

# بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا سنتز شده به روش رسوب‌گذاری درجا در دمای پایین

مهناز عنایتی جزی<sup>۱\*</sup>، مهران صولتی هاشجین<sup>۲</sup>، علی نعمتی<sup>۱</sup>، عالیه امینیان<sup>۲</sup> و ارغوان فرزادی<sup>۲</sup>

۱. دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده مهندسی مواد

۲. دانشکده مهندسی پزشکی، آزمایشگاه نانوبیومتریال، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۱۰/۰۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۰۶/۱۳)

چکیده

در این مقاله، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا سنتز شده به روش رسوب‌گذاری درجا در دمای پایین (۱۰۰ تا ۱۳۰۰ °C) بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش دمای رسوب‌گذاری، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها بهبود می‌یابد. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا سنتز شده به روش رسوب‌گذاری درجا در دمای پایین، خواص مکانیکی بهتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های سنتز شده به روش رسوب‌گذاری درجا در دمای بالا دارند.

X °C ( ) / ( )

واژگان کلیدی:

\*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: mahnazenayati@yahoo.com

# Mechanical Properties of HAp/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites Synthesised by In-Situ Precipitation at Low Temperature

M. Enayati-jazi<sup>1</sup>, M. Solati-Hashjin<sup>2</sup>, A. Nemati<sup>1</sup>, A. Aminian<sup>2</sup> and A. Farzadi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Departments of Biomedical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

**Abstract:** To improve mechanical properties of hydroxyapatite as the main mineral constituent of hard tissue, titania reinforcement was added to hydroxyapatite structure. HAp/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared successfully by in situ precipitation processes at room temperature and 70°C. Following that, hydroxyapatite/titania bodies were fabricated by hot isostatic pressing at 1200°C under a pressure of 200 MPa. Characterization of mechanical behavior of compacts indicated that mechanical properties of hydroxyapatite/titania samples are relatively higher in relation to pure hydroxyapatite. SEM images showed that the HAp/TiO<sub>2</sub> nanocomposites demonstrate excellent chemical and structural uniformity. TEM observation revealed that different morphology for hydroxyapatite/titania nanocomposites could be obtained due to titania crystalline structure. XRD and FTIR results indicated the formation of high temperature crystalline phase of titania (rutile) at room temperature and low temperature phase of its (anatase) at 70°C.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Titania, nanocomposites, in situ precipitation, mechanical properties

کیلو نیوتن	N	سانتی گراد	°C
نیوتن بر میلی متر	K	گرم	gr
میلی متر مربع	A	مولاریته (گرم/مول)	M
میلی متر	l <sub>0</sub>	واحد ندارد	pH
۱/سانتی متر مربع	Cm <sup>-1</sup>	میلی متر بر ثانیه	v

## ۱- مقدمه

سازگار<sup>۹</sup> به روی کاشتنی های فلزی (در راستای بهبود اتصال آن با بافت سخت) را از خود به نمایش گذاشته است [۱، ۳، ۴ و ۶]. با وجود تمامی این مزایا، ضعف ذاتی در خواص مکانیکی<sup>۱۰</sup> کاشتنی های آپاتیتی، کاربرد هیدروکسی آپاتیت را علی رغم زیست سازگاری بالا، در طول قرارگیری در سیال بدن<sup>۱۱</sup> و یا موقعیت های بارگذاری<sup>۱۲</sup> با محدودیت عمده ای روبه رو می سازد [۱، ۳ و ۷-۹]. استفاده از فازهای تقویت کننده<sup>۱۳</sup> نظیر ذرات فلزی [۹ و ۱۰]، ویسکرها<sup>۱۴</sup>، سرامیکی [۱۱]، شیشه های زیست سازگار [۱۲ و ۱۳]، و یا فازهای سرامیکی خنثی چون آلومینا<sup>۱۵</sup> [۱۴]، زیرکونیا<sup>۱۶</sup> [۱۵] و تیتانیا<sup>۱۷</sup> [۱، ۳ و ۷-۹] یکی از استراتژی های<sup>۱۸</sup> مورد بررسی در زمینه بهبود خواص مکانیکی کاشتنی های آپاتیت است.

از میان این تقویت کننده ها، تیتانیا به واسطه خواص مطلوبی چون استحکام مناسب نسبت به سهم وزنی<sup>۱۹</sup>، چقرمگی<sup>۲۰</sup> بالا، زیست-

هیدروکسی آپاتیت<sup>۱</sup> با نام اختصاری HAp و فرمول شیمیایی Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> از جمله پرکاربردترین سرامیک های کلسیم فسفاتی در زمینه ترمیم بافت سخت است. آنچه این ماده را نسبت به دیگر مواد زیست سازگار<sup>۲</sup> محبوب تر می سازد، شباهت های زیاد ساختاری و شیمیایی آن با فازهای<sup>۳</sup> مینرالی بافت سخت است [۱-۵]. هیدروکسی آپاتیت با شرکت در فرایندهای کلسیناسیون<sup>۴</sup> بیولوژیک<sup>۵</sup> تشکیل دندان و استخوان، سبب تسریع رشد آنها خواهد شد [۳ و ۴]. از همین رو در طول چند دهه ای گذشته کاربردهای زیادی از جمله پرکننده های استخوانی، کاشتنی های<sup>۶</sup> ترمیم بافت استخوانی، داربست های<sup>۷</sup> مهندسی بافت<sup>۸</sup>، کره چشم مصنوعی، جانشین های استخوانی و پوشش های زیست-

سازگاری و مقاومت به خوردگی عالی، به طور گسترده در زمینه علوم مهندسی پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱-۴، ۸ و ۹]. با وجود این، شاخصه‌ی زیست‌خشنایی<sup>۲۱</sup> تیتانیا که مانع از تشکیل سریع یک سطح مشترک سخت بین کاشتنی‌های آن با بافت احاطه کننده خواهد شد از یکسو و استحکام بالای این کاشتنی‌ها در مقایسه با بافت اطرافشان از سوی دیگر [۴، ۱۰ و ۱۶]، از جمله مشکلات حل نشده در زمینه کاربرد وسیع آن در ترمیم بافت سخت محسوب می‌شود.

زیست‌سازگاری بالای تیتانیا و خواص مکانیکی برتر آن، کامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا را از دیگر کامپوزیت‌های<sup>۲۲</sup> پایه آپاتیتی متمایز ساخته است. مطالعات صورت گرفته پیرامون سنتز<sup>۲۳</sup> و شناسایی این نانوکامپوزیت، تایید می‌کنند؛ تیتانیا در این ترکیب نه تنها سبب بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی‌آپاتیت خواهد شد، بلکه قدرت چسبندگی کاشتنی و یا داربست ساخته شده از این سیستم را به بافت سخت نیز افزایش می‌بخشد و به این ترتیب رشد سلولی را تهییج می‌کند [۳-۵]. با وجود تمامی این مزایای بالقوه، تحقیقات زیادی پیرامون سنتز و یا شناسایی این نانو سرامیک پیوندی صورت نپذیرفته است.

راهکارهایی که تا کنون برای سنتز این نانوکامپوزیت ارائه شده، تنها به مخلوط سازی مواد اولیه ختم می‌شود [۱، ۳، ۴، ۵ و ۱۷]. از این رو نمی‌توان کنترل چندانی به روی روش کار و یا حتی ویژگی‌های نهایی کامپوزیت اعم از فازهای کریستالی تشکیل شده در آن و یا نحوه توزیع این فازها در کنار هم لحاظ کرد. اما در روش ابتکاری جدید، علاوه بر سنتز پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی-آپاتیت/تیتانیا در محدوده‌ی دمای اتاق تا دمای ۷۰°C، می‌توان به روی تشکیل فازهای نهایی کامپوزیت و نحوه توزیع آنها در کنار هم نیز کنترل کامل داشت.

اگرچه نتایج تحقیقات اخیر درباره نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا تاییدکننده بهبود خواص مکانیکی آپاتیت در حضور تیتانیا صرف نظر از شکل کریستالی

تیتانیاست و لیکن بر اساس همین نتایج حضور ذرات تیتانیا به شکل کریستالی آناتاس<sup>۲۴</sup> سبب بروز خواص آنتی‌باکتریالی<sup>۲۵</sup> خواهد شد که این نانوکامپوزیت را علاوه بر مهندسی پزشکی در بسیاری از زمینه‌های دیگر چون جاذب‌های سطحی<sup>۲۶</sup>، کاتالیستها<sup>۲۷</sup> و حتی اخیرا جاذب‌های باکتریای<sup>۲۸</sup> و یا ویروسی پر کاربرد و حائز اهمیت می‌سازد [۹-۱۷-۱۹].

