



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

**بهینه سازی فرایند ریخته‌گری دقیق آلیاژ کبالت - کرم - مولیبدن و پوشش دهی  
همزمان بیوسرامیک بر آن برای کاربردهای پزشکی**

پایان نامه کارشناسی ارشد ریخته‌گری

حسین مینوئی

اساتید راهنما

دکتر محمد حسین فتحی

دکتر محمود مرآتیان



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته ریخته گری آقای حسین مینوئی

تحت عنوان

**بهینه سازی فرایند ریخته گری دقیق آلیاژ کبالت- کروم- مولیبدن و پوشش دهی همزمان  
بیوسرامیک بر آن برای کاربردهای پزشکی**

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱-استاد راهنمای پایان نامه دکتر محمد حسین فتحی

۲-استاد راهنمای پایان نامه دکتر محمود مرآتیان

۳-استاد مشاور پایان نامه دکتر احمد کرمانپور

۴-استاد داور دکتر احمد منشی

۵-استاد داور دکتر بهزاد نیرومند

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر مرتضی شمعانیان

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی  
اصفهان است.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	شش
چکیده	۱
فصل اول: مقدمه	۲
<b>فصل دوم: مروری بر منابع</b>	
۱-۲- معرفی و تاریخچه بیومواد	۵
۲-۲- انواع بیومواد	۷
۱-۲-۲- بیومواد فلزی	۸
۲-۲-۲- بیومواد سرامیکی	۱۰
۳-۲- متالورژی آلیاژ کبالت- کروم- مولیبدن	۱۱
۱-۳-۲- خواص عنصر کبالت	۱۱
۲-۳-۲- سیستم آلیاژی کبالت- کروم- مولیبدن	۱۲
۳-۳-۲- فازها در سیستم آلیاژی کبالت- کروم- مولیبدن	۱۲
۴-۲- انواع آلیاژهای کبالت- کروم در پزشکی	۱۵
۱-۴-۲- آلیاژ ریختگی	۱۶
۲-۴-۲- آلیاژهای فرایند شده به صورت ترمومکانیکال	۱۸
۵-۲- ساختار میکروسکوپی و خواص آلیاژهای کبالت- کروم	۱۹
۶-۲- کاربردهای جراحی	۲۳

- ۲۵ ..... ۷-۲- روش های ساخت و تولید
- ۲۵ ..... ۱-۷-۲- ریخته گری
- ۲۷ ..... ۲-۷-۲- عملیات حرارتی
- ۲۹ ..... ۳-۷-۲- روش های دیگر
- ۳۰ ..... ۸-۲- پوشش دهی ایمپلنت های فلزی
- ۳۱ ..... ۱-۸-۲- اهمیت و ضرورت پوشش دهی ایمپلنت ها
- ۳۱ ..... ۲-۸-۲- زیست فعالی
- ۳۳ ..... ۳-۸-۲- تکنیک های پوشش دهی
- ۳۶ ..... ۹-۲- معرفی فرایند ریخته گری دقیق
- ۳۸ ..... ۱-۹-۲- مراحل فرایند ریخته گری
- ۴۲ ..... ۲-۹-۲- کاربردهای ریخته گری دقیق
- ۴۳ ..... ۱۰-۲- روش های حل عددی و نرم افزار پروکست

### فصل سوم: مواد و روش ها

- ۴۵ ..... ۱-۳- مواد اولیه
- ۴۷ ..... ۲-۳- ریخته گری دقیق آلیاژ Co-Cr-Mo و پوشش دهی همزمان
- ۴۷ ..... ۱-۲-۳- تهیه مدل مومی و قالب توپر
- ۴۹ ..... ۲-۲-۳- موم زدایی، پوشش دهی هیدروکسی آپاتیت درون قالب و پیشگرم قالب
- ۵۰ ..... ۳-۲-۳- ذوب و ریخته گری

- ۳-۳- پوشش دهی هیدروکسی آپاتیت- شیشه زیستی در حین عملیات حرارتی..... ۵۰
- ۳-۳-۱- ریخته گری و آماده سازی نمونه‌ها..... ۵۰
- ۳-۳-۲- تهیه مخلوط زیست فعال و عملیات حرارتی ..... ۵۱
- ۳-۴- مشخصه یابی نمونه‌ها..... ۵۲
- ۳-۴-۱- آنالیز فازی..... ۵۲
- ۳-۴-۲- آنالیز حرارتی افتراقی..... ۵۲
- ۳-۴-۳- مطالعه ساختار میکروسکوپی پوشش و زیرلایه و آنالیز کمی تصاویر میکروسکوپی..... ۵۲
- ۳-۴-۴- ارزیابی آزمایشگاهی زیست فعالی..... ۵۳
- ۳-۵- شبیه سازی عددی فرایند ریخته گری ..... ۵۴
- ۳-۵-۱- مقدمه ..... ۵۴
- ۳-۵-۲- مدل حجمی ..... ۵۵
- ۳-۵-۳- خواص ترموفیزیکی مواد..... ۵۷
- ۳-۵-۴- شرایط مرزی و اولیه..... ۶۰
- ۳-۵-۵- آزمون حساسیت به شبکه بندی ..... ۶۰

### فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۴-۱- مقدمه ..... ۶۲
- ۴-۲- ارزیابی آلیاژ کبالت- کروم- مولیبدن ریخته گری شده ..... ۶۳
- ۴-۳- زیست فعال سازی سطح آلیاژ ASTM F-75 همزمان با عملیات حرارتی انحلال..... ۶۷

۶۷	.....۱-۳-۴- عملیات حرارتی انحلال
۶۹	.....۲-۳-۴- ارزیابی فازی و ساختاری پوشش
۷۲	.....۳-۳-۴- ارزیابی زیست فعالی پوشش
۷۶	.....۴-۴- زیست فعال سازی سطح همزمان با ریخته گری دقیق
۷۶	.....۱-۴-۴- ارزیابی ساختاری پوشش
۸۰	.....۲-۴-۴- ارزیابی فازی پوشش و بررسی اثر دمای پیشگرم قالب
۸۸	.....۳-۴-۴- ارزیابی زیست فعال بودن پوشش

### فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۹۳	.....۱-۵- نتیجه گیری
۹۵	.....۲-۵- پیشنهادات
۹۶	.....مراجع

## چکیده

آلیاژهای پایه کبالت به دلیل خواص مکانیکی خوب، زیست سازگاری و مقاومت خوردگی مناسب، به طور وسیعی برای ساخت ایمپلنت‌ها و سازه‌ها در جراحی ارتوپدی و دندانپزشکی به کار می‌روند. پوشش دهی ایمپلنت‌ها با مواد زیست فعال نظیر هیدروکسی آپاتیت و شیشه زیستی باعث بهبود تثبیت آنها در بدن می‌گردد. روش‌های مختلفی برای پوشش دهی ارائه شده اما پوشش دهی و زیست فعال سازی سطحی اگر بتواند همزمان با فرایند ساخت باشد، از نظر صرفه اقتصادی، کیفیت بالاتر و صرفه جویی زمانی، مطلوب تر است. ایمپلنت‌های آلیاژ کبالت-کرم-مولیبدن به روش ریخته‌گری دقیق ساخته می‌شود و معمولاً پس ریخته‌گری تحت عملیات حرارتی انحلال قرار می‌گیرد. هدف از پژوهش حاضر، زیست فعال سازی سطح آلیاژ ASTM F-75 و اعمال پوشش زیست فعال بر سطح، در حین اجرای فرایند ریخته‌گری دقیق و عملیات حرارتی بود. زیست فعال سازی سطح آلیاژ ASTM F-75 به این صورت انجام شد که مذاب آلیاژ فوق درون قالب‌های تهیه شده با روش ریخته‌گری دقیق که سطح داخلی آنها با پودر هیدروکسی آپاتیت پوشانده شده بود، با تکنیک ریخته‌گری گریز از مرکز، ریخته‌گری شد. تأثیر دمای پیشگرم قالب بر خواص پوشش بررسی شد. به این منظور دماهای پیشگرم مختلف آزمایش و توزیع درجه حرارت در حین ریخته‌گری به وسیله مدل سازی عددی انجام شد. برای زیست فعال سازی سطح در حین عملیات حرارتی انحلال، زیر لایه ریختگی از جنس آلیاژ ASTM F-75، در مجاورت مخلوطی از پودر هیدروکسی آپاتیت-شیشه زیستی عملیات حرارتی شد. برای ارزیابی زیست فعالی در آزمایشگاه، نمونه‌ها در مایع شبیه سازی شده بدن غوطه ور شدند. نتایج نشان داد پوششی زیست فعال، غنی از کلسیم و فسفر، بر روی سطح زیر لایه آلیاژ کبالت-کرم-مولیبدن شکل گرفت و فقط هیدروکسی آپاتیت به طور جزئی به تری کلسیم فسفات تبدیل شده بود. نتایج ارزیابی آزمایشگاهی زیست فعالی و تشکیل آپاتیت شبه استخوانی بر سطح، نشانگر توانایی ایمپلنت برای افزایش قابلیت همبندی با استخوان و ترویج رشد آن، هنگام استفاده به عنوان ایمپلنت دندان و ارتوپدی بود.

**کلمات کلیدی:** ریخته‌گری دقیق، آلیاژ پایه کبالت، سرامیک‌های زیست فعال، پوشش دهی، زیست فعال سازی سطحی، عملیات حرارتی،

مدلسازی عددی



## فصل اول

### مقدمه

همزمان با رشد و گسترش استفاده از مواد در پزشکی، این گروه از مواد که به بیومواد شهرت یافتند به چهار گروه بیومواد فلزی، سرامیکی، پلیمری و کامپوزیتی تقسیم شدند. بیومواد فلزی شامل فولادهای زنگ نزن، آلیاژهای پایه کبالت و آلیاژهای تیتانیم هستند. در بین این مواد آلیاژ ASTM F-75 به علت خواص مکانیکی، مقاومت خوردگی و زیست سازگاری مناسب به عنوان کاشتنی در دندانپزشکی و اورتوپدی استفاده می‌شوند. خنثی بودن<sup>۱</sup> این مواد از لحاظ زیستی باعث می‌شود پس از کاشت در بدن اطراف آنها را بافت رشته‌ای<sup>۲</sup> فرا می‌گیرد. چنین شرایطی باعث می‌شود کاشتنی در زمان قرار گرفتن تحت بار، در بدن دچار شل شدن گشته و یا حتی از بافت اطراف جدا شود.

موادی نظیر هیدروکسی آپاتیت و شیشه زیستی که به عنوان مواد زیست فعال<sup>۳</sup> شناخته می‌شوند. هرچند این مواد هنگام قرار گیری در بدن قابلیت پیوند با بافت زنده را دارند، ولی به علت چقرمگی شکست پایین نمی‌توان از آنها در کاربردهای تحت تحمل بار استفاده نمود. به همین دلیل

---

<sup>1</sup> Inert

<sup>2</sup> Fibrous Tissue

<sup>3</sup> Bioactive

در سال‌های اخیر تحقیقات در زمینه به کار بردن پوشش‌هایی از بیوسرامیک‌های زیست‌فعال بر روی زیرلایه‌های فلزی، افزایش یافته است. وجود پوشش‌های زیست‌فعال بر روی کاشتنی‌های فلزی سبب می‌شود تا ضمن بهره بردن از خواص مکانیکی خوب فلزات، بتوان امکان پیوند بافت با کاشتنی در فصل مشترک بافت - کاشتنی و افزایش تثبیت زیستی<sup>۱</sup> کاشتنی را فراهم آورد.

روش‌های مختلفی برای زیست‌فعال سازی و پوشش دهی سطح ایمپلنت‌ها توسعه یافته است که معمول‌ترین آن روش پاشش پلاسمایی است. اما به علت استفاده از دمای بالا در این روش پوشش بدست آمده از لحاظ ساختار، بلورینگی و خواص دچار تغییر می‌شود. در این پژوهش زیست‌فعال سازی سطح آلیاژ ASTM F-75 در حین فرایندهای ریخته‌گری دقیق و عملیات حرارتی مورد بررسی قرار گرفت.

آلیاژ ASTM F-75 به علت ماشینکاری دشوار، معمولاً به روش ریخته‌گری دقیق شکل داده می‌شود. این آلیاژ زیست سازگار پس از ریخته‌گری نیاز به انجام عملیات حرارتی انحلال دارد. این عملیات حرارتی باعث توزیع یکنواخت کاربیدها درون زمینه شده و استحکام تسلیم، استحکام نهایی و چقرمگی را افزایش می‌دهد. نیاز به زیست‌فعال سازی سطح کاشتنی‌ها از یکسو و نیاز به فرایندهای فوق از سوی دیگر باعث می‌شود که زیست‌فعال سازی سطحی آلیاژ پایه کبالت ASTM F-75 همزمان با فرایند ساخت قطعه نهایی منجر به کاهش قیمت، صرفه جویی در انرژی و ایجاد کیفیت مناسب شود.

