sup>- Leaching

کردند. در این پژوهش دریافتند که دما بر تشکیل فازهای بلورینه اثر محسوسی داشته و خاصیت زیست فعالی با تشکیل لایه آپاتیتی بر روی سطح نمونه‌ها مشاهده گردید.

در این تحقیق با توجه به بررسی های صورت گرفته که معمولاً شیشه سرامیکهای زیستی را به روش ذوب و سپس سریع سرد کردن یا سایر روش های پر هزینه مانند روش سل-ژل تولید می‌شوند هدف بر آن قرار گرفت که با استفاده از مواد ارزان قیمتی مانند ضایعات شیشه سودا لایم و به روشی ساده مانند روش حالت جامد که به امکانات و تجهیزات خاصی نیاز نمی باشد شیشه ای مشابه با ترکیب شیشه سرامیک 45S5 سنتز گردد. همچنین با توجه به تحقیقات صورت گرفته مبنی بر تاثیر افزودن فلئور به ترکیب شیشه سرامیک که سبب تغییراتی در فاز های تولید شده و خواص مکانیکی شیشه سرامیک ها گردیده است سعی بر آن بوده است تا با جایگزین کردن درصدهای وزنی متفاوت از  $\text{CaF}_2$  به جای  $\text{CaO}$  در ترکیب شیشه سرامیک، تشکیل فاز فلئورآپاتیت در شیشه بدست آمده و نهایتاً خواص زیستی و مقاومت فشاری نمونه ها را مورد بررسی قرار دهیم.

## مواد و روش‌ها

### ۱- مواد اولیه

در این تحقیق از مواد اولیه‌ای مطابق با جدول ۱ استفاده گردید. برای سنتز شیشه زیست فعال 45S5 با ترکیبی مطابق جدول ۲ از شیشه ضایعاتی سودا لایم (دارای ترکیب شیمیایی مطابق جدول ۳) استفاده شد، با توجه به ترکیب شیمیایی این شیشه، هر ۶۲ گرم شیشه ضایعاتی، ۴۵ گرم  $\text{SiO}_2$  مورد نیاز شیشه 45S5 را تامین می کرد لذا با توجه به جدول ۳ وزن مشخصی از سایر اکسیدهای لازم به ۶۲ گرم پودر شیشه ضایعاتی اضافه شد تا مخلوط پودری معادل با ترکیب شیشه 45S5 داشته باشیم. همچنین به منظور بررسی تاثیر فلئور بر خواص شیشه سرامیک 45S5 با جایگزینی درصدهایی از کلسیم فلوراید به جای اکسید کلسیم نمونه های جدیدی نیز تهیه گردید. چگونگی نامگذاری نمونه ها بر اساس ترکیب شیمیایی آنها در جدول ۴ آمده است.

$\text{P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$  به روش ذوبی را طراحی کردند و خواص مکانیکی و زیست فعالی این شیشه با درصدهای متفاوتی از کلسیم فلوراید را بررسی کردند. آن‌ها زیست‌سازگاری بالا در شرایط آزمایشگاهی و همچنین استحکام فشاری بالای ۲۰ مگاپاسکال را گزارش دادند.

برائور و همکارانش [12] در سال ۲۰۱۲ شیشه سرامیک زیست فعال حاوی فلوراید را به روش ذوب تهیه کردند و دریافتند که فلوراید اجازه می‌دهد تا شیشه سرامیک توسط تبلور کنترل شده تشکیل شود و در نتیجه بلورهای ارتوفسفات و فلئورآپاتیت درون یک زمینه آمورف زیست فعال قرار گرفته و با بالا نگه داشتن محتوی فسفات و مقدار کم سدیم، می‌توان شیشه سرامیک فلئورآپاتیت را به دست آورد. وانگ و همکارانش [13] شیشه سرامیک حاوی فلئورآپاتیت را با افزودن ترکیبات مناسب به سیستم  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CaO}$  با روش ذوب تهیه کردند و رفتار تریبولوژی مواد در محیط خشک و بزاق دهان را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که شیشه سرامیک حاوی بلورهای آپاتیتی دارای سختی  $637 \text{ HV}$  بوده و دارای بهبود عملکرد در مقابل اصطکاک و سایش است. جمل و همکارش [14] با روش سل-ژل یک شیشه سرامیک فلئورآپاتیتی را تهیه کردند که می‌توانستند در پروتزهای دندانی به عنوان محافظ در برابر پوسیدگی دندان به دلیل آزاد کردن یون فلوراید مورد استفاده قرار بگیرند.

منافی و همکارانش [15] در سال ۲۰۱۹ نانو کامپوزیت شیشه سرامیک 45S5 را با درصدهای متفاوتی از فلئورآپاتیت به منظور ارزیابی خصوصیات و زیست‌سازگاری آن‌ها به روش سل-ژل بررسی کردند. آن‌ها متوسط اندازه ذرات را ۲۰-۳۰ نانومتر و درصد تبلور را در حدود ۷۰ تا ۹۰ درصد گزارش دادند. آن‌ها دریافتند که یک لایه ضخیم از آپاتیت بر روی سطح نانو کامپوزیت طی ۲۸ روز تشکیل شده است و این نانو کامپوزیت‌ها علاوه بر عدم سمیت سلولی، زیست فعالی مناسبی را دارا می‌باشند.

مسجدی و همکاران [16] شیشه سرامیک 45S5 را به روش واکنش حالت جامد با استفاده از شیشه سودالایم، به منظور بررسی تاثیر عملیات حرارتی بر فازهای تشکیل شده و همچنین بررسی زیست فعالی سنتز

جدول ۱- مشخصات مواد مصرفی

ردیف	نام ماده	ترکیب شیمیایی	شرکت سازنده
۱	کربنات سدیم	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	مرک، خلوص بالای ۹۹.۵٪
۲	کربنات کلسیم	$\text{CaCO}_3$	مرک، خلوص بالای ۹۹٪
۳	کربنات پتاسیم	$\text{K}_2\text{CO}_3$	مرک آلمان
۴	اکسید سیلیسیم	$\text{SiO}_2$	-
۵	پنتا فسفر اکسید	$\text{P}_2\text{O}_5$	دائه جونگ خلوص بالای ۹۷٪
۶	کلسیم فلوراید	$\text{CaF}_2$	مرک
۷	شیشه ضایعاتی	-	-
۸	اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	شرکت تقطیر خراسان
۹	محلول SBF	مطابق استاندارد	رویین گران صنعت

جدول ۲- ترکیب شیمیایی شیشه سرامیک 45S5

اکسید	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
45S5 %wt	45	24.5	24.5	6

جدول ۳- ترکیب شیمیایی شیشه سودالایم (بر حسب گرم)

اکسید	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
در ۱۰۰ گرم پودر شیشه	72.75	1.02	7.6	14.5	3.85	0.28	0
در ۶۲ گرم پودر شیشه	۴۵	۰.۶	۴.۷	۹.۰	۲.۳	۰.۱۷	0
مقدار اکسید اضافه شده به پودر شیشه	۰	۰	۱۹.۸	۱۶.۵	۰	0	6

جدول ۴- ترکیب شیمیایی نمونه‌های شیشه سنتز شده بر حسب گرم (به ازای هر ۱۰۰ گرم نمونه)

Glass Ceramic	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	CaF <sub>2</sub>
45S5	۴۵	24.5	24.5	۶	-	-	-
Fa-GC	44.9	۵	15.09	12.76	9.88	1.81	10.51
GC-F2.5	۴۵	24.5	۲۲	۶	-	-	2.5
GC-F5	۴۵	24.5	19.50	۶	-	-	۵
GC-F7.5	۴۵	24.5	۱۷	۶	-	-	7.5

### ۳- ارزیابی نمونه ها

نمونه ها به منظور تعیین فازهای ایجاد شده مورد بررسی آنالیز تفرق اشعه ایکس قرار گرفتند. الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه ها با تابش اشعه Cu/Ka با طول موج 1.054 آنگستروم و در زوایای ۸۰-۱۰ درجه انجام شد. سپس از نرم‌افزارهای Origin و X'Pert برای به دست آوردن اطلاعات از نمودارها و روش شرر برای اندازه‌گیری اندازه بلورها استفاده شد.