در طی این تحقیق پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی-آپاتیت/تیتانیا به صورت درجا<sup>۲۹</sup> در دو دمای اتاق و ۷۰°C، بدون نیاز به هیچ‌گونه عملیات حرارتی دیگر در دماهای بالاتر، به راحتی سنتز خواهد شد. با استفاده از روش سنتز پیشنهادی فوق دست‌یابی به پودر نانوکامپوزیتی در محدوده‌ی دمایی پایین‌تری نسبت به آنچه تاکنون گزارش شده امکانپذیر خواهد بود [۱، ۳، ۴، ۷ و ۹]، علاوه بر این، در این تکنیک شرایط سنتز به گونه‌ای پیش خواهد رفت که فاز دمای بالای تیتانیا (روتایل)<sup>۳۰</sup> در دماهای پایین‌تر و فاز دمای پایین آن (آناتاس) در دماهای بالاتر تشکیل خواهند شد.

به منظور ارزیابی عملکرد تیتانیا بر خواص مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی، بدنه‌های متراکمی از پودرهای کامپوزیتی با استفاده از روش پرس ایزواستاتیک گرم<sup>۳۱</sup> ساخته خواهد شد. این روش با اعمال همزمان فشار و دما به صورت یکنواخت به مخلوط پودر سرامیکی و بایندر<sup>۳۲</sup> (که به منظور افزایش خاصیت چسبندگی ذرات با پودر مخلوط شده) امکان دست‌یابی به بدنه‌ای متراکم<sup>۳۳</sup> و یکنواخت<sup>۳۴</sup> را مسجل می‌سازد. تراکم بالای ۹۰ درصدی این نمونه‌ها و ساختار یکنواختی که از این روش به دست خواهد آمد، تا حدود زیادی از نقش عیوب ساختاری<sup>۳۵</sup> همچون تخلخل‌ها<sup>۳۶</sup> بر روی خواص مکانیکی می‌کاهد. صرف نظر از عیوب ساختاری، تغییرات مکانیکی نمونه تنها تابع رفتار مکانیکی اجزای سازنده آن است [۱، ۳، ۸ و ۹]، بنابراین با استفاده از این روش و با استناد به داده‌های که از آزمونهای مکانیکی به دست خواهد آمد، به سادگی می‌توان درک روشنی از تاثیر تیتانیا به عنوان یک فاز تقویت کننده در بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی‌آپاتیت حاصل کرد.

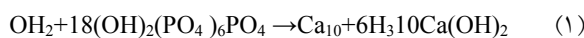
## ۲- شرح مسئله

### ۱-۲- مواد اولیه

در این تحقیق هیدروکسید کلسیم<sup>۳۷</sup> با شماره کد ۳۶۵۹۷۶۳، اسید فسفریک<sup>۳۸</sup> با شماره کد ۱،۰۰۵۶۳،۲۵۰۰، به عنوان مواد اولیه برای تشکیل هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده قرار گرفته و تترا کلراید تیتانیوم<sup>۳۹</sup> با شماره کد ۸۱۲۳۸۲ برای تهیه محلول ذخیره اکسی کلراید تیتانیوم<sup>۴۰</sup> به عنوان ورودی برای ایجاد نانوذرات تیتانیا انتخاب شد. سود<sup>۴۱</sup> با شماره کد ۶۴۶۲ نیز برای تنظیم pH محلول‌ها به کار برده شد. ساکاروز<sup>۴۲</sup> با شماره کد ۱۰۷۶۵۱ در بخش ساخت قطعات متراکم، به عنوان چسب مورد استفاده قرار گرفت. کلیه مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش محصولات شرکت مرک<sup>۴۳</sup> هستند و در کشور آلمان فراوری شده‌اند.

### ۲-۲- سنتز نانوپودر هیدروکسی آپاتیت

در این تحقیق سنتز نانوپودر هیدروکسی آپاتیت خالص به روش اسید و باز انجام شد [۲۰]. برای تهیه هیدروکسی آپاتیت استکیومتریک<sup>۴۴</sup> (Ca/P=۱/۶۷)، محلولی ۰/۴ مولار (M) از هیدروکسید کلسیم به روی یک استریر مگنتی<sup>۴۵</sup> قرار می‌گیرد، تا هم بخورد و در ادامه محلول ۰/۲۴M از اسید فسفریک به صورت قطره قطره به آن اضافه می‌شود. با ورود اولین قطره از محلول اسید فسفریک به محلول هیدروکسید کلسیم و در پی واکنش مابین اسید و باز، نانوذرات آپاتیت مطابق با معادله (۱) شروع به جوانه زنی و رشد می‌کنند.



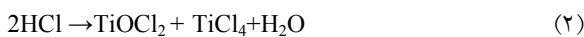
قابلیت انحلال ذرات هیدروکسی آپاتیت در محیط‌های اسیدی، امکان جداسازی این ذرات را از چنین محیط‌هایی با مشکل مواجه می‌سازد. برای جدایش کامل ذرات هیدروکسی آپاتیت از حلال بایستی pH سیستم را در محدوده‌ی بازی (۱۱) تثبیت کرد، برای این منظور محلول ۲M از سود به صورت قطره قطره به این سیستم افزوده خواهد شد. این سیستم برای ۱۸ ساعت پیرسازی<sup>۴۶</sup> می‌شود و در ادامه به منظور جدایش ذرات جامد از مایع، سوسپانسیون<sup>۴۷</sup> سانتریفیوژ<sup>۴۸</sup> می‌شود. رسوب به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در

دمای ۹۰°C در آون خشک خواهد شد. پودر به دست آمده به صورت کلوخه است، به منظور دست‌یابی به پودری ریزدانه، کلوخه‌ها در یک هاون آسیاب می‌شود. نمونه فوق به عنوان نمونه I (نانوپودر هیدروکسی آپاتیت خالص) نام‌گذاری می‌شود.

### ۳-۲- تهیه محلول آبکی اکسی کلراید تیتانیوم

#### (TiOCl<sub>2</sub>) از تترا کلراید تیتانیوم (TiCl<sub>4</sub>)

برای تهیه محلول اکسی کلراید تیتانیوم که به عنوان محلول ذخیره برای ایجاد نانوذرات تیتانیا مورد استفاده قرار می‌گیرد، در ابتدا تترا کلراید تیتانیوم تا زیر دمای ۰°C سرد می‌شود و در یک ظرف با دمای ثابت ۰°C قرار می‌گیرد. سپس قطعه‌های یخ از آب مقطر به ظرف مورد نظر برای انجام فرایند هیدرولیز<sup>۴۹</sup> اضافه می‌شود. در حین واکنش در ابتدا با ذوب آهسته‌ی قطعه-های یخ، کیکهای زرد TiO(OH)<sub>2</sub> به عنوان محصول واسطه‌ای ناپایدار، تشکیل می‌شوند. در ادامه با افزایش مداوم یخ، قطعه-های یخ حل شده، یک محلول زرد رنگ آبکی یا همان اکسی کلراید تیتانیوم تشکیل می‌شود. قطعه‌های یخ گرمای حاصل از واکنش شدید محلول تترا کلراید تیتانیوم را با آب گرفته و همچنین با تشکیل کیکهای زرد TiO(OH)<sub>2</sub> به انجام واکنش فوق کمک می‌کنند [۲۱-۲۳].



با کنترل مقدار یخهای اضافه شده به سیستم و یا در نهایت افزودن آب مقطر به محلول شفاف و آبکی اکسی کلراید تیتانیوم می‌توان غلظت محلول را در مقادیر مختلف تغییر داد.

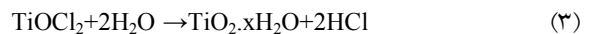
### ۴-۲- سنتز نانو کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا

هیدروکسید کلسیم و اسید فسفریک به عنوان منابع تامین‌کننده هیدروکسی آپاتیت در سیستم و اکسی کلراید تیتانیوم به عنوان منبع تامین‌کننده تیتانیا مورد استفاده قرار می‌گیرند. محاسبات بر اساس ۱۰gZ خروجی به گونه‌ای تنظیم می‌شود که نسبت بهینه‌ی ۹۰ به ۱۰ درصد بین هیدروکسی آپاتیت استکیومتریک و تیتانیا در کامپوزیت لحاظ شود [۱-۳].

## ۲-۴-۱- فرایند تهیه پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی-

### آپاتیت/تیتانیا در دمای محیط

برای سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا با استفاده از روش رسوب گذاری درجا مطابق با مرحله اول محلولی از هیدروکسید کلسیم و اسید فسفریک به همراه محلولی ۱M از اکسی کلراید تیتانیوم آماده خواهد شد، در ادامه همزمان با افزودن محلول اسید فسفریک به منبع بازی، محلول اکسی کلراید تیتانیوم نیز به صورت قطره قطره به محلول هیدروکسید کلسیم اضافه می شود. با ورود محلول اسید فسفریک و اکسی کلراید تیتانیوم به محلول هیدروکسید کلسیم به ترتیب نانوذرات هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا بر اساس معادلات (۱) و (۳) در سیستم شکل می گیرند.