در فصل دوم رساله حاضر مروری بر مطالعات اولیه انجام شده پیرامون بیومواد ارائه شده است. ابتدا کلیاتی در مورد بیومواد، بیومواد فلزی و سرامیکی ارائه شده و سپس مطالبی در مورد متالورژی آلیاژ کبالت - کروم - مولیبدن، شامل خواص عنصر کبالت، اثر عناصر آلیاژی و فازهای موجود در این آلیاژ بیان گردیده است. در ادامه انواع آلیاژهای کبالت - کروم مورد استفاده در پزشکی، ساختار میکروسکوپی، خواص و کاربردهای آنها تشریح شده است. روش‌های ساختی که در مورد این آلیاژها به کار می‌رود نظیر ریخته‌گری، عملیات حرارتی و پوشش دهی معرفی گردیده و روش‌های مختلف پوشش دهی و فرایند ریخته‌گری دقیق به همراه کلیاتی از روش‌های حل عددی و نرم افزار پروکست<sup>۲</sup> تبیین شده است.

<sup>1</sup> Biological Fixation

<sup>2</sup> ProCAST

فصل سوم به توضیح مواد اولیه، روش‌های آزمایش و تجهیزات استفاده شده طی این پژوهش اختصاص دارد. در این فصل ابتدا مشخصات مواد اولیه و سپس روش زیست فعال سازی نمونه‌ها در حین ریخته‌گری و عملیات حرارتی بیان شده و سپس روش‌های ارزیابی نمونه‌ها تشریح گردیده است.

در فصل چهارم نتایج بدست آمده از آزمایشات مختلف ارائه شده و مورد بحث و تحلیل قرار گرفته است. نتایج حاصل از مطالعات ریزساختاری و فازی بر روی زیرلایه و پوشش پس از ریخته‌گری و عملیات حرارتی به همراه ارزیابی آزمایشگاهی زیست فعالی پوشش ارائه شده است. در ادامه نتایج حاصل از بررسی تأثیر دمای پیشگرم قالب بر تغییرات فازی پوشش هیدروکسی آپاتیت در حین فرایند ریخته‌گری دقیق به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس و شبیه سازی عددی فرایند ریخته‌گری به کمک نرم افزار المان محدود پروکست گزارش و تحلیل می‌شود. زیست فعالی پوشش با غوطه وری نمونه‌های پوشش دهی شده در مایع شبیه سازی شده بدن ارزیابی و نتایج مورد بحث قرار خواهد گرفت.

## فصل دوم

### مرور مطالعاتی

#### ۲ + - معرفی و تاریخچه بیومواد

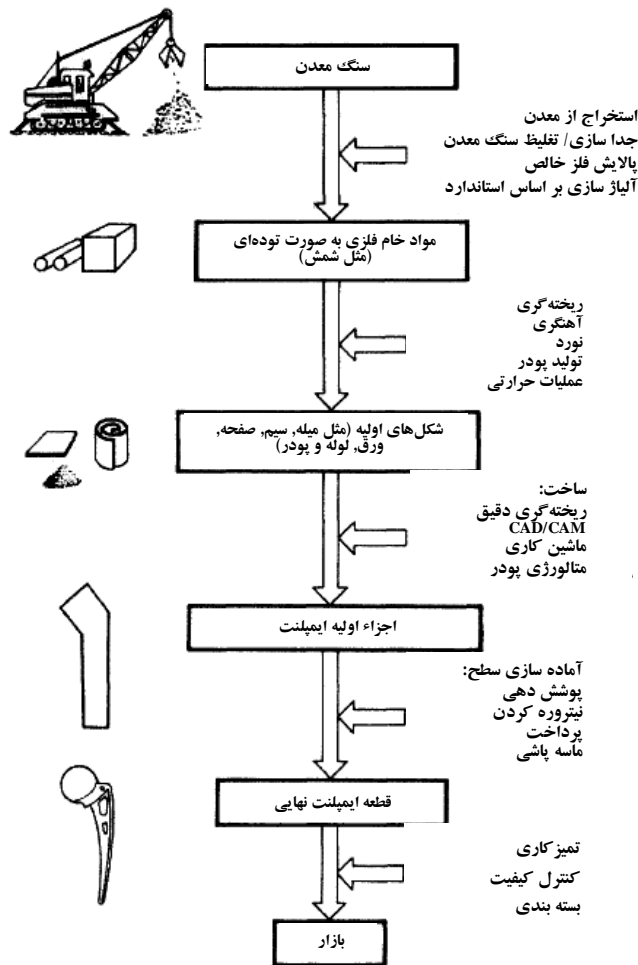
اصلاح عملکرد سیستم‌های موجود در بدن که در اثر صدمات، بیماری‌ها یا عیوب مادرزادی به وجود می‌آید، غالباً می‌تواند با استفاده از ایمپلنت‌های ساخته شده از مواد غیرزنده تسهیل شود. معمولاً سازندگان ایمپلنت مواد خام را خریداری کرده و سپس آنها را به شکل‌های اولیه یا نهایی تولید می‌کنند. مراحل تولید به عواملی شامل شکل نهایی ایمپلنت، خواص شکل‌دهی و ماشین‌کاری فلز، هزینه روش‌های تولید و شرکت سازنده مربوط است. روش‌های ساخت شامل ریخته‌گری دقیق<sup>۱</sup> (فرایند موم هدر رفته<sup>۲</sup>)، ماشین‌کاری معمولی و ماشین‌کاری بر پایه کامپیوتر (CAD/CAM)، آهنگری<sup>۳</sup>، فرایندهای متالورژی پودر (فشردن همستاد گرم یا HIP<sup>۴</sup>) و مراحل از سایش و پرداخت کردن است. به خاطر آنکه ساخت تمام آلیاژهای ایمپلنت به یک روش امکان‌پذیر یا اقتصادی نیست، روش‌های مختلف ساخت مورد نیاز است. برای مثال آلیاژهای پایه کبالت، به دشواری به شکل‌های پیچیده بعضی از ایمپلنت‌ها ماشین‌کاری می‌شوند و بنابراین غالباً به وسیله ریخته‌گری دقیق یا متالورژی پودر به صورت ایمپلنت شکل داده می‌شوند. از طرف دیگر ریخته‌گری تیتانیم نسبتاً دشوار است و بنابراین این آلیاژها غالباً ماشین‌کاری می‌شوند، علی‌رغم این‌که به عنوان فلزاتی با قابلیت ماشین‌کاری ساده شناخته نمی‌شوند. شکل ۱-۲ مراحل تولید یک ایمپلنت فلزی را به طور شماتیک نشان می‌دهد [۱-۳].