برای محاسبه کاهش حجم نمونه‌های سنتز شده بعد از تف جوشی از فرمول (۱) استفاده شد، V<sub>a</sub> حجم نمونه خام و V<sub>b</sub> حجم نمونه پس از تف جوشی می‌باشد:

$$\text{Shrinkage}\% = \frac{V_a - V_b}{V_a} * 100 \quad (1)$$

چگالی و درصد تخلخل نمونه ها به روش ارشمیدس اندازه گیری شد. با توجه به نتایج آنالیز اشعه ایکس دمای 800°C بعنوان دمای مناسب کلسیناسیون انتخاب گردید و نمونه های حاصل از این کلسیناسیون در مدت زمان های متفاوت ۷، ۱۴ و ۲۸ روز در مایع شبیه سازی شده بدن در انکوباتور در دمای 37°C قرار داده شدند، سپس از میکروسکوپ الکترونی روشی SEM به منظور بررسی های ریزساختاری و مورفولوژی رسوبات و تشخیص تشکیل لایه آپاتیتی استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روشی مدل TESCAN- VEGA3 محصول شرکت TESCAN جمهوری چک بود. همچنین برای آنالیز فازی رسوبات سطحی از آنالیز اشعه ایکس به روش گریزینگ با تابش در زوایای کوچک و به کمک دستگاهی با مدل ۱۷۳۰

برای ارزیابی هرچه بیشتر روش سنتز بکار گرفته شده در این تحقیق نمونه ای با نام Fa-GC سنتز شد تا خصوصیات زیست سازگاری آن با نمونه ای مشابه که در تحقیق دیگر [11] به روش ذوبی سنتز گردیده بود مقایسه گردد.

### ۲- چگونگی سنتز نمونه ها

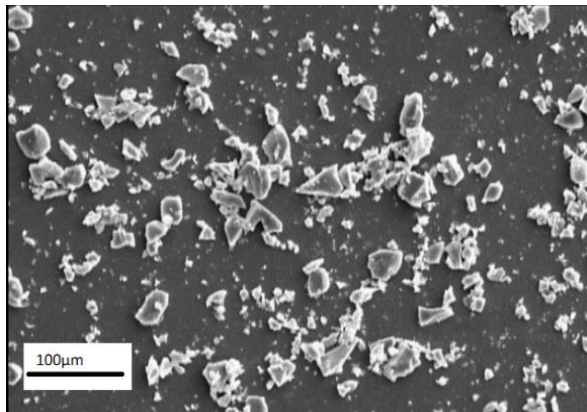
پس از انجام محاسبات مربوط به تعیین درصد وزنی هریک از پودرها اختلاط و همگن سازی آنها با آسیای سایشی انجام شد. آسیاکاری در محفظه فولادی با نسبت وزن پودر به گلوله ۱ به ۱۰ و با گلوله های زیرکونیایی به قطر یک میلی متر در محیط الکل به مدت ۹ ساعت صورت گرفت. محتویات آسیا پس از جداسازی گلوله‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰°C در خشک کن قرار گرفت. سپس پودر بدست آمده از الک با مش ۸۰ عبور داده شد و پس از آن توسط قالب فولادی، به نمونه‌های قرصی شکل به قطر ۱۰ میلی‌متر تبدیل گردیدند. نمونه ها با توجه به نتایج آنالیز DTA انجام شده توسط آقای عباسی و همکارانش [17] در ، سه دمای متفاوت ۷۰۰ و ۷۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در هوا کلسینه گردیدند. پس از عملیات کلسیناسیون برای تهیه نمونه های مورد نیاز برای بررسی خواص زیست سازگاری شیشه سرامیک های سنتز شده در محلول شبیه سازی شده بدن و همچنین بررسی استحکام فشاری آنها، نمونه های کلسینه شده مجددا پودر شده و با فشار ۲۰۰ MPa به شکل قرص به قطر ۱۰ میلی متر درآمده و با نرخ گرم و سرد شدن ۵ درجه بر دقیقه در دمای 650°C ( با توجه به دمای Tg این شیشه ها) به مدت دو ساعت در هوا تف جوشی شدند



PW محصول کمپانی PHILIPS کشور هلند استفاده گردید

کلسیناسیون سایر نمونه‌ها در این دما انجام گردید. شکل ۳ آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های شیشه سرامیک Fa-GC 45S5 و نمونه‌های دارای درصدهای مختلف کلسیم فلوراید را که در دمای ۸۰۰°C کلسینه شده اند را نشان می‌دهد.

فازهای بلوری مشاهده شده در نمونه‌ها فازهای  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ،  $\text{CaNaPO}_4$  و فاز  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزوده شدن کلسیم فلوراید به نمونه‌ها، پیک‌های مربوط به فاز فلئوئورآپاتیت یا  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  در نمونه‌ها آشکار شده است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات شیشه ضایعاتی سودا لایم پس از آسیابکاری

اندازه‌گیری استحکام فشاری نمونه‌ها با دستگاه SANTAM مدل STM-150 انجام گرفت. استحکام فشاری، برروی نمونه‌های خام پرس شده در فشار ۲۰۰ مگاپاسکال و تف جوشی شده در دمای ۶۵۰°C انجام شد. ارتفاع نمونه‌های خام و قطر آنها ۱۰ میلی‌متر بود.

## نتایج

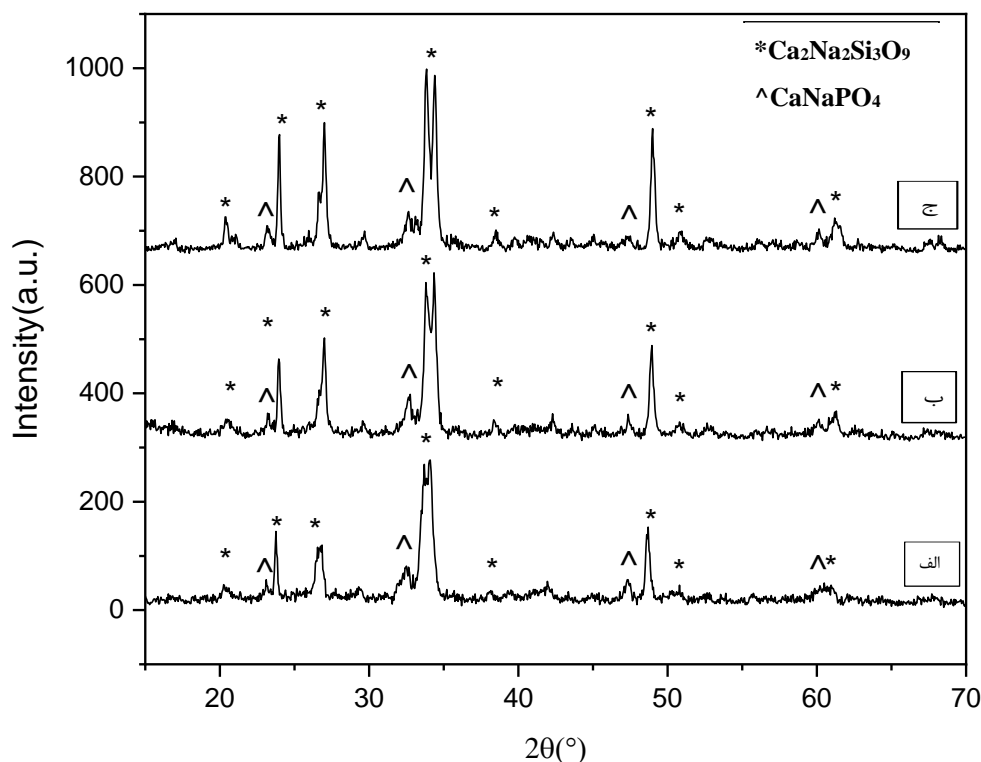
### ۱- اندازه ذرات پودر شیشه پس از آسیابکاری