ورود این دو محلول اسیدی (محلول اسید فسفریک و محلول اکسی کلراید تیتانیوم) سبب کاهش ناگهانی pH سیستم خواهد شد، با توجه به حلالیت آپاتیت در pH اسیدی، برای تثبیت pH در محدوده بازی محلولی ۲M از سود آماده می شود تا به محض کاهش ناگهانی pH سوسپانسیون به صورت قطره قطره به سیستم اضافه شود و pH را در محدوده ۱۱ نگه دارد. در ادامه مراحل پیرسازی، شستشو، خشک کردن رسوب و در نهایت آسیاب کلوخه های حاصل، مطابق با مرحله اول انجام خواهد شد. پودر به دست آمده در این مرحله به عنوان نمونه II (نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا) نام گذاری می شود.

## ۲-۴-۲- انجام فرایند در دمای ۷۰°C

در این مرحله آنچه در مرحله قبل به منظور سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا انجام پذیرفته بود بار دیگر تکرار خواهد شد، با این تفاوت که در این قسمت همزمان با همزنی محلول هیدروکسید کلسیم و افزودن قطره قطره محلول اسید فسفریک و محلول اکسی کلراید تیتانیوم، دمای سوسپانسیون نیز کم کم افزایش می یابد تا به ۷۰°C برسد. در این مرحله pH با شیب تندتری کاهش می یابد و برای تنظیم

آن به محلول سود بیشتری نیاز است. پس از تنظیم pH مطابق مرحله قبل عمل شده و پودر به دست آمده به نام نمونه III (نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا) نام گذاری می شود.

## ۲-۴-۳- ساخت قطعات متراکم با استفاده از روش پرس

### ایزواستاتیک گرم

به منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه ها و تعیین تاثیر افزودنی تیتانیا بر این خواص، ساخت بدنه های متراکمی از نانوپودر هیدروکسی آپاتیت خالص و نانوکامپوزیت هیدروکسی-آپاتیت/تیتانیا در فاز دوم از کار پژوهشی فوق قرار خواهد گرفت. با استناد به وابستگی خواص مکانیکی بدنه به ترکیب اولیه و عیوب ساختاری، ارزیابی دقیق تر اثر ترکیب بر خواص مکانیکی تنها با بی رنگ یا حداقل کم رنگ ساختن عامل دیگر (عیوب ساختاری) میسر خواهد شد. پر واضح است که حضور عیوبی چون تخلخل، ترک °۵ و یا حتی ذخیره تنش °۵۱ حاصل از فعل و انفعالات شیمیایی °۵۲ محتمل در حین فرایند زیتترینگ °۵۳ تا چه حد می تواند خواص مکانیکی بدنه را تحت شعاع قرار داده و امکان مطالعه اثر عواملی چون ترکیب اولیه بر خواص مکانیکی را با مشکل مواجه سازد. عیوب ساختاری در حین فرایندهای شکل دهی و یا زیتترینگ در بدنه تشکیل خواهند شد، بر این اساس به نظر می رسد با انتخاب روشی مناسب برای ساخت بدنه های متراکم می توان از امکان تشکیل آنها در بدنه و پیرو آن از تاثیری که بر خواص مکانیکی خواهند گذاشت تا حدود زیادی کاست. بدیهی است در چنین شرایطی خواص مکانیکی بدنه های سرامیکی را می توان با کمی اغماض تنها تابعی از ترکیبات اولیه و درصد حضور آنها در سیستم دانست. برای ساخت این بدنه ها روش پرس ایزواستاتیک گرم پیشنهاد می شود. استفاده از این روش اگرچه به واسطه بهره گیری از تکنولوژی های پیشرفته به افزایش هزینه های تولید خواهد انجامید، و لیکن به دلیل ادغام فرایندهای شکل دهی و زیتترینگ و یا اعمال همزمان فشار و دما، امکان دست یابی به بدنه ای با

تراکم بالا (<99٪) و کمینه‌ی ترک را برای پژوهشگر میسر خواهد ساخت.

بدین منظور نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا به همراه بایندر (۵ درصد وزنی پودر سرامیکی) با هم مخلوط شده و مخلوط حاصل در درون قالب دستگاه پرس (American isostatatic) presses model AIP-HP630 قرار می‌گیرد. این نمونه‌ها در فشار ۲۰۰ مگا پاسکال و دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  برای ۲ ساعت با سرعت گرمایشی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  سینتر خواهند شد. تعیین کمیت‌های بهینه چون؛ دما، فشار و یا حتی سرعت افزایش دما منوط به درکی صحیح از مطالعه واکنش‌های احتمالی در طول فرایند زینترینگ میان فازهای اصلی یعنی هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیا است.

#### ۲-۵- تحلیل پراش پرتو ایکس (XRD)<sup>۵۵</sup>

الگوهای پراش پرتو ایکس سه نمونه‌ی I، II و III به کمک دستگاه D<sub>4</sub> ENDEAVOR با اندازه گام برابر ۰/۰۲، با استفاده از پرتو  $k_{\alpha}$  مس در موسسه زمین‌شناسی بررسی شد.

#### ۲-۶- تحلیل انتقال فوریه فرو سرخ (FTIR)<sup>۵۶</sup>

طیف فوریه فرو سرخ نمونه‌های I، II و III در محدوده‌ی جذبی  $4000-3800\text{ cm}^{-1}$  (در حالت عبوری) به منظور تکمیل و تایید نتایج به دست آمده از تحلیل پراش پرتو X با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet Nexus 870FT- IR USA در مجتمع آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات انجام شد.

#### ۲-۷- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۵۷</sup> (SEM)

به منظور دستیابی به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و با در نظر گرفتن غیرهادی بودن نمونه‌های هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی (هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا) مقداری اندک از نمونه‌های پودری را

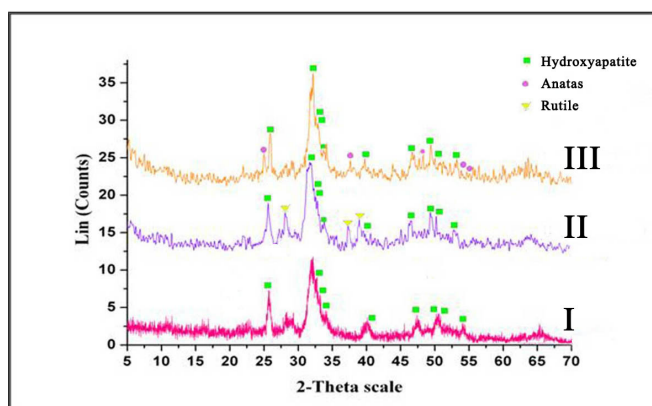
به روی یک لایه سیلیکون<sup>۵۸</sup> قرار داده و سپس لایه سیلیکونی را با طلا پوشش می‌دهند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های I، II و III با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلیپس<sup>۵۹</sup> مدل XL 30 در دانشکده‌ی متالورژی دانشگاه امیرکبیر گرفته شده است.

#### ۲-۸- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری<sup>۶۰</sup> (TEM)

مورفولوژی<sup>۶۱</sup> و اندازه نانوذرات پودر هیدروکسی‌آپاتیت و نانوپودر کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری فیلیپس مدل EM 208 واقع در دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات ارزیابی شد. بدین منظور ابتدا مقداری از پودر در یک محلول واسطه‌ای مناسب (الکل) توسط امواج فرا صوت<sup>۶۲</sup> برای مدت ۳۰ دقیقه پخش خواهد شد، تا ذرات ریز به هم چسبیده تا حد امکان از هم جدا شوند. سوسپانسیون حاصل به روی یک فیلم نازک گرافیتی<sup>۶۳</sup> به مدت ۲ ساعت در معرض هوا قرار می‌گیرد تا محلول واسطه کاملاً تبخیر شود. پس از این مرحله فیلم در درون دستگاه قرار می‌گیرد.