<sup>1</sup> Investment Casting

<sup>2</sup> Lost Wax

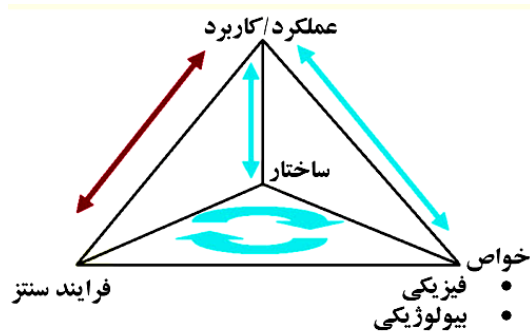
<sup>3</sup> Forge

<sup>4</sup> Hot Isostatic Pressing



شکل ۱-۲- مراحل تولید یک ایمپلنت فلزی از مواد خام تا محصول نهایی [۱].

بخش دیگری از تولید، عملیات روی سطح قطعه نهایی است که مستلزم به کار بردن پوشش‌هایی بر روی ایمپلنت است. این کار به عنوان روشی عمومی برای بهبود تثبیت ایمپلنت در استخوان در آمده است. این قسمت از فرایند به خواص قطعه ایمپلنت نهایی کمک خواهد نمود. مهندسی مواد بر پایه منطق خود یعنی ارتباط بین فرایندهای تولید، کاربرد، ساختار و خواص فیزیکی و بیولوژیکی نقش مهمی در تولید ایمپلنت‌ها بر عهده دارد (شکل ۱-۲) [۱ و ۳].



شکل ۱-۲- منطق علم مواد.

در گذشته مهمترین جنبه ها در طراحی ایمپلنت‌هایی نظیر ایمپلنت ران زیست سازگاری<sup>۱</sup> و استحکام بود. بدیهی است سازگاری زیستی هنگام انتخاب یک ماده برای کاربرد مشخص نکته مهم و اساسی است [۴]. از هر برهمکنش شیمیایی بین ایمپلنت و بافت اطراف، که از نظر زیستی برای فرد مضر باشد و باعث ایجاد عیب در ایمپلنت شود، باید جلوگیری نمود [۵]. بنابراین استفاده از موادی که از لحاظ شیمیائی نسبت به محیط خنثی هستند در گذشته ترجیح داده می‌شد. از آنجا که مفاصل مختلف نقش کلیدی در ساختمان اسکلت بدن انسان بازی می‌کند، ایمپلنت‌های جایگزین آنها باید دارای توانایی تحمل بار در شرایط استاتیکی، سیکلی و ضربه ای مطابق فعالیت های انسان نظیر ایستادن، دویدن و پریدن را داشته باشد [۳-۷].

موادی که به آسانی برای ساخت ایمپلنت ها در سال ۱۹۵۰ در دسترس بودند، و معیارهای استحکام و زیست سازگاری را ارضاء می کردند، فلزات بودند. اولین وسایل ارتوپدی تماماً از فلز ساخته شده بودند و معمولترین آلیاژهای استفاده شده آلیاژهای تیتانیم، فولاد زنگ نزن و آلیاژهای پایه کبالت بود. تیتانیم یک لایه پایدار از لحاظ شیمیایی ایجاد می کند که آن را قادر به کار کردن در بدن انسان بدون ایجاد هیچ اثرات مضر در شخص، می‌سازد. تیتانیم معمولاً برای استحکام بیشتر با ۶٪ آلومنیوم و ۴٪ وانادیم آلیاژ می‌شود. یک جنبه جالب در مورد تیتانیم ضریب کشسانی پایین آن در مقایسه با فولاد زنگ نزن و آلیاژهای کبالت است. از لحاظ تئوری این مسئله مقدار بار منتقل شده به استخوان اطراف را افزایش می دهد و جذب استخوان متعادل می شود. مشخص شده است که آلیاژهای تیتانیم تقریباً به آسانی فرسایش یافته و بافت‌های اطراف ایمپلنت را در شرایط حرکت و سایش آلوده می‌کنند. این آلودگی به خواص سایشی ضعیف آلیاژهای تیتانیم مربوط می‌شود که آنها را برای بعضی کاربردهای ارتوپدی نظیر کلمگی استخوان ران<sup>۲</sup> نامناسب می‌کند [۱ و ۳].

در مورد فولادهای زنگ نزن مهمترین عنصر آلیاژی که برای بهبود مقاومت خوردگی عنصر آهن اضافه می‌شود، کرم است، که یک لایه اکسیدی غیرفعال<sup>۳</sup> را روی سطح ایمپلنت فلزی تشکیل می‌دهد. هرچند فولادهای زنگ نزن بارهای زیادی را می‌توانند تحمل کنند، اما نسبت به تیتانیم چگالی بالاتری داشته و مستعد به خوردگی شیاری<sup>۴</sup> هستند [۱ و ۳].

آلیاژهای کبالت برای اولین بار در سال ۱۹۲۹ در دندانپزشکی استفاده شدند. در کنار مزیت های اقتصادی نسبت به طلا این آلیاژها چگالی کمتر و استحکام بیشتری داشتند. آلیاژهای کبالت به خاطر استحکام بالا و مقاومت به خوردگی خوبشان به آسانی در وسایل ارتوپدی مورد استفاده قرار گرفتند. کرم، نیکل و مولیبدن معمولاً برای افزایش مقاومت به خوردگی ماده به آلیاژ اضافه می‌شوند. این عناصر همچنین به عنوان استحکام بخش محلول جامد نیز عمل می‌کنند. سختی بالای آلیاژهای پایه کبالت آنها را پیشنهاد بسیار خوبی برای کاربردهای مقاوم به سایش معرفی کرده است [۳-۷].

## ۲ ۴ - انواع بیومواد

تمام موادی که در پزشکی برای کاشتن یا مصرف در بدن به کار می‌روند از جنس فلزات، پلیمرها، سرامیک‌ها، مواد مرکب یا کامپوزیت و یا ترکیبی از مواد مذکور است. برای کاربردهایی در رابطه با بافت نرم (زردپی، بند یا رباط، چشم، سیستم عضلانی و صورت) پلیمرهای طبیعی یا مصنوعی برای جایگزینی بافت صدمه

<sup>1</sup> Biocompatibility

<sup>2</sup> Femoral

<sup>3</sup> Passive

<sup>4</sup> Crevice Corrosion

دیده استفاده می‌شود. فلزات، سرامیک‌ها، و کامپوزیت‌ها به طور گسترده‌ای برای جایگزینی یا تقویت و مستحکم سازی استخوان و دندان به کار می‌رود [۱ و ۶].