در شکل ۱ تصویر میکروسکوپی الکترونی ذرات پودر شیشه آسیا شده مشاهده می‌شود. این پودر طی دو مرحله آسیابکاری، ابتدا ۳ روز بالمیل با گلوله فولادی و سپس ۲۴ ساعت با گلوله سرامیکی بدست آمد. ذرات با شکل نامنظم و غیر کروی در تصویر دیده می‌شوند

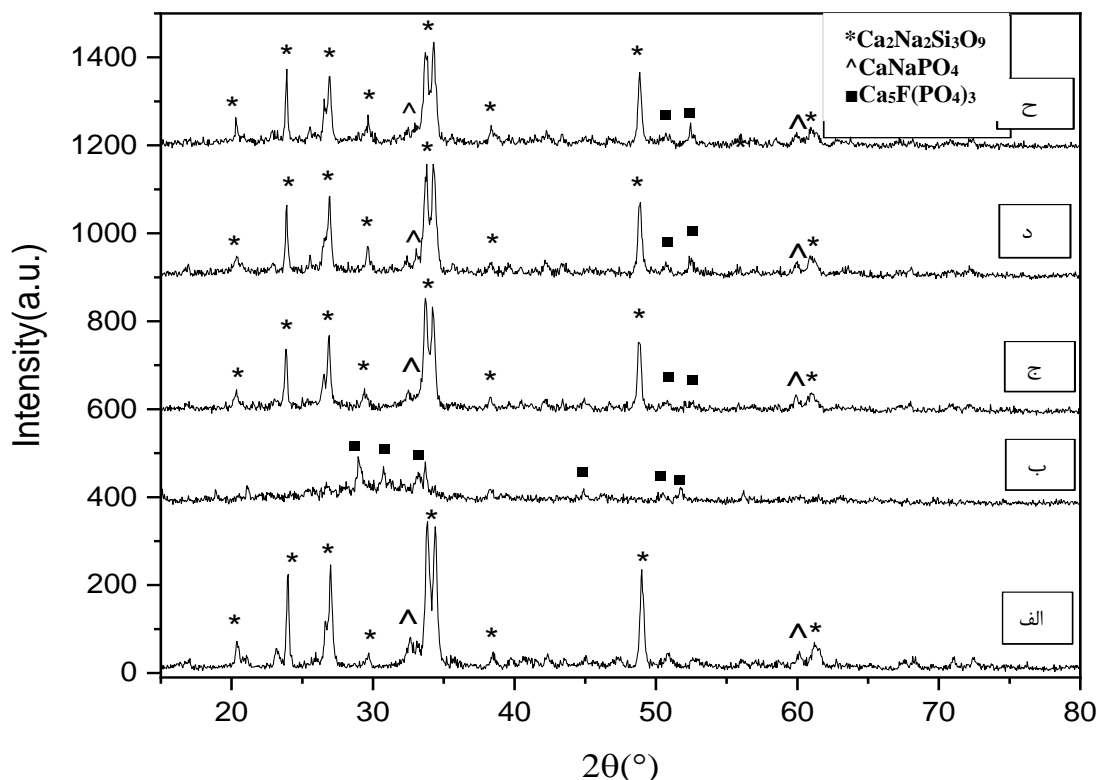
### ۲- ارزیابی فازی نمونه‌های کلسینه شده با استفاده از پراش پرتو ایکس

نمودارهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های 45S5 بدون افزودنی که در دماهای مختلف تحت کلسیناسیون، قرار گرفته بودند در شکل ۲ نشان داده شده است. در تمام نمودارها، فازهای بلوری  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  و  $\text{CaNaPO}_4$  مشاهده گردید [17]. که دلالت بر تبدیل نمونه‌های کلسینه شده به شیشه سرامیک می‌باشد.

همچنین با مقایسه شدت پیک‌ها و تاثیر آن در میزان بلورینگی نمونه‌ها، دمای ۸۰۰°C دمای مناسب برای کلسیناسیون انتخاب شد و



شکل ۲- نمودارهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دماهای الف) ۷۰۰°C، ب) ۷۵۰°C، ج) ۸۰۰°C



شکل ۳- نتایج اشعه ایکس نمونه‌های کلسنه شده در دمای ۸۰۰°C، الف، 45S5-ب، Fa-GC، ج، GC-F2.5، د، GC-F5

توانایی تشکیل آپاتیت در سطح آن ماده از طریق غوطه‌وری در مایع شبیه سازی شده بدن انجام می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح نمونه‌ها پس از قرارگرفتن در محلول شبیه سازی شده بدن در زمان‌های مختلف در شکل‌های ۴ الی ۶ نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر مشاهده می‌شود بر روی سطح تمام نمونه‌ها رسوبات تشکیل شده و با افزایش زمان غوطه‌وری به میزان رسوبات افزوده شده است بگونه‌ای که در بعضی نقاط این رسوبات به صورت آگلومره مشاهده می‌شوند (آنالیز فازی رسوبات در ادامه گزارش شده است).

همچنین با بیشتر شدن مقدار یون فلوئور در ترکیب، تشکیل رسوبات بر سطح نمونه‌ها بیشتر گردیده است. وجود فلوئور در ترکیب نمونه‌ها همانطور که در جدول ۵ گزارش شده است باعث کوچکتر شدن اندازه بلورهای فاز سیلیکاتی می‌شود که این موضوع در افزایش سرعت واکنش این فاز با محلول SBF و تشکیل سریعتر رسوبات می‌تواند موثر باشد. نمونه Fa-GC بیشترین مقدار P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> را نسبت به نمونه‌های دیگر دارد که سبب می‌شود رسوبات کلسیم فسفاتی در سطح نمونه Fa-GC سریعتر ایجاد شود. هیل و همکارانش [18] نمونه دارای فسفات بالا و فسفات کم را بررسی کردند و مشاهده کردند که نمونه حاوی فسفات بالا بعد از ۶ ساعت و نمونه حاوی فسفات کم بعد از ۳ روز لایه آپاتیتی تشکیل می‌دهند.

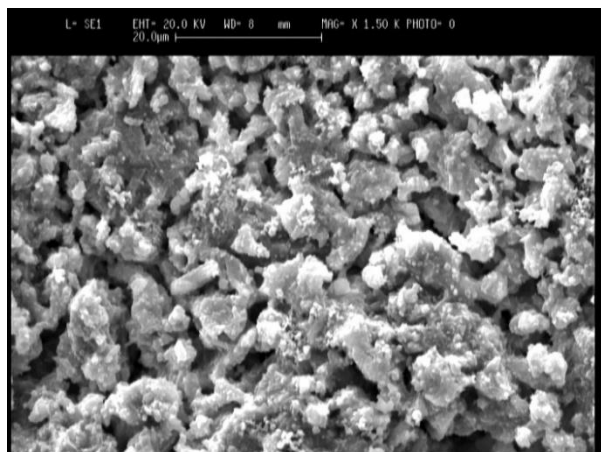
در نمونه Fa-GC فاز به دست آمده در الگوی پراش پرتو ایکس عمدتاً فاز فلوئور آپاتیت است که نوعی مشابه با تحقیق صورت گرفته توسط بینو و همکارانش [11] است که همین شبیه را به روش ذوبی سنتز نموده‌اند. اما در تحقیق آنها به تشکیل فاز کانازیت نیز اشاره شده است. در جدول ۵ میانگین اندازه بلور فاز سدیم کلسیم سیلیکات بر اساس روش دبای شرر گزارش شده است. با توجه به نتایج این جدول با افزایش درصد فلوئور در نمونه‌ها اندازه بلورک‌ها کوچکتر شده است در واقع حضور فلوئور مانع رشد بلورک‌ها گردیده است.