#### ۲-۹- بررسی خواص مکانیکی

به منظور مطالعه‌ی رفتار مکانیکی قطعات مترامک هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا و مقایسه‌ی خواص مکانیکی آنها با نمونه‌ی آپاتیتی، استحکام فشاری و مدول الاستیک این قطعات اندازه‌گیری خواهد شد. انتظار می‌رود، این قطعات نسبت به نوع آپاتیتی خالص رفتار مکانیکی بهتری را از خود به نمایش بگذارند. دستگاه آزمون مکانیکی به کار رفته در این پژوهش مدل Zwick/Roell HCR.25-400 و سرعت بارگذاری آن (v) برابر ۰/۵ خواهد بود. داده‌های به‌دست آمده از این دستگاه عبارت‌اند از نیرو (بار وارد شده)، تغییرات طول و زمان اندازه‌گیری که در این تحلیل‌ها برابر ۱۰۰ ثانیه است. با استناد به منحنی  $F_{ult}$ ، نیروی بیشینه و سفتی (K) این نمونه‌ها قابل



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X از نمونه خالص هیدروکسی آپاتیت، نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا در دمای محیط  $T=۲۵^{\circ}\text{C}$  و نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا در دمای  $T=۷۰^{\circ}\text{C}$

(۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی آپاتیت تعلق دارند [۴]. هر دو الگو نمونه‌های نانوکامپوزیتی II و III نیز با الگوی استاندارد هیدروکسی آپاتیت، مطابق با شماره کارت (JCPDS.No.09-0432) همخوانی دارد. در نمونه II نیز به سان نمونه هیدروکسی آپاتیت خالص قله‌های مربوط به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی آپاتیت به ترتیب در زوایای  $۲۶/۴^{\circ}$ ،  $۳۲/۵^{\circ}$ ،  $۳۴/۱^{\circ}$ ،  $۳۹^{\circ}$ ،  $۴۸^{\circ}$  و  $۵۰^{\circ}$  شناسایی شد. الگوی این نمونه با کارت استاندارد روتایل با شماره کارت (JCPDS.No.34-0180) متعلق به ساختار روتایل مطابقت می‌کنند [۴-۲۱]. در این نمونه قله‌ها در زوایای  $۲۷/۳^{\circ}$ ،  $۳۷^{\circ}$  و  $۳۹/۱^{\circ}$  به ترتیب به صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۰۰) روتایل از تیتانیا تعلق دارند. این در حالی است که، قله‌های الگوی III همخوانی کمتری با این کارت از خود به نمایش می‌گذارند و بیشتر با الگوی به دست آمده از کارت شماره (JCPDS.No.21-1272) متعلق به ساختار آناتاس مطابقت می‌کند. در این نمونه قله‌های صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۰۰) و (۱۰۵) ساختار آناتاس از تیتانیا به ترتیب در زوایای  $۲۵/۲^{\circ}$ ،  $۳۷/۵^{\circ}$ ،  $۴۸^{\circ}$  و  $۵۴/۱^{\circ}$  شناسایی شد. دیگر قله‌های این نمونه در زوایای  $۲۶/۴^{\circ}$ ،  $۳۲/۳^{\circ}$ ،  $۳۲/۵^{\circ}$ ،  $۳۴^{\circ}$

ارزیابی است. مقدار استحکام فشاری  $\sigma_{ult}^{۶۴}$  و مدول الاستیک  $E^{۶۵}$  با استفاده از معادلات (۴) و (۵) تخمین زده خواهد شد.

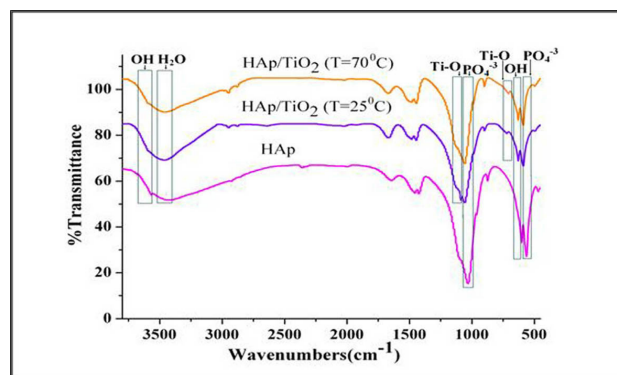
$$E \sigma_{ult} \text{ (MPa)} = F_{max}/A \quad (۴)$$

$$E \text{ (MPa)} = I_0 \cdot K/A \quad (۵)$$

در این معادله، A سطح مقطع اولیه و  $I_0$  طول اولیه نمونه است. تمامی آزمون‌ها و ابعاد نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM C1424-99 صورت پذیرفته است. برای ارزیابی دقیق‌تر، استحکام فشاری و مدول الاستیک ۵ نمونه برای هر یک از سه ترکیب I، II، III اندازه‌گیری و در نهایت میانگین حاصل به عنوان استحکام فشاری و مدول الاستیک آن نمونه گزارش خواهد شد.

### ۳- تفسیر و تحلیل نتایج

شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس به دست آمده از سه نمونه I، II و III را نشان می‌دهد. همخوانی کامل الگوی پراش پرتو X نمونه‌ی I با کارت استاندارد هیدروکسی آپاتیت (JCPDS.No.09-0432) حضور هیدروکسی آپاتیت هگزگونال  $\sigma_{ult}^{۶۶}$  را در این نمونه پودری تایید می‌کند. در این الگو قله‌ها در زوایای  $۲۶/۵^{\circ}$ ،  $۳۱/۹^{\circ}$ ،  $۳۲/۸^{\circ}$ ،  $۳۴/۲^{\circ}$ ،  $۳۹/۸^{\circ}$ ،  $۴۷/۷^{\circ}$  و  $۴۹/۵^{\circ}$  به ترتیب به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)،



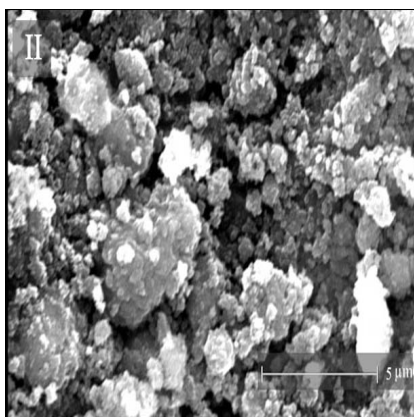
شکل ۲- الگوی انتقال فوریه فروسرخ از نمونه آپاتیت خالص و نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا در دمای محیط  $T=25^{\circ}\text{C}$  و در  $T=70^{\circ}\text{C}$

هیدروکسی‌آپاتیت خالص و دو نمونه نانوکامپوزیتی دیگر است [۲۴ و ۲۵]. مدهای ارتعاشی<sup>۶۸</sup> در  $1420\text{ cm}^{-1}$  و  $1478\text{ cm}^{-1}$  در این سه نمونه به باندهای جذبی کربنات اختصاص دارند [۴-۵ و ۲۴-۲۶]. حضور این باندهای جذبی در این نمونه‌ها نتیجه حلالیت دی‌اکسید کربن محیط در درون آنها در حین فرایند سنتز است. قله پهن جذبی در محدوده  $3300-3500\text{ cm}^{-1}$  و قله تیز دیگری در  $1637\text{ cm}^{-1}$  در هر سه نمونه نشان‌دهنده آب‌های جذب شده در سطح این نمونه‌هاست [۴، ۲۱ و ۲۲]. سطح بالای این نمونه‌های پودری پیامد اصلی حضور این باندها در طیف انتقال فوریه فروسرخ آنهاست. قله‌های جذبی در منحنی انتقال فوریه فروسرخ نمونه کامپوزیتی II در محدوده  $500-800\text{ cm}^{-1}$  و  $1033\text{ cm}^{-1}$  حضور گروه‌های Ti-O را در شکل کریستالی روتایل در این نمونه تایید می‌کند [۴ و ۲۶]. این در حالی است که باند ارتعاشی در نمونه کامپوزیتی III در محدوده جذب  $700-550\text{ cm}^{-1}$  نمایشگر گروه‌های Ti-O در شکل کریستالی آناتاس است [۴، ۵ و ۲۶]. حضور این باندهای جذبی، تشکیل ذرات تیتانیا را در هر دو ساختار نانوکامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا تایید می‌کند. نتایج به دست آمده از منحنی فوریه فروسرخ این نمونه‌ها مهر تاییدی بر نتایج به دست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس آنهاست.