## ۲ ۴ + بیومواد فلزی

فلزات در شکل‌ها و انواع مختلفی برای تهیه ایمپلنت‌ها به کار می‌روند. اولین فلزی که برای استفاده در بدن انسان توسعه و گسترش یافت فولاد وانادیوم دار شرمین بود که برای ساخت صفحه و پیچ‌های شکسته بندی استخوان به کار رفت. زیست‌سازگاری فلزات ایمپلنت مهم‌ترین جنبه قابل توجه محسوب می‌شود زیرا امکان خوردگی آنها در محیط بدن وجود دارد. نتیجه خوردگی از دست رفتن ماده است که سبب ضعیف شدن ایمپلنت می‌شود و احتمالاً از آن مهم‌تر این است که محصولات خوردگی در بافت آزاد می‌شوند و اثر نامطلوب به بار می‌آورند [۸].

فولادهای زنگ‌نزن: اولین فولادی که برای مواد ایمپلنت مورد استفاده قرار گرفت آلیاژ ۱۸-۸ (نوع ۳۰۲) بود که از فولاد وانادیوم دار قوی‌تر و مقاومت خوردگی آن بیشتر است. فولاد وانادیوم دار به مدت طولانی برای کاربرد های ایمپلنت مصرف نشد زیرا مقاومت خوردگی آن کافی نبود. پس از آن فولاد زنگ‌نزن ۱۸-۸ مولیبدن دار (8-18 sMo) معرفی شد که به منظور اصلاح مقاومت در برابر خوردگی در آب نمک، حاوی مولیبدن بود. این آلیاژ با نام فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ شناخته شد. در دهه ۱۹۵۰، کربن فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ از ۰/۰۸ درصد وزنی به حداکثر ۰/۰۳ درصد وزنی کاهش یافت تا مقاومت خوردگی بهتری در آب نمک حاصل شود. این آلیاژ به نام فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ ال (316 L S.S.) معروف شد [۲ و ۸].

تیتانیم و آلیاژهای پایه تیتانیم: تیتانیم خالص تجاری به دلیل برهمکنش قابل پیش‌بینی آن با محیط بیولوژیکی، یکی از مواد انتخابی برای استفاده در بدن است. تیتانیم یک فلز فعال است و در تماس با هوا یا مایعات بدن اکسید می‌شود. این تمایل به اکسید شدن و واکنش برای ایمپلنت‌ها و اجزاء مصرفی در بدن مطلوب است زیرا وقوع آن باعث به حداقل رساندن خوردگی زیستی<sup>۱</sup> می‌شود. یک لایه اکسید به ضخامت حدود ۱۰ آنگستروم بر روی تیتانیم خالص طی مدت زمان بسیار کوتاه تشکیل می‌شود که فلز زیرین را به خوبی در برابر واکنش اضافه‌تر و خوردگی محافظت می‌کند. این خواص باعث شده است تا آلیاژهای تیتانیم در کاربردهای پزشکی نظیر تعویض مفصل ران کامل به کار روند [۲، ۸ و ۹].

آلیاژهای پایه کبالت: این آلیاژها معمولاً به آلیاژهای کبالت-کرم شهرت دارند و اساساً به دو نوع متفاوت تقسیم می‌شوند. نوع اول آلیاژ کبالت-کرم - مولیبدن است که به طور معمول برای ریخته‌گری و تولید محصول مورد نظر مصرف می‌شود و نوع دوم آلیاژ کبالت-نیکل-کرم - مولیبدن است که معمولاً به صورت کار شده<sup>۲</sup> است و از طریق عملیات آهنگری گرم تهیه می‌شود. آلیاژ کبالت-کرم - مولیبدن قابل ریخته‌گری طی چند دهه در دندانپزشکی مصرف شده است و همچنین برای ساخت مفصل‌های مصنوعی بکار رفته است [۲ و ۸].

انجمن آزمون و مواد آمریکا، ASTM، آلیاژهای پایه کبالت را به چهار گروه تقسیم کرده است؛

۱. آلیاژ کبالت-کرم - مولیبدن ریختگی (F-75)
۲. آلیاژ کبالت-کرم - تنگستن-نیکل کار شده (F-790)
۳. آلیاژ کبالت-نیکل - کرم - مولیبدن کار شده (F-562)
۴. آلیاژ کبالت-نیکل - کرم - مولیبدن-تنگستن-آهن کار شده (F-563)

<sup>1</sup> Biocorrosion

<sup>2</sup> Wrought

ترکیب شیمیائی سه نوع اول به همراه آلیاژهای ASTM F-75 کار شده و HIP در جدول ۲-۱ خلاصه شده است. در حال حاضر فقط دو نوع از چهار نوع آلیاژ پایه کبالت به طور گسترده در تهیه و ساخت ایمپلنت ها مصرف می شوند. این دو نوع عبارتند از؛ آلیاژ کبالت-کرم - مولیبدن قابل ریخته گری و آلیاژ کبالت-نیکل-کرم - مولیبدن کار شده.

جدول ۲-۱- ترکیب شیمیائی پنج نوع آلیاژ پایه کبالت [۳ و ۵].

عنصر	کبالت-کرم-مولیبدن ریختنی (ASTM F-75)		کبالت-کرم-مولیبدن آهنگری شده (ASTM F-75)		کبالت-کرم-مولیبدن فشرده شده به صورت همسان گرم (ASTM F-75)		کبالت-کرم-تنگستن-نیکل کار شده (ASTM F-90)		کبالت-نیکل-کرم - مولیبدن کار شده (ASTM F-562)	
	حداقل	حداکثر	حداقل	حداکثر	حداقل	حداکثر	حداقل	حداکثر	حداقل	حداکثر
کرم	۲۷/۰۰	۳۰/۰۰	۲۶	۲۸	۲۷	۳۰	۱۹/۰۰	۲۱/۰۰	۱۹/۰۰	۲۱/۰۰
مولیبدن	۵/۰۰	۷/۰۰	۵	۷	-	۵/۸۱	-	-	۹/۰۰	۱۰/۵۰
نیکل	-	۲/۵۰	-	۱/۰	-	۰/۱۴	۹/۰۰	۱۱/۰۰	۳۳/۰۰	۳۷/۰۰
آهن	-	۰/۷۵	-	۰/۷۵	-	۰/۱۵	۰	۳/۰۰	-	۱/۰۰
کوبن	-	۰/۳۵	-	۰/۰۵	-	۰/۲۳	۰/۰۵	۰/۱۵	-	۰/۰۲۵
سیلیسیم	-	۱/۰۰	-	۱/۰۰	-	-	-	۱/۰۰	-	۰/۱۵
منگنز	-	۱/۰۰	-	۱/۰۰	-	-	-	۱/۰۰	-	۰/۱۵
تنگستن	-	-	-	-	-	-	۱۲/۰۰	۱۶/۰۰	-	-
فسفر	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۰۱۵
کوبکورد	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۰/۰۱۰
تیتانیوم	-	-	-	-	-	-	-	-	-	۱/۰۰
کبالت	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰	باقیمانده از ۱۰۰