جدول ۵- متوسط اندازه بلورک فاز Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> در نمونه‌های مختلف

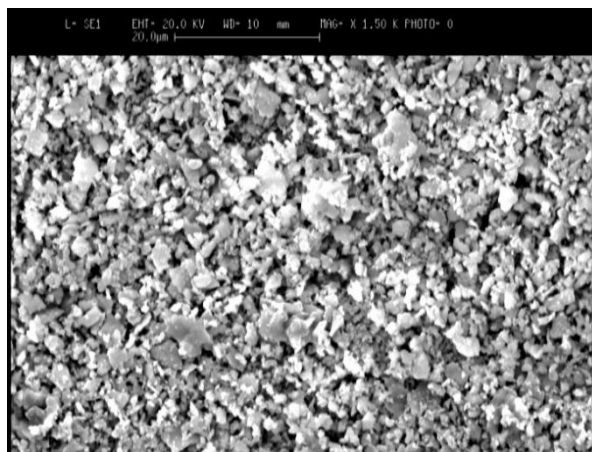
نمونه	D(nm)
45S5	24.2
GC-F2.5	22.29
GC-F5	22.04
GC-F7.5	21.95

### ۳- ارزیابی زیست فعالی

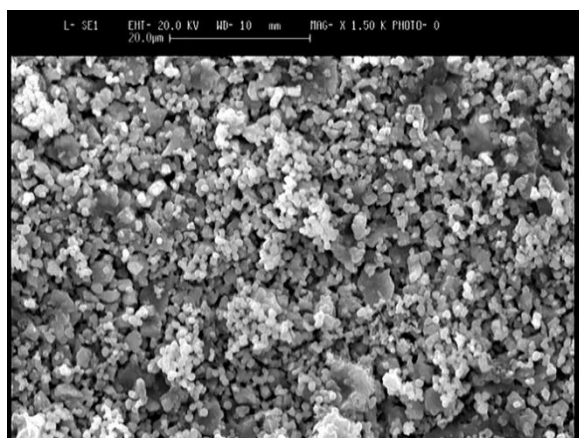
توانایی اتصال یک ماده با سلول‌های استخوانی به وسیله بررسی



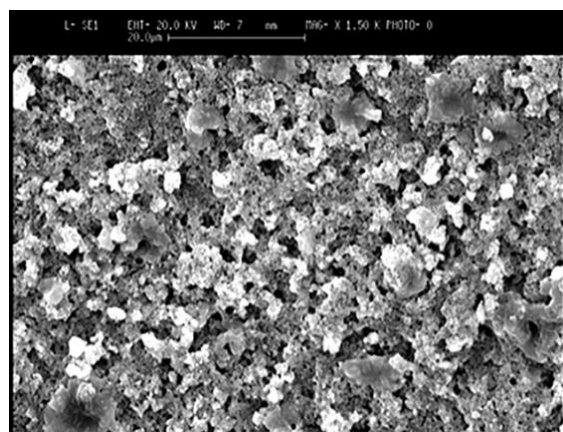
(ب)



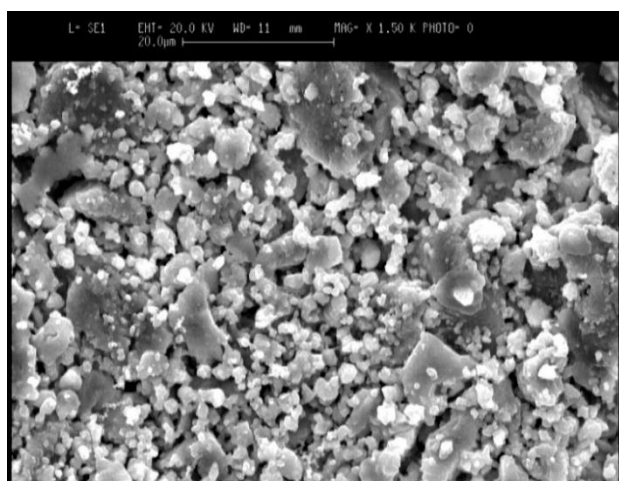
(الف)



(د)

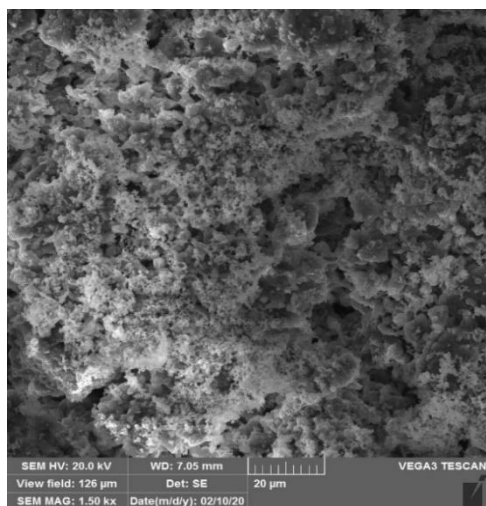


(ج)

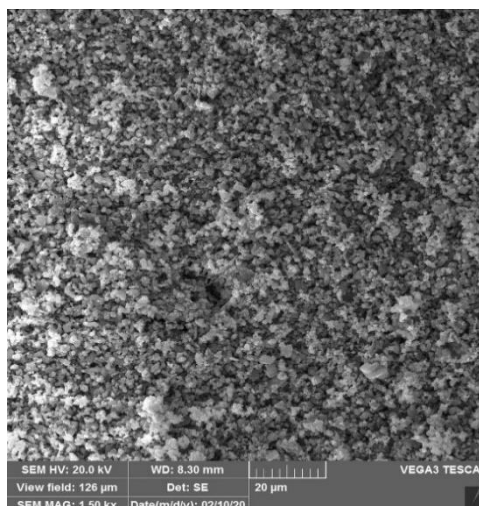


(ح)

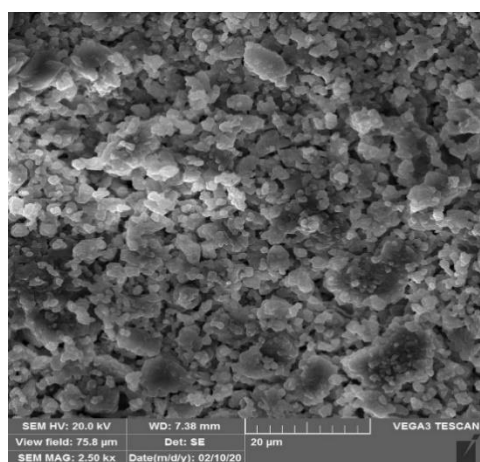
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ روبشی نمونه‌های غوطه ور شده در مایع شبیه سازی شده بدن به مدت ۷ روز الف-نمونه 45S5، ب- Fa-GC، ج- نمونه GC-F2.5، د- نمونه GC-F5، ح- نمونه GC-F7.5



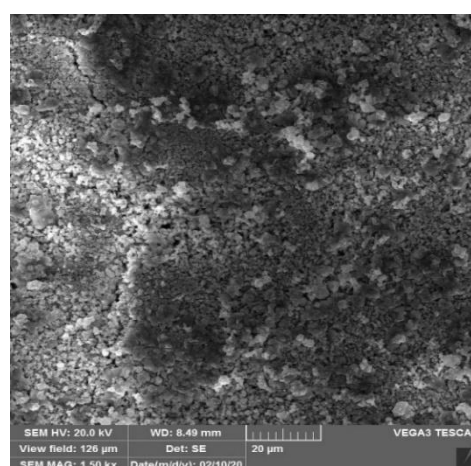
(الف)



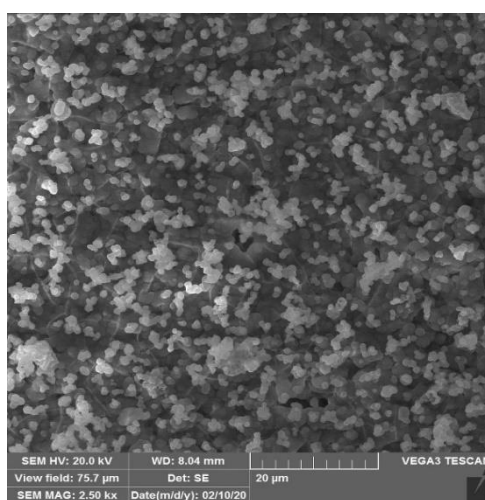
(ب)