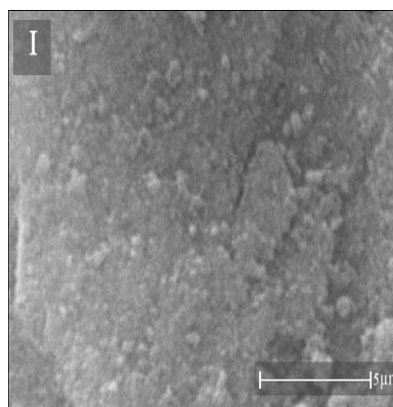
$39/9^{\circ}$ ،  $47/3^{\circ}$  و  $49/5^{\circ}$  به صفحات کریستالی ( $210$ )، ( $112$ )، ( $300$ )، ( $202$ )، ( $310$ )، ( $312$ ) و ( $321$ ) از هیدروکسی‌آپاتیت نسبت داده می‌شود [۴-۲۱]. مقایسه قله‌های مربوط به آپاتیت در الگوهای نمونه‌های نانوکامپوزیتی با الگوی پراش اشعه X از نمونه آپاتیت خالص، بیانگر آن است که تشکیل نانوذرات تیتانیا در ساختار و یا فاز کریستالی هیدروکسی‌آپاتیت تغییری ایجاد نمی‌کند. با در نظر گرفتن این الگوها می‌توان چنین بیان کرد که؛ افزایش دما سبب شده تا نانوذرات تیتانیا بیشتر متمایل به شکل‌گیری در شکل کریستالی آناتاس باشند. در حالی که شکل‌گیری نانوذرات تیتانیا در شکل کریستالی روتایل با استفاده از تکنیک رسوب‌گذاری درجا در دمایی بسیار پایین‌تر از آنچه تاکنون گزارش شده امکانپذیر خواهد بود.

شکل (۲) طیف‌های فوریه فروسرخ نمونه هیدروکسی‌آپاتیت و دو نمونه نانوکامپوزیتی دیگر را در محدوده  $3800-400\text{ cm}^{-1}$  به تصویر کشیده است. باندهای ارتعاشی<sup>۶۷</sup> در  $472\text{ cm}^{-1}$ ،  $562\text{ cm}^{-1}$ ،  $958\text{ cm}^{-1}$  و  $1039\text{ cm}^{-1}$  در هر سه نمونه بر حضور گروه‌های فسفاتی هیدروکسی‌آپاتیت در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا دلالت می‌کند [۴، ۵ و ۲۴-۲۶]. باندهای جذبی در  $636\text{ cm}^{-1}$  و  $3600\text{ cm}^{-1}$  نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیلی ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، در نمونه-





شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا سنتز شده در دمای محیط



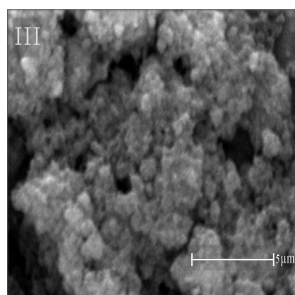
شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه نانوپودر هیدروکسی آپاتیت خالص

هیدروکسی آپاتیت در مرحله رسوب گذاری تشکیل خواهد شد [۳، ۵، ۲۴]. از سوی دیگر مطابق با معادله (۲)، در نتیجه ی هیدرولیز تترا کلراید تیتانیوم و شکل گیری مستقیم فاز واسطه ای  $TiO(OH)_2$  در همان مراحل تهیه محلول پیش سازنده، امکان تشکیل رسوبات آمورف  $Ti(OH)_4$  از سیستم سلب خواهد شد. در ادامه ی واکنش محلول پیش سازنده تیتانیا با آب، رسوبات بلورین  $TiO_2 \cdot xH_2O$  مطابق با معادله (۳) در سیستم تشکیل می شود، از همین رو در این روش بر خلاف دیگر فرایندهای رسوب گذاری از سایر پیش ماده های تیتانیا (که در نهایت به شکل گیری  $Ti(OH)_4$  و رسوباتی غیر کریستالین می انجامد) نیازی به عملیات حرارتی در دماهای بالا به منظور دست یابی به پودری کریستالین نیست [۲۱-۲۳].

داده های حاصل از هر دو تحلیل پراش اشعه ی X و انتقال فوریه فروسرخ نشان می دهند؛ در حین فرایند رسوب گذاری درجا فاز دما بالای تیتانیا (روتایل) در دماهای پایین تر و فاز دما پایین آن (آناتاس) در دماهای بالاتر تشکیل می شود. در دماهای بالاتر ( $70^\circ C$ )، آگلومراسیون فعال  $^{74}$  و رسوب گذاری سریع سبب خواهد شد تا تشکیل فاز آناتاس در این محدوده دمایی به کاهش انرژی آزاد سیستم بیانجامد، از همین رو شکل گیری فاز دما پایین تیتانیا در دماهای بالاتر برای سیستم

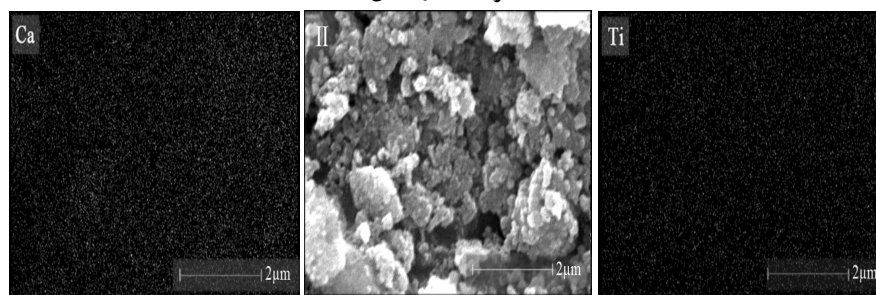
نتایج به دست آمده از تحلیل پراش اشعه ی X و انتقال فوریه فروسرخ، از تشکیل فازهای کریستالین  $^{69}$  هیدروکسی-آپاتیت و تیتانیا در همان مراحل اولیه رسوب گذاری خبر می دهند. این نتایج تایید می کنند که در این روش، شکل گیری فازهای کریستالین نیازمند عملیات حرارتی در دمای بالا نیست. این در حالی است که انجام عملیات حرارتی در دمای بالا برای دست یابی به فازهای کریستالین در روش های چون هیدروترمال<sup>۷۰</sup>، سل-ژل<sup>۷۱</sup> و حتی سایر واکنش های رسوب گذاری یک ضرورت محسوب می شد [۴، ۷، ۹، ۱۷، ۲۲ و ۲۳]. بدیهی است تشکیل چنین نانوکامپوزیت سودمندی در چنین محدوده دمایی پایینی تا چه میزان می تواند در کاهش هزینه های اولیه تولید تاثیر گذار باشد. به نظر می رسد؛ کنترل دقیق دو فاکتور دما و pH سبب شده تا ذرات هیدروکسی آپاتیت در کنار ذرات تیتانیا در همان مراحل اولیه رسوب گذاری بدون هیچ گونه فعل و انفعال شیمیایی تنها در کنار یکدیگر کامپوزیت شوند.

در این فرایند، مطابق با معادله (۱) در نتیجه ی واکنش میان اسید (اسید فسفریک) و باز (هیدروکسید کلسیم) یک پیش ماده اولیه در سیستم حاصل خواهد شد و در ادامه با نفوذ اجزای یونی در ساختار این پیش ماده و تکمیل فرایند نفوذ، نانوذرات



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا

سنتز شده در دمای  $70^{\circ}\text{C}$



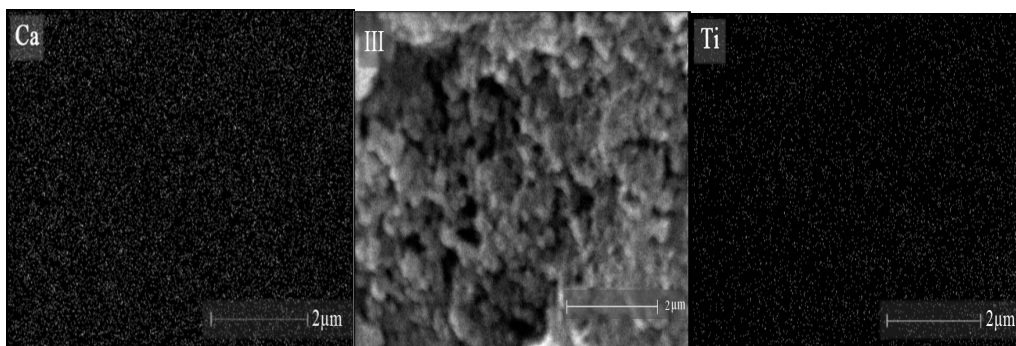
شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه نانوکامپوزیتی II و نحوه