آلیاژهای پایه کبالت به طور گسترده ای در بسیاری از کاربردهای مقاوم به سایش، مقاوم به خوردگی و مقاوم به حرارت استفاده می شوند. آلیاژهای مقاوم به حرارت در ساخت توربوشارژرها، توربین های گازی و موتورهای جت هواپیماها استفاده می شوند، در حالی که آلیاژهای مقاوم به سایش برای ابزارهای برش در ماشین آلات و برای کاربردهای پزشکی نظیر پروتزهای ران و زانو به کار می روند. آلیاژهای Co-Cr-Mo به بخاطر مقاومت خوردگی و سایش و زیست سازگاری اثبات شده آنها، به طور گسترده ای به عنوان ایمپلنت های جراحی استفاده می شوند [۱۰-۱۲]. نمونه ای از ایمپلنت تعویض مفصل ران از جنس آلیاژ پایه کبالت ASTM F-75 در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲-۳- ایمپلنت تعویض مفصل ران از جنس آلیاژ کبالت-کرم - مولیبدن [۵].



خواص مکانیکی آلیاژهای مختلف مورد استفاده به عنوان ایمپلنت‌های پزشکی به طور مقایسه‌ای در جدول ۲-۲ نشان داده شده است.

جدول ۲-۲- خواص مکانیکی ایمپلنت‌های فلزی [۳ و ۵].

ماده	ضریب کشسانی (GPa)	استحکام تسلیم (MPa)	استحکام خستگی (MPa)
فولاد زنگ نزن ۳۰ درصد کار سرد شده	۱۹۰	۷۹۲	۴۴۸-۳۱۰
آلیاژ Co-Cr-Mo ریختگی	۲۱۰	۵۱۷-۴۴۸	۳۱۰-۲۰۷
آلیاژ Co-Cr-Mo کار شده	۲۱۰	۱۲۰۰-۸۹۶	۸۹۶-۶۰۰
آلیاژ تیتانیوم (Ti6Al4V)	۱۱۶	۸۹۶	۶۲۰

#### ۲ ۴ ۴- بیومواد سرامیکی (بیوسرامیک‌ها)

از سال ۱۹۷۰، هنگامی که برای اولین بار مشخص گردید که از خواص ویژه مواد سرامیکی می‌توان می‌توان برای تهیه مواد بهتری جهت کاربردهای ایمپلنت‌های خاص بهره‌برداري نمود، قلمرو و زمینه بیوسرامیک‌ها به طور وسیع و کلان گسترش یافت. کاربردهای ابتدایی با توجه به این حقیقت بود که سطوح صاف سرامیک‌ها پاسخ بافت بسیار اندک و رفتار سایشی مناسب برای سطوح اصطکاکی حاصل می‌کند. طی بیست سال استفاده از بیوسرامیک‌ها در درمان بیماری‌های استخوان و ارتوپدی، موفقیت‌های کلینیکی و نتایج رضایت‌بخشی بدست آمده است [۱۳-۱۵].

امروزه گذشته از بیوسرامیک‌های خنثی<sup>۱</sup>، موادی با خواص ویژه توسعه یافته‌اند که امکان کاربرد و استفاده از آنها در محلی که پیوند با بافت نرم یا سخت مورد نیاز است، جایی که تجزیه و اضمحلال کنترل شده مورد نظر است، محلی که قلمرو اعمال بار است، مکانی که بسط و افزایش بافت باید صورت گیرد یا محلی که خواص ویژه سرامیک‌ها می‌تواند با خواص فلزات یا پلیمرها تلفیق شود تا مواد ایمپلنت با مزیت هر دو ماده فراهم گردد، میسر است. این مواد به مواد زیست‌فعال شهرت دارند.

مواد زیست‌فعال را می‌توان به دو گروه اصلی تقسیم کرد. گروه اول شیشه‌های زیست‌فعال<sup>۲</sup> و سرامیک‌های شیشه‌ای<sup>۳</sup> است که پس از کاشتن آنها در بدن، هیدروکسی‌آپاتیت بیولوژیکی در سطح آن رشد و توسعه می‌یابد و گروه دوم هم سرامیک‌های کلسیم فسفات را در برمی‌گیرد که معمولاً از ماده متشکله جدید شیمیایی گسترش پیدا می‌کنند. مواد هر دو گروه مذکور در محل‌هایی که تحت بار مکانیکی پائینی است به صورت پودر یا جامد تکه‌ای مصرف می‌شود و در جایی که تحت بار گذاری زیاد است به شکل پوشش یا به صورت کامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳-۱۶].

هیدروکسی‌آپاتیت<sup>۴</sup> بخش معدنی (غیرآلی) استخوان و دندان از فسفات کلسیم کریستالی شبیه به هیدروکسی‌آپاتیت با فرمول شیمیایی  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  ساخته شده است. خانواده آپاتیت به فرمول  $A_{10}(BO_4)_6X_2$  با آرایش منشور شش گوش با وجوه متوازی الاضلاع متبلور می‌شود که اندازه واحد آن؛  $a=9/432$

<sup>1</sup> Inert Bioceramics

<sup>2</sup> Bioactive Glasses

<sup>3</sup> Glass Ceramics

<sup>4</sup> Hydroxyapatite

و  $c = 6/881$  آنگستروم است. در بین خواص و ویژگی های هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک بیوماده، مهمترین ویژگی را می توان زیست سازگاری عالی آن دانست [۱۳].

هیدروکسی آپاتیت و بتا تری کلسیم فسفات  $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$  ( $\beta$ -TCP) در بین سرامیک های پایه کلسیم فسفاتی وسیع ترین کاربرد را دارند. هیدروکسی آپاتیت درون مایع بدن پایدار است در حالی که تری کلسیم فسفات قابلیت انحلال سریع تری دارد. مشخص شده است که انحلال سرامیک های کلسیم فسفاتی به ترکیب، بلورینگی<sup>۱</sup> و pH محلول مربوط است. مطالعات زیادی نشان داده است که انحلال هیدروکسی آپاتیت پس از کاشتن در بدن انسان جهت رسیدن به نتایج بهینه بسیار آهسته تر است. از طرف دیگر نرخ انحلال سرامیک های  $\beta$ -TCP برای پیوند با استخوان بسیار سریع است. برای رسیدن به ماده ای با یک قابلیت جذب بهینه تحقیقات عمدتاً بر روی سرامیک های کلسیم فسفاتی دوفازی<sup>۲</sup> متشکل از HA و  $\beta$ -TCP متمرکز شده است. نتایج متعددی نشان داده است که قابلیت جذب سرامیک های دوفازی تا حد زیادی توسط نسبت HA/ $\beta$ -TCP تعیین می شود [۱۳ و ۱۵].