(ج)

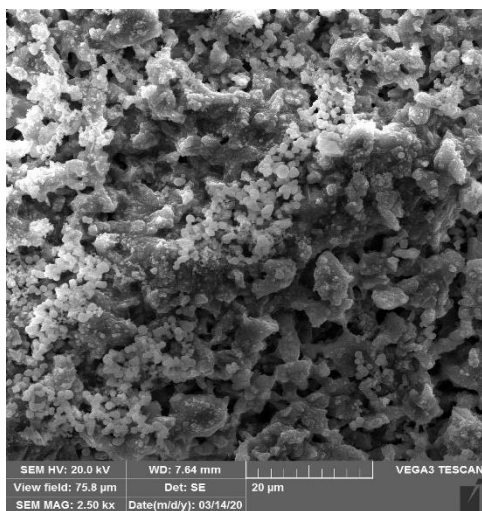


(د)

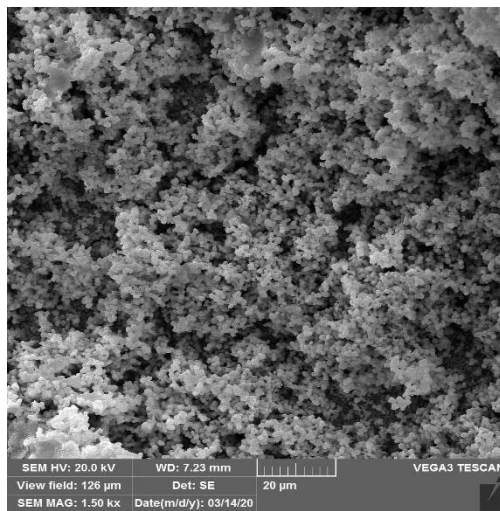


(ه)

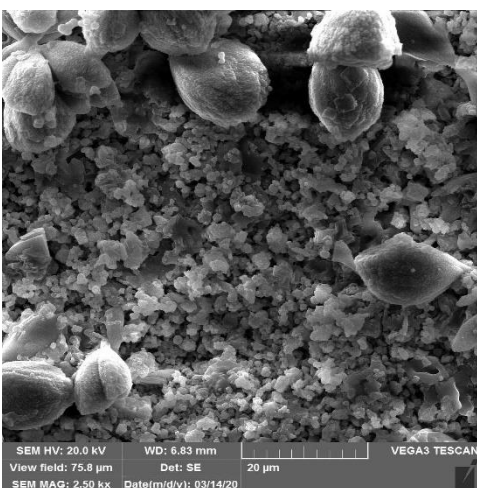
شکل ۵- تصویر میکروسکوپ روبشی نمونه‌های غوطه ور شده در مایع شبیه سازی شده بدن به مدت ۱۴ روز الف- نمونه 45S5، ب- Fa-GC، ج- نمونه GC-F2.5، د- نمونه GC-F5، ه- نمونه GC-F7.5



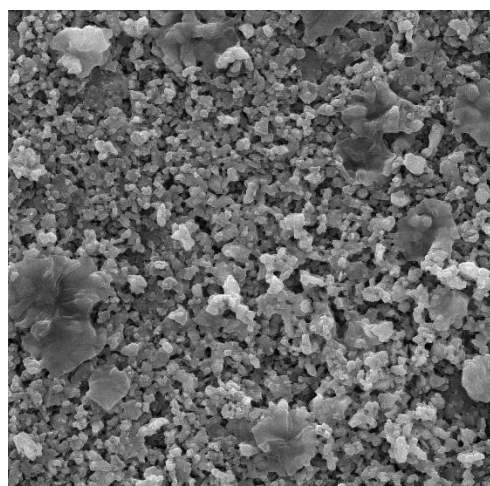
(الف)



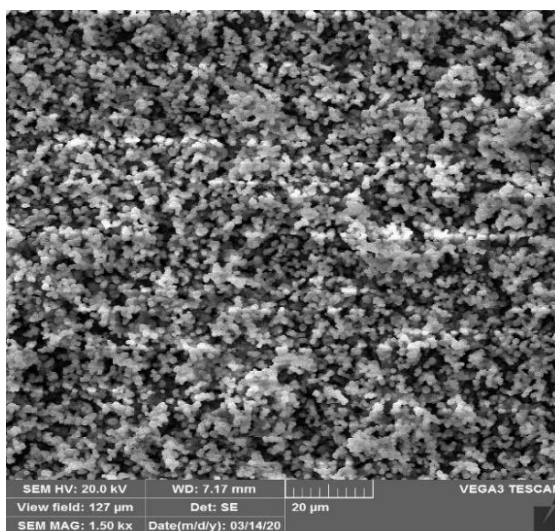
(ب)



(د)

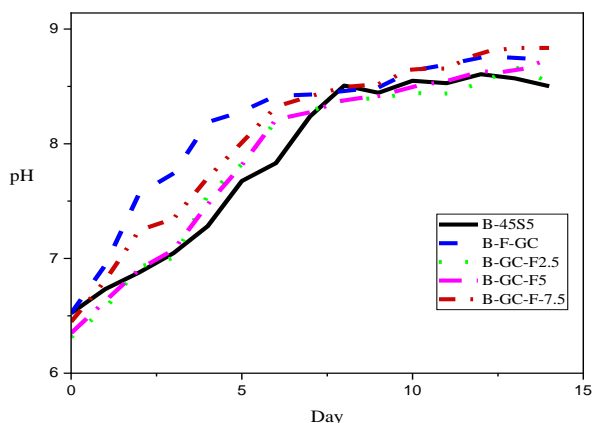


(ج)



(ح)

شکل ۶- تصویر میکروسکوپ روبشی نمونه‌های غوطه ور شده در مایع شبیه-سازی شده بدن به مدت ۲۸ روز الف- نمونه 45S5، ب- Fa-GC، ج- نمونه GC-F2.5، د- نمونه GC-F5، ح- نمونه GC-F7.5



شکل ۷- تغییرات pH محلول SBF به هنگام غوطه وری نمونه‌ها در آن در مدت زمان ۱۴ روز

در شکل ۸ برای نمونه 45S5 پیک‌هایی مربوط به هیدروکسی آپاتیت و  $Ca_2P_6O_{17}$  دیده می‌شود. در نمونه Fa-GC با توجه به ترکیب خاص و متفاوت نمونه بیشتر رسوبات فلئوئور آپاتیت در سطح تشکیل شده است. در نمونه‌های حاوی درصد‌های متفاوتی از یون فلئوئور با توجه به تشکیل فلئوئور آپاتیت اولیه در نمونه‌ها پس از کلسیناسیون و همچنین تبادل یونی بین نمونه‌ها و محلول SBF و جایگزینی یون فلئوئور  $F^-$  با  $OH^-$  در ترکیب هیدروکسی آپاتیت، فاز فلئوئور آپاتیت هم بر روی سطح نمونه‌ها دیده می‌شود. بنابراین نتایج بر تشکیل لایه غنی از کلسیم فسفات به همراه فازهای هیدروکسی آپاتیت و فلئوئور آپاتیت بر سطح شیشه سرامیک‌های حاوی کلسیم فلوراید دلالت دارد و از انجایی که این فازها شباهت شیمیایی و کریستالی خوبی با ماده معدنی استخوان دارند بنابراین می‌توانند زیست‌سازگار مناسبی در بدن داشته باشند و شرایط لازم برای رشد سلول‌های استخوانی را فراهم نمایند [23].