توزیع Ca و Ti در نمونه پودری II

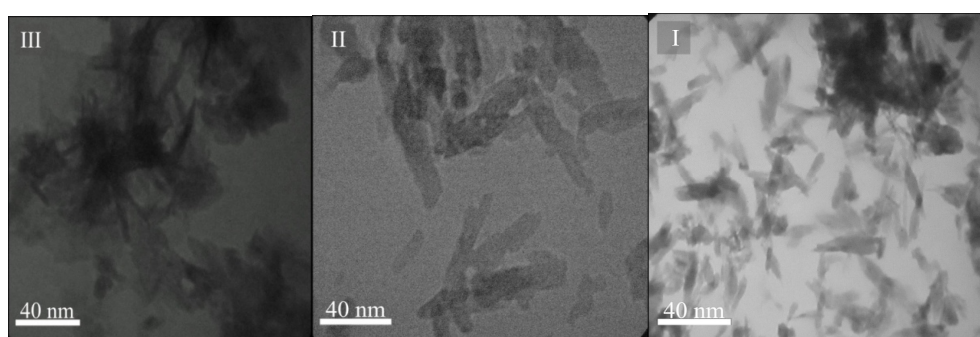
حالی است که در روش فوق امکان دستیابی به این نانوکامپوزیت در دماهای کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  تحقق یافته است. شکل‌های (۳)، تا (۵) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه‌های I، II و III را نشان می‌دهند. آگلومرگی بالا در این نمونه‌ها، مطالعه و بررسی پیرامون مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی آپاتیت خالص و نانوذرات کامپوزیت را با مشکل مواجه می‌سازد. ساده‌ترین توجیه درباره‌ی این آگلومره‌های سخت و به هم فشرده، سطح بالای ذرات هیدروکسی آپاتیت و تیتانیاست، سطح بالای این ذرات، نتیجه ریزدانه‌گی بیش از اندازه آنهاست. با افزایش سطح ذرات، انرژی سطحی<sup>۳۳</sup> نیز افزوده خواهد شد. افزایش این انرژی به عنوان عاملی در جهت ناپایدار شدن سیستم، سبب خواهد شد تا ذرات به جذب یکدیگر متمایل شوند تا از این طریق با کاهش انرژی سطحی به واسطه کاهش سطح، پایدارتر شوند. شکل‌های (۶) و (۷) تصاویر طیف نگار تفکیک طول موج (WDX)<sup>۷۴</sup> دو نمونه کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا

مطلوب‌تر تلقی می‌شود. این در حالی است که در این فرایند فاز دما بالای تیتانیا، روتایل که تشکیل آن در دماهای بالاتر از  $800^{\circ}\text{C}$  گزارش شده، در محدوده‌ی دمای محیط تشکیل می‌شود. این پدیده، پیامدی از سرعت‌های پایین واکنشی در مرحله جوانه‌گذاری تخمک‌های تیتانیاست [۲۱].

تکنیک رسوب‌گذاری درجا بر خلاف سایر روش‌هایی که تاکنون برای سنتز هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا گزارش شده‌اند، راهکاری ساده، از ران قیمت را برای سنتز یکی از پر کاربردترین کامپوزیت‌های سرامیکی پیش روی محققان قرار داده است. روش‌های چون هیدروترمال، سل-ژل و یا حتی روش‌های شیمی‌تر، شکل‌گیری این کامپوزیت با فازهای کریستالی هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا در شکل کریستالی آناتاس را در دماهای بالاتر از  $400^{\circ}\text{C}$  گزارش کرده بودند [۱، ۴، ۷ و ۹]. این محققان تشکیل کامپوزیتی از فازهای هیدروکسی آپاتیت هگزاگونال و تیتانیا در شکل کریستالی روتایل را در دماهای کمتر از  $800^{\circ}\text{C}$  میسر نمی‌دانستند [۱، ۳، ۹، ۲۳ و ۲۶]. این در



شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه نانوکامپوزیتی III و نحوه توزیع Ca و Ti در نمونه پودری III

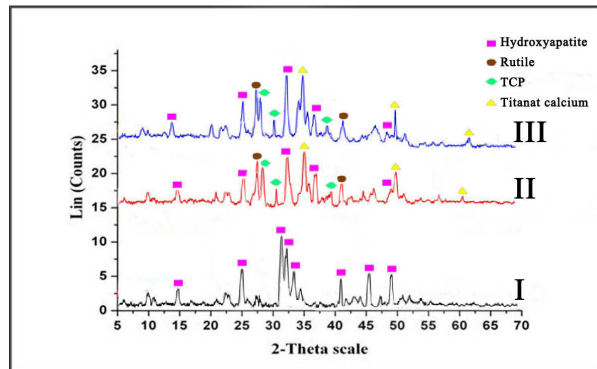


شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوپودر هیدروکسی آپاتیت خالص (I)، نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا سنتز شده در دمای محیط  $T=۲۵^{\circ}\text{C}$  (II) و نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا سنتز شده در دمای  $T=۷۰^{\circ}\text{C}$  (III)

تاکنون برای سنتز این نانوکامپوزیت پیوندی گزارش شده‌اند، در نهایت به شکل‌گیری کامپوزیتی با توزیعی نایک‌نواخت از فازهای تشکیل دهنده می‌انجامد. توزیع نایک‌نواخت فازهای تشکیل دهنده کامپوزیت، عاملی در جهت افت خواص نهایی کامپوزیت همچون خواص مکانیکی آن تلقی می‌شود [۲، ۳ و ۵]. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل (۸) به نمایش در آمده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری هیدروکسی آپاتیت خالص نشان دهنده نانومیله‌های  $۲۰$  تا  $۵۰$  نانومتری<sup>۷۵</sup> است. نمونه II ریز ساختاری مشابه با نمونه I را از خود به نمایش گذاشته است. قطر و طول ذرات این نمونه در قیاس با ذرات آپاتیتی خالص از خود افزایش نشان می‌دهد، به گونه‌ای که با استناد به مقیاس میکروسکوپ الکترونی عبوری این ذرات در محدوده ابعادی

(II و III) را نشان می‌دهد. با استفاده از این تصاویر نحوه توزیع ذرات هیدروکسی آپاتیت در کنار تیتانیا مورد بررسی قرار گرفته است. Ca در این تصاویر شاخصه حضور هیدروکسی-آپاتیت و تیتانیوم شاخصه حضور تیتانیا است.

با استناد بر این تصاویر، داده‌های به دست آمده از تحلیل‌های پراش پرتو X و انتقال فوریه فرسرخ و با در نظر گرفتن نسبت هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا در سیستم می‌بایستی گفت؛ فازهای هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا در کنار هم با توزیعی بسیار هموژن و یکنواخت کامپوزیت شده‌اند. این توزیع هموژن و یکنواخت از فازهای اصلی تشکیل دهنده نانوکامپوزیت را می‌توان یکی از پیامدهای روش سنتز جدید "رسوب‌گذاری درجا" برشمرد. این در حالی است که اختلاط ساده پیش ماده-های سازنده فازهای کامپوزیتی در مجموعه روش‌های که

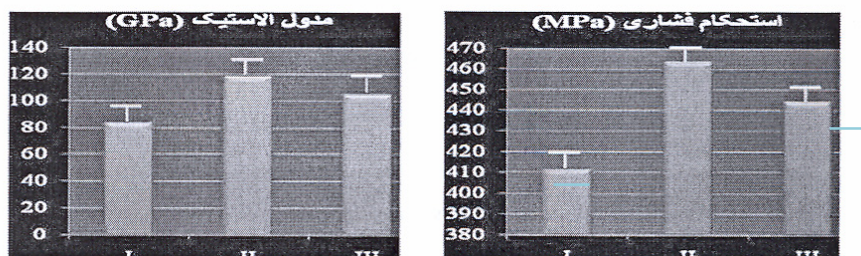


شکل ۹- الگوی XRD از نمونه خالص HAp و نمونه‌های کامپوزیتی HAp/TiO<sub>2</sub> پس از عملیات زینترینگ

ساخت، چندان دور از انتظار نمی‌نمود. در این نمونه نیز قله‌ها در زوایای  $26/5^\circ$ ،  $31/9^\circ$ ،  $32/8^\circ$ ،  $34/2^\circ$ ،  $39/8^\circ$ ،  $47/8^\circ$  و  $49/5^\circ$  به ترتیب به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی‌آپاتیت تعلق دارند [۴]. این در حالی است که مطابقت قله‌های نمونه‌های کامپوزیتی با کارت‌های استاندارد هیدروکسی‌آپاتیت (JCPDS.No.09-432)، روتایتال (JCPDS.No.34-0180)، تیتانات کلسیم (JCPDS.No.42-0423) و تری کلسیم فسفات (JCPDS.No.09-0169)، بر حضور فازهای هیدروکسی‌آپاتیت، تیتانیا در شکل کریستالی روتایتال، تری کلسیم فسفات و همچنین تیتانات کلسیم در نمونه‌های کامپوزیتی و انجام واکنش شیمیایی میان اجزای سازنده کامپوزیت در حین فرایند زینتر دالت می‌کند [۱، ۳، ۴ و ۲۶]. در این نمونه‌ها قله‌ها در زوایای  $26/5^\circ$ ،  $32^\circ$ ،  $32/5^\circ$ ،  $34/8^\circ$ ،  $40/2^\circ$ ،  $46/9^\circ$  و  $49^\circ$  به ترتیب به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی‌آپاتیت نسبت داده می‌شوند [۴]. شناسایی قله‌های در زوایای  $27/3^\circ$ ،  $37^\circ$  و  $39^\circ$  به ترتیب بر حضور صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۰۰) از ساختار روتایتال (تیتانیا) اشاره دارد [۲۱، ۲۸ و ۲۹]. قله‌های در زوایای  $27/8^\circ$ ،  $29/85^\circ$  و  $39/8^\circ$  به ترتیب نمایگر صفحات کریستالی (۲۱۴)، (۳۰۰) و (۱۰۱۶) از تری کلسیم فسفات است [۳ و ۱]. این قله‌ها بر حضور تری کلسیم فسفات در این ساختار دالت