شیشه زیستی<sup>۳</sup> در سال ۱۹۶۹ هنچ<sup>۴</sup> و همکارانش نشان دادند که استخوان می تواند به طور شیمیائی با ترکیبات مشخصی از شیشه پیوند برقرار کند. این گروه از شیشه ها، شیشه های زیست فعال<sup>۵</sup> یا بیوگلاس نامیده شدند که بر تعریف زیر استوارند: "ماده زیست فعال ماده ای است که در فصل مشترک ماده پاسخ زیستی مشخصی بدست آید که منجر به ایجاد پیوندی بین بافت و ماده شود". شیشه های زیستی کاربردهای متعددی در اصلاح و بازسازی بافت های بیمار و آسیب دیده، مخصوصاً بافت سخت دارند. مزیت اصلی شیشه های زیست فعال سرعت زیاد واکنش سطحی آنهاست که باعث پیوند سریع بافت می شود. و عیب عمده آنها ضعف مکانیکی و تافنس شکست پایین آنهاست [۱۳].

## ۲ ۴ - متالورژی آلیاژ کبالت - کرم - مولیبدن

### ۲ ۴ + خواص عنصر کبالت

بسیاری از خواص آلیاژهای Co-Cr برآمده از طبیعت عنصر کبالت است که با اثرات استحکام بخشی محلول جامد کرم و مولیبدن به همراه بین نشینی عنصر کربن و تشکیل ذرات فازهای ثانویه همراه می شود. کبالت عنصری مغناطیسی، نرم و به رنگ نقره ای - خاکستری است که در ظاهر و بعضی خواص شبیه آهن و نیکل است. کبالت بیست و هفتمین عنصر جدول تناوبی و یکی از فلزات واسطه است که بین آهن و نیکل قرار گرفته است. این عنصر جرم اتمی  $58/992 \text{ mol/cm}^3$  و چگالی  $8/76 \text{ gr/cm}^3$  در حالت ریختگی و  $8/93 \text{ gr/cm}^3$  در حالت کار شده دارد [۵ و ۱۷].

کبالت یک فلز آلوتروپیک است که طی یک استحالته مارتنزیتی در حین سرد شدن تا زیر دمای  $417$  درجه سانتیگراد از ساختار  $\alpha$  (آلفا) مکعبی با وجوه مرکز دار (fcc) به ساختار  $\epsilon$  (آپسیلین) هگزاگونال فشرده (hcp) تغییر ساختار می دهد. پارامتر شبکه hcp در جهات a و b  $2/5071$  آنگستروم و در جهت c  $4/0695$  آنگستروم و پارامتر شبکه fcc،  $3/537$  آنگستروم است. فاز  $\epsilon$  ساختار پایدار در دمای محیط است ولی به خاطر سینتیک آهسته استحالته  $\alpha$  به  $\epsilon$ ، ساختار کریستالی در دمای اتاق حتی پس از آهسته سرد کردن، یک ساختار شبه پایدار<sup>۶</sup>  $\alpha$  است. آهسته بودن

<sup>1</sup> Crystallinity

<sup>2</sup> Biphasic

<sup>3</sup> Bioglass

<sup>4</sup> Hench

<sup>5</sup> Bioactive Glasses

<sup>6</sup> Metastable

استحاله مارتزیتی در کبالت می تواند به وسیله تغییر انرژی آزاد ( $\Delta G$ ) کم  $\alpha$  به  $\varepsilon$  (که تقریباً  $12 \text{ j/mol}$  است) بیان شود. برای مثال در فولاد  $\Delta G$  استحاله مارتزیتی از FCC به BCT,  $1213 \text{ j/mol}$  است (حدوداً  $100$  برابر بیشتر از کبالت) [۱۷ و ۱۸].

## ۲ ۴ ۲ - سیستم آلیاژی Co-Cr-Mo

برای ساخت یک ایمپلنت فلزی در مورد فلزات آلیاژ طراحی شده قدم اول در تولید مواد با تمام خواص مطلوب است. اصول متالورژیکی که در توسعه آلیاژهای نیکل و فولادهای زنگ نزن آستنیتی استفاده شدند می توانند در آلیاژهای Co-Cr-Mo استفاده شوند. این اصول شامل طراحی آلیاژ بر پایه خواص مورد نیاز برای کاربردهای پزشکی، به خصوص مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی خوب است. مقادیر اسمی از عناصر آلیاژی مورد استفاده در آلیاژهای نیکل و فولاد زنگ نزن در سیستم کبالت اعمال شدند [۲، ۵، ۱۷ و ۱۹].

### الف) اثر کرم

خوردگی و اکسیداسیون دمای بالای فلز با اضافه کردن کرم بهبود می یابد. همچنین کرم یک تشکیل دهنده کاربید (عصر کاربیدزا) است و معمولاً کاربیدهایی از نوع  $M_{23}C_6$  تشکیل می دهد. این کار برای استحکام بخشی سودمند است اما از طرف دیگر ضررهایی دارد؛ چرا که تشکیل کاربیدها مقدار قابل توجهی از کرم مورد نیاز در محلول جامد را حذف می کند. از آنجایی که این کاربیدها نسبت کرم به کربن بالایی دارند، مقدار بالایی از عنصر کرم در آلیاژ (بیش از ۳۰٪) برای تثبیت کرم در محلول جامد جهت رسیدن به مقاومت خوردگی خوب مورد نیاز است. به علاوه کرم به عنوان یک استحکام بخش محلول جامد<sup>۱</sup> و پایدار کننده فاز hcp عمل می کند [۲۰ و ۵].

### ب) اثر مولیبدن

مولیبدن به خاطر تمایل به تشکیل کاربید و اثر استحکام بخشی محلول جامد به این آلیاژ اضافه می شود. زمانی که مولیبدن در مقادیر ۳-۴٪ وزنی در فولاد زنگ نزن (مثل فولاد زنگ نزن ۳۱۶) اضافه شود، آلیاژ مقاومت بیشتری در حفره دار شدن<sup>۲</sup> درون اسید سولفوریک و اسیدهای آلی گرم از خود ارائه می کند. همین حالت می تواند برای آلیاژهای پایه کبالت اعمال شود، که آن را یک ماده جالب تر برای کاربردهای پزشکی می کند. مانند کرم، مولیبدن نیز یک استحکام بخش محلول جامد و پایدار کننده فاز hcp است [۲۰ و ۵].