#### ۵- ارزیابی دانسیته به روش ارشمیدس

دانسیته نمونه‌ها بعد از عملیات تف جوشی در جدول ۶ گزارش شده است. مشاهده می‌شود نمونه‌های دارای کلسیم فلوراید چگال‌تر هستند و چگالی با افزایش مقدار یون فلئوئور افزایش می‌یابد. بدین ترتیب نمونه Fa-GC با درصد فلئوئور بیشتر دارای چگالی بالاتر و سپس نمونه GC-F7.5 با ۷.۵ درصد کلسیم فلوراید دارای بالاترین چگالی است. قرار گرفتن یون فلئوئور در موقعیت یون اکسیژن سبب تغییرات در اتصالات بین اتمی در ترکیب شیشه می‌شود که بر دمای شیشه ای شدن (Tg) اثر گذاشته و آن را کاهش می‌دهد و این موضوع می‌تواند بر تف جوشی بهتر نمونه‌های موثر باشد. برائور و همکارانش [24] نیز به روش ذوبی نمونه‌های دارای کلسیم فلوراید را سنتز کردند و نشان دادند که دانسیته نمونه‌ها با افزایش مقدار کلسیم فلوراید، افزایش می‌یابد.

تغییر pH محلول SBF از جمله پدیده‌هایی است که به هنگام تشکیل لایه آپاتیتی بر روی سطح نمونه‌ها حاصل می‌شود. تغییرات pH محلولی که نمونه‌ها به مدت ۱۴ روز در آن قرار گرفته بودند در شکل ۷ نشان داده شده است. مقادیر pH مشاهده شده در حین غوطه‌وری دارای افزایش تدریجی است. تغییر pH مایع شبیه سازی شده نمونه‌های دارای کلسیم فلوراید در مقایسه با نمونه 45S5 متفاوت است و این تفاوت از انحلال آبیون‌هایی چون فسفات و فلورین موجود در شیشه در مایع شبیه سازی شده می‌باشد.

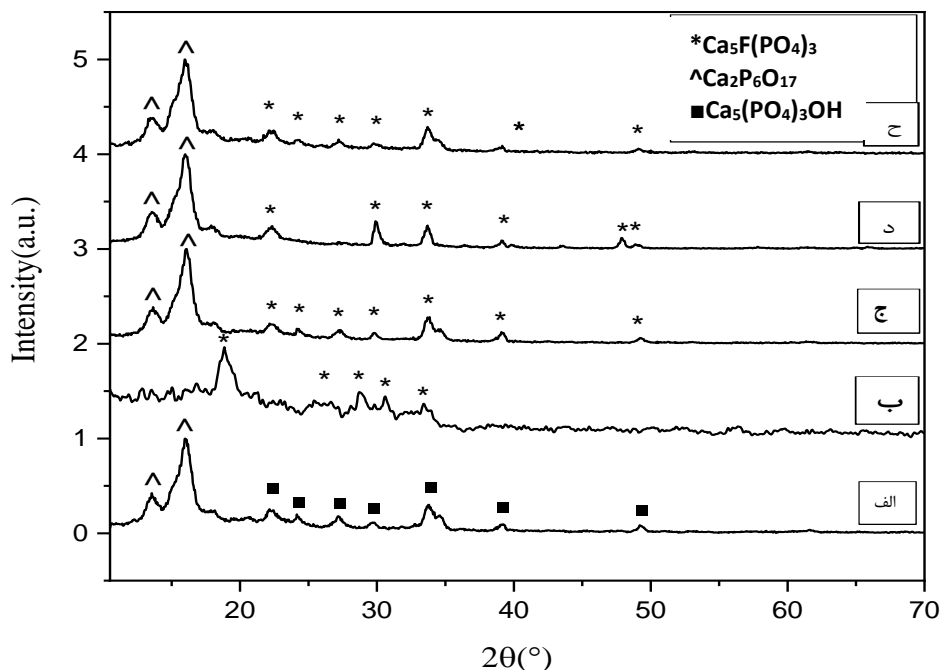
رفتار زیست فعالی تعریف شده توسط هیچ، تابعی از واکنش‌های شیمیایی بین یون‌های حل شده از شیشه سرامیک و یون‌های موجود در محیط بیولوژیکی است. همانطور که در مقدمه توضیح داده شد با قرار گرفتن شیشه سرامیک در مایع شبیه سازی شده بدن، یون‌های  $Ca^{+2}, Na^{+}, Si^{+4}, P^{+5}$  در محلول وارد شده سپس یک لایه غنی از ژل سیلیکا روی سطح تشکیل می‌شود و با انتقال یون‌های کلسیم و فسفر به سطح شیشه لایه‌ای غنی از کلسیم فسفات آمورف و سپس لایه هیدروکسی آپاتیت تشکیل می‌شود [19]. تحقیقات نشان داده اند که با انحلال شیشه در مایع شبیه سازی شده، pH محلول افزایش تدریجی داشته و پس از رسیدن به یک مقدار مشخص (۸)، تشکیل رسوب در سطح شیشه آغاز شده و در pH بالاتر از آن لایه فسفات کلسیمی تکمیل خواهد شد. از طرفی برخی محققان به تاثیر افزایش pH در روزهای اول بر حلالیت نمونه و توانایی نمونه‌ها برای تحریک استخوان سازی اشاره کرده اند [15].

#### ۴- شناسایی فازهای تشکیل شده بر سطح نمونه‌ها با استفاده از روش (گریزینگ)<sup>۱</sup>

به منظور شناسایی فازهای به وجود آمده بر روی نمونه‌ها بعد از غوطه‌وری به مدت ۷ روز در مایع شبیه سازی شده بدن، آنالیز پراش پرتو ایکس به روش گریزینگ انجام گردید. در الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها (شکل ۸) فازهای فلئوئور آپاتیت  $Ca_5F(PO_4)_3$ ، هیدروکسی آپاتیت  $(OH)_3(PO_4)_3Ca_5$  و کلسیم اولترا فسفات  $Ca_2P_6O_{17}$  تشخیص داده شد. فازهای کلسیم فسفاتی در دسته بیوسرامیک‌ها قرار می‌گیرند و نسبت کلسیم به فسفر نقش بسزایی در تعیین نوع فاز تشکیل شده دارد.

تشکیل فاز  $Ca_2P_6O_{17}$  به هنگام سنتز شیشه سرامیک‌های کلسیم فسفاتی خصوصاً زمانی که اکسیدهای سیلیسیم و آلومینیم به آنها اضافه شده باشد گزارش شده است [20, 21]. همچنین تشکیل این فاز بر روی نانولوله‌های آلومینایی افزوده شده به داربست‌های زیستی زمانیکه در محلول SBF قرار گرفته اند دیده شده است [22]. در این تحقیق وجود اکسید آلومینیم موجود در ترکیب شیشه سودا لایم می‌تواند در تشکیل این فاز موثر بوده باشد ولی در هر صورت برای قضاوت دقیق‌تر در خصوص تشکیل این فاز نیاز به بررسی‌های بیشتر می‌باشد.

<sup>1</sup> -Grazing



شکل ۸- نتایج اشعه ایکس الف، 45S5، ب، Fa-GC، ج، GC-F2.5، د، GC-F5، ح، GC-F7.5 غوطه ور در مایع شیشه سازی شده بدن به مدت ۷ روز

استحکام فشاری بیشتر داشته باشد. این نتایج نشان میدهد با افزودن فلوئور به ترکیب شیشه 45S5 علاوه بر بهبود خواص زیست فعالی، استحکام فشاری نیز به دلیل بهتر شدن رفتار تف جوشی شیشه بهبود می یابد [25].

#### جدول ۷- استحکام فشاری و اندازه تخلخل نمونه‌های تف جوشی شده

نمونه	درصد کاهش حجم	استحکام فشاری (N/mm <sup>2</sup> )	قطر متوسط حفره ها (μm)
45S5	۴	0.398	۱.۶۱
Fa-GC	۱۰	11.15	۰.۴۱
GC-F2.5	۶	1.75	۱.۳۰
GC-F5	8	2.17	۰.۹۱
GC-F7.5	۹	2.39	۰.۴۵

شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست نمونه‌ها را نشان میدهد. با توجه به تصاویر و به کمک نرم افزار image-j قطر متوسط حفره ها بدست آمد (جدول ۷). همانطور که در تصاویر مشاهده می شود بزرگترین حفره ها مربوط به نمونه 45S5 می باشد که مطابقت خوبی با نتایج پس از تف جوشی نمونه‌ها و تغییرات ابعادی و کاهش حجم آن‌ها دارد.