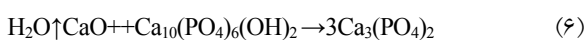
۵۰ تا ۷۰ نانومتر قرار گرفته‌اند. به نظر می‌رسد؛ با شکل‌گیری تیتانیا در کنار هیدروکسی‌آپاتیت در محدوده‌ی دمای اتاق، ذرات هیدروکسی‌آپاتیت مورفولوژی خود را حفظ خواهند کرد. افزایش نسبت طول به قطر این ذرات را نسبت به ذرات هیدروکسی‌آپاتیت خالص می‌توان به تشکیل نانوذرات میله‌ای روتایتال در کنار نانومیله‌های آپاتیت در حین تشکیل کامپوزیت نسبت داد [۲۷-۲۹]. اما در نمونه سوم مورفولوژی ذرات کامپوزیتی با آنچه در نمونه دوم شاهد آن بودیم، کاملاً تفاوت می‌کند. مورفولوژی شبه گل این ذرات می‌تواند پیامد تشکیل نانوذرات کروی آاناتاس در کنار نانومیله‌های هیدروکسی‌آپاتیت باشد. این ذرات دارای ابعادی در محدوده ۳۰ تا ۶۰ نانومتر هستند [۲۷-۲۹]. این تصاویر نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را تأیید می‌کنند.

شکل (۹) الگوی پراش اشعه‌ی X حاصل از نمونه‌های پودری را پس از طی فرایند پرس و انجام عملیات حرارتی در دمای  $1200^\circ\text{C}$  به تصویر کشیده است. تطابق کامل قله‌های حاصل از نمونه آپاتیتی خالص با کارت استاندارد هیدروکسی‌آپاتیت همگراگونال و همخوانی آن با الگوی پراش حاصل از نمونه هیدروکسی‌آپاتیت پیش از فرایند زینترینگ از پایداری شیمیایی این نمونه در دمای  $1200^\circ\text{C}$  خبر می‌دهد. این پایداری با توجه به تلاش برای حفظ نسبت استکیومتری هیدروکسی‌آپاتیت میان دو عنصر کلسیم و فسفر در حین فرایند سنتز و یا



شکل ۱۰- مقایسه استحکام فشاری و مدول الاستیک نمونه‌های هیدروکسی‌آپاتیت خالص و کامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا

را رد می‌کند) انجام واکنش مابین اکسید کلسیم به دست آمده از تجزیه هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیا (در فاز کریستالی روتایل) را مطابق با معادله (۷) [۳۰۱] تایید می‌کند.



در شکل (۱۰) استحکام فشاری و مدول الاستیک هر سه نمونه با یکدیگر مقایسه شده است. پیش از این نیز اشاره شد که خواص مکانیکی هر بدنه سرمایی تابعی از ترکیبات سازنده آن و عیوب ساختاری است که در آن بدنه حین فرایند ساخت و یا در حین مراحل زینترینگ حادث می‌شود. با توجه به روش ساخت و تراکم بالای بدنه‌های به دست آمده از این روش به نظر می‌رسد؛ شایع‌ترین عیب ساختاری در این بدنه‌ها تنش باشد که در نتیجه فعل و انفعالات شیمیایی در سیستم در حین سینتر حاصل می‌شود. تطابق بالای میان الگوی پراش اشعه X نمونه هیدروکسی‌آپاتیت خالص پیش و پس از فرایند زینترینگ بر پایداری فازی این ترکیب حتی پس از دمای  $1200^\circ\text{C}$  دلالت می‌کند. با این همه همچنان که در شکل (۱۰) مشهود است، بدنه‌های هیدروکسی‌آپاتیتی از خواص مکانیکی پایین‌تری در قیاس با هر دو نمونه نانوکامپوزیتی برخوردارند. این در حالی است، که هر دوی این نمونه‌ها به واسطه واکنش‌های شیمیایی که در حین فرایند زینتر در آنها حاصل شده، مقادیری تنش را در خود ذخیره کرده‌اند. بنابراین می‌بایستی این بدنه‌ها در قیاس با بدنه آپاتیتی خالص از خواص مکانیکی ضعیف‌تری برخوردار

می‌کند. حضور قله‌های در زوایای  $33/8^\circ$ ،  $49/3^\circ$  و  $60/1^\circ$  متعلق به صفحات کریستالی (۱۲۱)، (۰۴۰) و (۲۴۰) از تیتانات کلسیم، تشکیل این ترکیب را در دو نمونه نانوکامپوزیتی تایید می‌کند [۳۰۱].

افزایش دما در محدوده دمای  $400-1000^\circ\text{C}$  استحاله فازی (قابل پیش‌بینی) تیتانیا از شکل کریستالی آناتاس به روتایل را در پی دارد. با آنکه هیدروکسی‌آپاتیت استکیومتری تا دمای  $1360^\circ\text{C}$  شکل کریستالی خود را حفظ خواهد کرد، اما حلالیت جزئی یون تیتانیوم در ساختار شبکه آپاتیت، باعث برهم زدن استکیومتری آن و کاهش دمای پایداری این ترکیب کلسیم فسفاتی خواهد شد [۳، ۱، ۲۶۵].

بدین ترتیب مطابق با معادله (۶) [۳۰۱] و به واسطه تجزیه هیدروکسی‌آپاتیت، بایستی فازهای تری کلسیم فسفات و اکسید کلسیم در سیستم پدیدار شوند، با استناد به الگوی پراش پرتو X به دست آمده، علی‌رغم حضور قله‌های تری کلسیم فسفات، هیچ شاهدهی مبنی بر حضور قله‌های اکسید کلسیم در هیچ یک از نمونه‌ها وجود ندارد. عدم حضور پیک‌های اکسید کلسیم و حضور همزمان قله‌های تیتانات کلسیم در این سیستم (شدت قله‌های تیتانات کلسیم در نمونه‌های نانوکامپوزیتی و نسبت مولی برابر موجود میان تیتانیا و اکسید کلسیم به عنوان پیش‌سازنده‌های لازم برای تشکیل تیتانات کلسیم، این نظریه را که مقادیر ناچیز فاز اکسید کلسیم در نمونه‌های نانوکامپوزیتی سبب شده تا این فاز در تحلیل پراش اشعه X شناسایی نشود،

باشند. افزایش خواص مکانیکی این بدنه‌ها در قیاس با نمونه آپاتیتی خالص به برتری خواص مکانیکی فاز تقویت کننده تیتانیا در قیاس با فاز هیدروکسی آپاتیت و اثر آن در سیستم نسبت داده می‌شود. در این نمونه‌ها عامل ترکیب نسبت به عیوب ساختاری تاثیر بیشتری بر خواص مکانیکی سیستم داشته و در نهایت به افزایش خواص مکانیکی نمونه انجامیده است [۳-۱].

مقایسه رفتار مکانیکی دو نمونه کامپوزیتی نشان می‌دهد؛ نمونه کامپوزیتی II در قیاس با نمونه کامپوزیتی III از خواص مکانیکی بهتری برخوردار است؛ حال آنکه الگوی پراش اشعه X این دو نمونه پس از فرایند زیتترینگ چندان تفاوت نمی‌کند. اختلاف موجود در خواص مکانیکی این دو نمونه را می‌توان به تفاوت عیوب موجود در ساختار دو نمونه نسبت داد. در واقع در نمونه III میزان تنش ذخیره شده در بدنه‌سرامیکی در نتیجه استحاله آنتاس به روتایل نسبت به نمونه II که فاز روتایل حتی پیش از فرایند زیتترینگ در آن وجود داشته، بیشتر است. از همین رو خواص مکانیکی این نمونه در قیاس با نمونه II (با وجود آنکه ترکیب دو نمونه یکسان است) از خود کاهش نشان می‌دهد [۳و۱].