### ج) اثر کربن

اضافه شدن کربن به استحکام بخشی آلیاژ از به دو طریق کمک می کند: (۱) با تشکیل محلول جامد با کبالت، (۲) با تشکیل کاربید. در حقیقت اثر کربن به عنوان یک استحکام بخش محلول جامد  $100$  برابر بیشتر از نیکل است، زمانی که در فولاد زنگ نزن به کار رود، هر چند قابلیت انحلال پایین تری دارد. همچنین کربن نظیر نیکل پایدار کننده FCC است، اما  $30$  برابر مؤثرتر از نیکل در فولاد زنگ نزن آستنیتی است [۲۰].

## ۲ ۴ ۲ - فازها در سیستم آلیاژی کبالت - کرم - مولیبدن

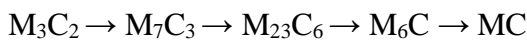
### الف) کاربیدها

رسوبات کاربیدی فازهای ثانویه بسیار معمول در این آلیاژها هستند. گفته شده است کاربیدهایی که در آلیاژهای کبالت یافت می شوند از نقطه نظر اثر کلی بر خواص فیزیکی آلیاژها و مقدار آنها در آلیاژ مهمترین جزء فاز ثانویه هستند. وجود کاربیدها درون زمینه مشکل شدن حرکت نابجایی ها درون شبکه کریستالی را در حین تغییر شکل پلاستیک موجب می شوند و بدین روش استحکام را

<sup>1</sup> Solid Solution Strengthening

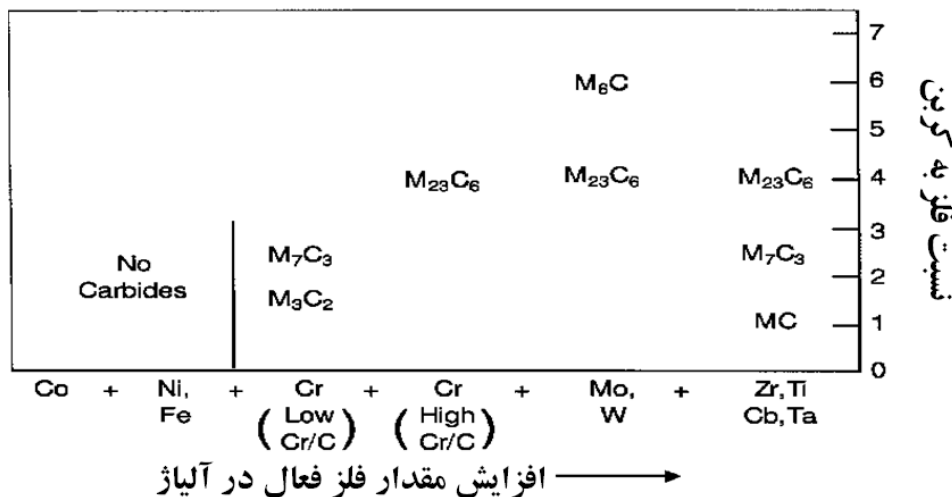
<sup>2</sup> Pitting

افزایش می دهند. از آنجا که مرزهای دانه خودشان به عنوان موانعی در برابر حرکت نابجایی ها محسوب می شوند، با وجود کاربیدهای مرز دانه ای استحکام بخشی اندکی ایجاد خواهد شد. به خاطر مقدار کرم بالای آلیاژهای کبالت کاربیدهای  $M_7C_3$  و  $M_3C_2$  به ندرت یافت شده و اگر هم وجود داشته باشد طی حرارت دادن تجزیه می شود. عنصر کرم تمایل به تشکیل کاربیدهای نوع  $M_{23}C_6$  دارد.  $M$  برای آلیاژ F-75 معمولاً غنی از کرم است که با فلزات دیگری نظیر Mo به مقدار محدودی جانشین می شود [۲۰]. شکل ۲-۴ انواع مختلفی از کاربیدها را که ممکن است با توجه به عناصر آلیاژی موجود تشکیل شوند را نشان می دهد. با افزوده شدن کاربیدزاهای قوی پایداری کاربید افزایش یافته و تغییرات زیر در کاربید اتفاق می افتد:



کاربیدهای نوع  $M_7C_3$  و  $M_3C_2$  در نسبتهای پایین Cr به C در آلیاژهای حاوی کمتر از ۵ درصد وزنی کرم تشکیل می شوند. البته وجود این کاربیدها در بیشتر آلیاژهای کنونی نسبتاً غیر معمول است، به دو دلیل:

۱. بیشتر آلیاژهای کنونی حاوی بیش از ۵ درصد وزنی کرم هستند.
۲. ناپایداری فازهای کاربیدی  $M_7C_3$  و  $M_3C_2$  باعث تجزیه این دو نوع کاربید به کاربید  $M_{23}C_6$  در حین عملیات حرارتی می شود.



شکل ۲-۴- اثر عناصر آلیاژی بر نوع کاربید تشکیل شده [۲۰].

$M_{23}C_6$  نوع دیگری از کاربیدهای بسیار پایدار است و به آسانی در آلیاژهای حاوی بیش از ۵ درصد وزنی کرم ایجاد می شود. تشکیل این نوع کاربیدها می توانند به واکنش مستقیم Cr و C ( $23Cr+6C \rightarrow Cr_{23}C_6$ ) نسبت داده شود، یا می توانند در نتیجه واکنش های تجزیه کاربیدهای  $M_7C_3$  و  $M_3C_2$  تشکیل شوند ( $23M_7C_3 \rightarrow 7M_{23}C_6+27C$ ). این کاربید می تواند به صورت جزئی از یوتکتیک در آلیاژهای ریختگی وجود داشته باشد. کاربیدهای  $M_6C$  به طور کلی در آلیاژهایی که حاوی مقادیر قابل توجهی Mo (۶-۸ درصد وزنی) و یا W (~۱۵ درصد وزنی) ظاهر می شوند. این کاربیدها رسوبات مرز دانه ای پایدارتری نسبت به  $M_{23}C_6$  تشکیل می دهند و مشخص شده است در جلوگیری از تغییر شکل خزشی در دمای بالا سودمند هستند. البته در آلیاژهای جدیدتر کبالت که حاوی کاربیدزاهای قوی تری نظیر Ti, Zr, Nb, Ta هستند، فاز کاربیدی اصلی، کاربید MC است. این