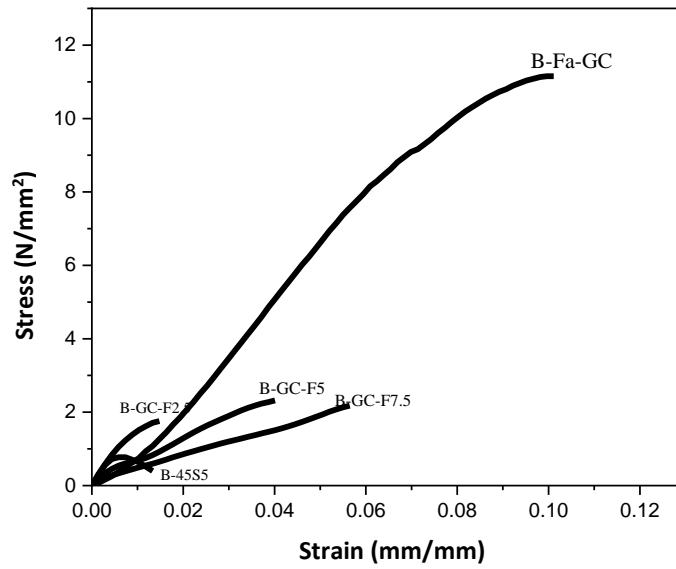
#### جدول ۶- چگالی نمونه‌ها پس از تف جوشی در دمای ۶۵۰ °C

نمونه	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	درصد فلوئور
45S5	2.28	۰
Fa-GC	2.5	۹
GC-F2.5	2.38	2.5
GC-F 5	2.41	۵
GC-F7.5	2.45	7.5

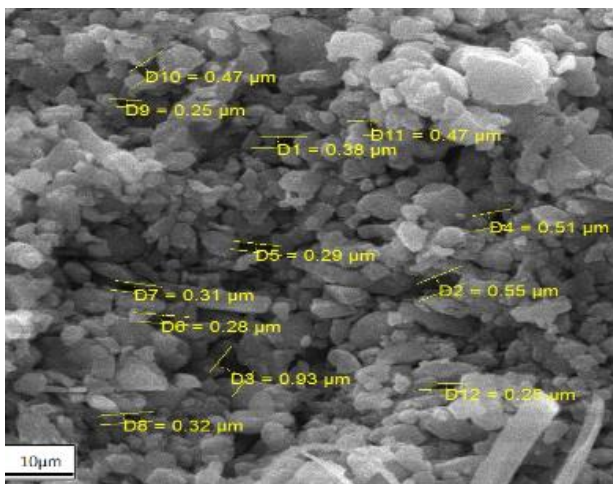
#### ۶- تغییرات استحکام فشاری

نمودار تنش- کرنش نمونه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است همچنین در جدول ۷ استحکام فشاری نمونه‌ها و درصد کاهش حجم آن‌ها پس از تف جوشی گزارش شده است. همانطور که مشاهده می شود استحکام فشاری نمونه‌ها و میزان کاهش حجم آنها تابعی از درصد کلسیم فلوراید نمونه‌ها می باشد این نتایج با نتایج حاصل از چگالی نمونه‌ها نیز هم خوانی دارد در واقع با افزایش درصد کلسیم فلوراید نمونه‌ها میزان تخلخل آن‌ها کم‌تر شده و استحکام فشاری افزایش یافته است. سایر محققین هم نتایج مشابهی را گزارش داده‌اند [25, 26].

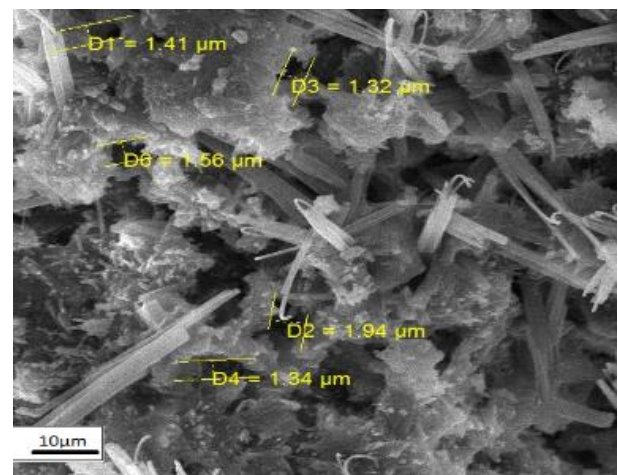
براساس نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها (جدول ۶) نمونه Fa-GC چون چگالی بیشتر و تخلخل کمتری دارد، انتظار می‌رود



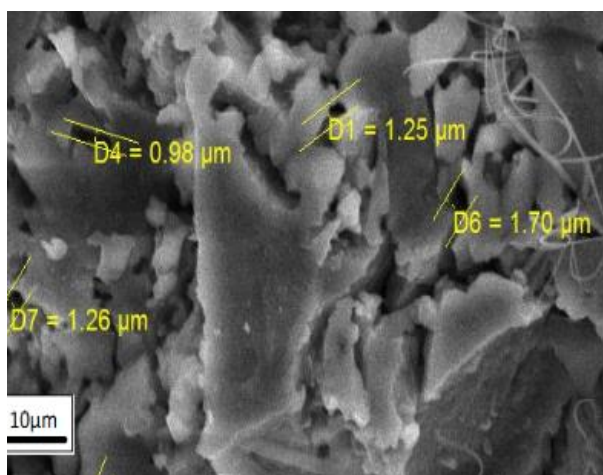
شکل ۹- نمودار تنش - کرنش نمونه‌های مختلف



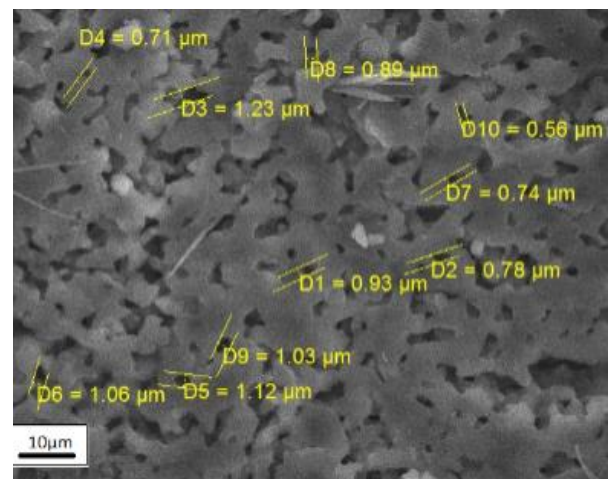
(ب)



(الف)

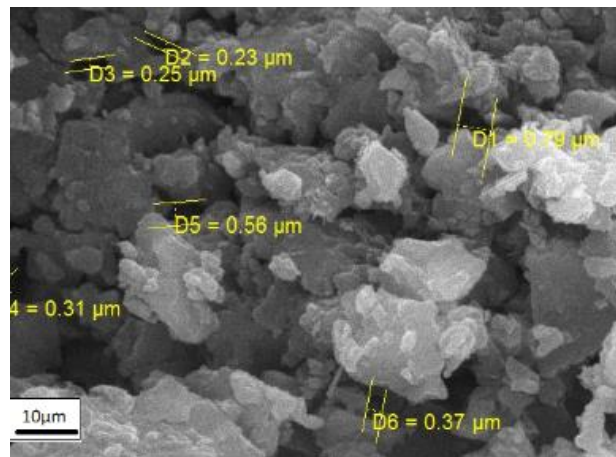


(ج)



(د)





(ح)

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع شکست نمونه‌ها پس از آزمون استحکام فشاری الف، 45S5، ب، Fa-GC، ج، GC-F2.5، د، GC-F5، ح، GC-F7.5

### نتیجه گیری

سنتز شیشه سرامیک 45S5 از پودر شیشه سودا لایم به روش حالت جامد که روشی اقتصادی تر نسبت به روش ذوب و سریع سر کردن و سایر روش های سنتز می باشد بخوبی انجام شد و فازهای بلوری  $\text{CaNaPO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  در نمونه ها مشاهده گردید. با جایگزینی کلسیم فلوراید بجای اکسید کلسیم علاوه بر فازهای بلوری قبلی فاز بلوری  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  نیز در نمونه ها تشخیص داده شد. زیست فعالی نمونه ها پس از غوطه وری در محلول شبیه سازی شده بدن (SBF) با تشکیل رسوبات هیدروکسی آپاتیت، کلسیم فسفاتی و فلوتور آپاتیت بر سطح نمونه ها مورد تایید قرار گرفت. همچنین نتایج نشان دادند که جایگزینی کلسیم فلوراید بجای اکسید کلسیم زیست سازگاری نمونه ها را افزایش می دهد بگونه ای که نمونه های Fa-GC و GC-F7.5 که درصد بالاتری از کلسیم فلوراید را دارا بودند خواص زیست سازگاری بهتری نسبت به سایر نمونه ها داشتند. با جایگزینی کلسیم فلوراید در ترکیب شیشه سرامیک و حضور یون فلوتور، رسوبات فلوتور آپاتیت بر سطح شیشه ها پس از غوطه وری در محلول SBF تشکیل گردید. همچنین وجود فلوتور در بهبود رفتار تف جوشی نمونه‌ها و افزایش استحکام فشاری آنها موثر واقع گردید.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

### حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط دانشگاه شیراز تامین شده است.

### مشارکت نویسندگان

انجام آزمایشها و تحلیل داده‌ها و نتایج: افسر نوروزیان  
بررسی و نگارش نهایی: بابک هاشمی

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

## References

- 1- Fernandes, H. R., Gaddam, A., Rebelo, A., Brazete, D., Stan, G. E., & Ferreira, J. M. (2018). Bioactive glasses and glass-ceramics for healthcare applications in bone regeneration and tissue engineering. *Materials*, 11(12), 2530.
- 2- Hench, L. L. (1993). Bioceramics: from concept to clinic. *American Ceramic Society Bulletin*, 72(4), 93-98.
- 3- مارقوسیان، و. (۱۳۸۱). شیشه ساختار، خواص و کاربرد. تهران، ایران: مرکز انتشارات دانشگاه علم و صنعت.
- 4- Höland, W., Rheinberger, V., & Schweiger, M. (2003). Control of nucleation in glass ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361(1804), 575-589.
- 5- Kapoor, S., Goel, A., Tilocca, A., Dhuna, V., Bhatia, G., Dhuna, K., & Ferreira, J. M. (2014). Role of glass structure in defining the chemical dissolution behavior, bioactivity and antioxidant properties of zinc and strontium co-doped alkali-free phosphosilicate glasses. *Acta biomaterialia*, 10(7), 3264-3278.
- 6- Kannan, S., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J., & Ferreira, J. M. F. (2008). Ionic substitutions in biphasic hydroxyapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate mixtures: structural analysis by Rietveld refinement. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(1), 1-12.
- 7- Lusvardi, G., Malavasi, G., Cortada, M., Menabue, L., Menziani, M. C., Pedone, A., & Segre, U. (2008). Elucidation of the structural role of fluorine in potentially bioactive glasses by experimental and computational investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(40), 12730-12739.
- 8- Goodridge, R. D., Wood, D. J., Ohtsuki, C., & Dalgarno, K. W. (2007). Biological evaluation of an apatite–mullite glass-ceramic produced via selective laser sintering. *Acta biomaterialia*, 3(2), 221-231.
- 9- Monem, A. S., ElBatal, H. A., Khalil, E. M., Azooz, M. A., & Hamdy, Y. M. (2008). In vivo behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO containing TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19(3), 1097-1108.
- ۱۰- رفیعی نیا، م.، بنگدار، ش. (۱۳۹۲). بیومتریالها (اصول و کاربردها). تهران، ایران: انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر.
- 11- Baino, F., Verné, E., & Vitale-Brovarone, C. (2009). 3-D high-strength glass–ceramic scaffolds containing fluoroapatite for load-bearing bone portions replacement. *Materials Science and Engineering: C*, 29(6), 2055-2062.
- 12- Brauer, D. S., Anjum, M. N., Mneimne, M., Wilson, R. M., Doweidar, H., & Hill, R. G. (2012). Fluoride-containing bioactive glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(12-13), 1438-1442.
- 13- Wang, G., Wang, S., Bian, C., Li, Y., & Shao, J. (2019). Tribological behavior evaluation of dental fluorapatite glass ceramic. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 55(2), 363-370.
- 14- Jmal, N., & Bouaziz, J. (2018). Fluorapatite-glass-ceramics obtained by heat treatment of a gel synthesized by the sol-gel processing method. *Materials Letters*, 215, 280-283.
- 15- Manafi, S., Mirjalili, F., & Reshadi, R. (2019). Synthesis and evaluation of the bioactivity of fluorapatite–45S5 bioactive glass nanocomposite. *Progress in biomaterials*, 8(2), 77-89.
- 16- Masjedi, M. R., & Hashemi, B. (2019). Investigation of Effect of Heat Treatment on Produced Phases in 45S5 Glass-Ceramics

Synthesized in the Forms of Powder and Pellet, and Investigation of Their Bioactivity, *Journal of New Materials*, 9(34), 1-16

17- Abbasi, M., & Hashemi, B. (2014). Fabrication and characterization of bioactive glass-ceramic using soda–lime–silica waste glass. *Materials Science and Engineering: C*, 37, 399-404.

18- Mneimne, M., Hill, R. G., Bushby, A. J., & Brauer, D. S. (2011). High phosphate content significantly increases apatite formation of fluoride-containing bioactive glasses. *Acta Biomaterialia*, 7(4), 1827-1834.

19- Gubler, M., Brunner, T. J., Zehnder, M., Waltimo, T., Sener, B., & Stark, W. J. (2008). Do bioactive glasses convey a disinfecting mechanism beyond a mere increase in pH. *International endodontic journal*, 41(8), 670-678.

20- Lee, J., Hsu, C., & Wu, Y. (2001). Kinetic studies on devitrification of calcium phosphate glass with TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> additions. *Thermochimica Acta*, 367–368, 279-283.

21- Kasuga, T., Ota, Y. & Abe, Y. (1996). High strength calcium phosphate glass composite containing  $\beta$ -Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fiber. *Phosphorus Research Bulletin*, 6, 75-78.

22- Bahremandi, E., Karbasi, S. & Salehi, H. (2019). Potential of an electrospun composite scaffold of poly(3-hydroxybutyrate)-chitosan/alumina nanowires in bone tissue engineering application. *Materials Science & Engineering C* 99 1075-1091.

23- Karlsson, K. H., Fröberg, K., & Ringbom, T. (1989). A structural approach to bone adhering of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 112(1-3), 69-72.

24- Brauer, D. S., Al-Nooman, A., Hill, R. G., & Doweidar, H. (2011). Density–structure correlations in fluoride-containing bioactive glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 130(1-2), 121-125.

25- Loh, Z. W., Hafiz, M. Zaid, M. & Cheong, W. M., (2022) Effect of CaF<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ratios on physical and mechanical properties of novel CaO–Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 171, 110991.

26- Prasad. S., Ganiseti, S. & Biswas, K. (2020) Elucidating the effect of CaF<sub>2</sub> on structure, biocompatibility and antibacterial properties of S53P4 glass *Journal of Alloys and Compounds*, 831( 5), 154704.