#### ۴- نتیجه گیری

تکنیک جدید با نام "رسوب گذاری درجا در دمای پایین" روشی ساده در زمینه سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی-آپاتیت/تیتانیا است. نانوکامپوزیت به دست آمده با استفاده از این روش دارای سیستم‌های کریستالی هیدروکسی آپاتیت هگزاگونال و تیتانیا در شکل کریستالی روتایل در دمای محیط و هیدروکسی آپاتیت هگزاگونال به همراه تیتانیا در شکل آنتاس در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  است. در ساختار کریستالی تیتانیا، روتایل فاز دمای بالا محسوب شده و در دماهای بالاتر از  $80^{\circ}\text{C}$  تشکیل می‌شود، با این وجود در روش رسوب گذاری درجا این فاز تنها در دمای محیط تشکیل می‌شود. تشکیل فاز تیتانیا در دمای این

#### واژه نامه

چنین پایین، نتیجه سرعت واکنشی پایین موجود در این روش در دمای محیط است که امکان تشکیل ساختار کریستالی روتایل را در این دما نیز فراهم می‌آورد. حضور باندهای جذبی Ti-O در شکل کریستالی روتایل در محدوده جذبی  $1033\text{ cm}^{-1}$  و  $(500-800)\text{ cm}^{-1}$  و ارتعاشی Ti-O در شکل کریستالی آنتاس در محدوده جذبی  $(550-700)\text{ cm}^{-1}$  در نمونه III تشکیل تیتانیا را در این دو نمونه کامپوزیتی تایید می‌کند. نانوذرات هیدروکسی آپاتیت در طول فرایند سنتز مورفولوژی میله‌ای خود را حفظ خواهند کرد، با این وجود بسته به آرایش کریستالی تیتانیا مورفولوژی‌های متفاوتی برای نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/تیتانیا حاصل خواهد شد. نمونه هیدروکسی آپاتیت خالص حتی پس از تحمل دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  ترکیب فازی خود را حفظ می‌کند. این در حالی است که در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، هیدروکسی آپاتیت در این محدوده دما به فازهای تری کلسیم فسفات و اکسید کلسیم تجزیه می‌شود. اکسید کلسیم حاصل از تجزیه هیدروکسی آپاتیت در ادامه با تیتانیای سیستم (در فاز روتایل) واکنش داده و تیتانات کلسیم حاصل خواهد شد. کاهش دمای پایداری هیدروکسی آپاتیت در نمونه‌های نانوکامپوزیتی به حالیت جزئی یون تیتانیوم در ساختار کریستالی آپاتیت و برهم زدن نظم شبکه کریستالی آن نسبت داده می‌شود. برتری خواص مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی در قیاس با نمونه آپاتیتی نتیجه حضور فاز تیتانیا به عنوان یک تقویت کننده در کنار هیدروکسی آپاتیت است.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران نهاد ریاست جمهوری به واسطه‌ی حمایت‌های مالی از این پروژه سپاسگذاری کنند.

1. hydroxyapatite
2. biomaterial
3. phase
4. calsinasion

5. biologic
6. implant

- |                              |  |  |
|------------------------------|--|--|
| 7. scaffold                  | 32. binder   | 56. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) |
| 8. tissue engineering        | 33. dense  | 57. scanning electron microscopy (SEM)             |
| 9. bioactive                 | 34. homogenized  | 58. silicon  |
| 10. mechanical properties    | 35. structural defect                                  | 59. philiphs                                       |
| 11. body fluid               | 36. pore   | 60. Transmission electron microscopy (TEM)         |
| 12. local loading            | 37. calcium hydroxide (Ca(OH) <sub>2</sub> )           | 61. morphology                                     |
| 13. reinforcement phase      | 38. phosphoric aside (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | 62. ultra sonic                                    |
| 14. whisker                  | 39. titanium tetra chloride (TiCl <sub>4</sub> )       | 63. graphite                                       |
| 15. alumina                  | 40. titanium oxychloride (TiOCl <sub>2</sub> )         | 64. compressive strength                           |
| 16. zirconia                 | 41. Na (OH)  | 65. elastic modulus                                |
| 17. titania                  | 42. Saccharose   | 66. hexagonal                                      |
| 18. strategy                 | 43. Merck  | 67. vibration bands                                |
| 19. strength-to-weight ratio | 44. stoichiometric                                     | 68. vibration modes                                |
| 20. toughness                | 45. magnetic stirrer                                   | 69. crystalline                                    |
| 21. bio-inert                | 46. aging  | 70. hydro-thermal                                  |
| 22. composite                | 47. suspension   | 71. sol-gel  |
| 23. synthesis                | 48. centrifuge   | 72. active agglomeration                           |
| 24. anatase                  | 49. hydrolysis   | 73. surface energy                                 |
| 25. antibiobacterial         | 50. crack  | 74. wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDX) |
| 26. surface absorbent        | 51. accumulated Tension                                | 75. nanometer                                      |
| 27. catalysts                | 52. chemical reaction                                  |  |
| 28. bacterial absorbent      | 53. sintering  |  |
| 29. in situ                  | 54. rate of heat                                       |  |
| 30. rutile                   | 55. X-ray diffraction (XRD)                            |  |
| 31. isostatic pressing       |  |  |

## مراجع

1. Fidancevska, E., Ruseska, G., Bossert, J., Lin, Y., - Boccaccini, and A., "Fabrication and Characterization of Porous Bioceramic Composites Based on Hydroxyapatite and Titania," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 103, pp. 95-100, 2007
2. Oktar, F. N., "Hydroxyapatite-TiO<sub>2</sub> Composites," *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2207-2210, 2006
3. Que, W., Khorb, K.A., Xub, J.L., and Yu, L.G., "Hydroxyapatite/titania Nanocomposites Derived by Combining High-Energy Ball Milling with Spark Plasma Sintering Processes," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 3083-3090, 2008
4. Pushpakanth, S., Srinivasan, B., Sreedhar, and Sastry, T.P., "An in Situ Approach to Prepare Nanorods of Titania- Hydroxyapatite (TiO<sub>2</sub>-HAp) Nanocomposite by Microwave Hydrothermal Technique," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 107, pp. 492-498, 2008
5. Enayati-Jazi, M., Solati-Hashjin, M., Nemati, A., and Bakhshi, F., "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite/Titania Nanocomposites Using in Situ Precipitation Technique," *Superlattices and Microstructures*, Vol. 51, pp.877-885, 2012
6. Burg, K.J.L. Porter, S., and kellam, J.F., "Biomaterial Developments for Bone Tissue Engineering," *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 2347-2359, 2000
7. Fahami, Ebrahimi-Kahrizsangi, R., Nasiri-Tabrizi, B., "Mechanochemical Synthesis of Hydroxyapatite/Titanium Nanocomposite," *Solid State Science*, Vol.13, pp.135-141, 2011
8. Nathanael, A.J., Mangalaraj, D., Ponpandian, and N., "Controlled Growth and Investigations on the Morphology and Mechanical Properties of Hydroxyapatite/Titania Nanocomposite Thin Films," *Composite Science and Technology*, Vol. 70, pp.1645-1651, 2010
9. Nathanael, A. J., Mangalaraj, D., Pao Chi Chen, Ponpandian, N., "Mechanical and Photocatalytic Properties of Hydroxyapatite/Titania Nanocomposites Prepared by Combined High Gravity and Hydrothermal Process," *Composite Science and Technology*, Vol.70, pp.419-426,2010
10. Chu, C., Xue, X., Zhu, J., and Yin, Z., "Mechanical and Biological Properties of Hydroxyapatite Reinforced with 40 Vol.% Titanium particles for Use as Hard Tissue Replacement," *J.Mater.Sci.: Mater.Med*, Vol. 15, pp. 665-671, 2004
11. Suchanek, W., Yashima, M., Kakihana, M., - Yoshimura, M., "Processing and Mechanical Properties of Hydroxyapatite Reinforced with

- Hydroxyapatite Whiskers," *Biomaterials*, Vol. 17, pp. 1715-1727, 1996
12. Georgiou, G., Knowles, J.C., Barralet, J.E., Kong, Y.M., and Kim, H.E., "The Effect of Hot Pressing on the Physical Properties of Glass Reinforced Hydroxyapatite," *J.Mater.Sci:Mater.Med*, Vol. 15, pp. 705-711, 2004
  13. Georgiou, G., Knowles, J.C., and Barralet, J.E., "Dynamic Shrinkage Behavior of Hydroxyapatite and Glass-Reinforced Hydroxyapatite," *J.Mater.-Sci*, Vol. 39, pp. 2205-2213, 2004
  14. Huaxia, J., and Marquis, P.M., "Preparation and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reinforced Hydroxyapatite Biomaterials," Vol. 13, Issue. 11, pp. 744-748, 1992
  15. Mo, S.Y., Keun, S.Y., and Ryu, J., "Preparation of Hydroxyapatite/Zirconia Bioceramic Nanocomposites for Orthopaedic and Dental Prosthesis Applications," *Jae Nanotechnology*, Vol. 18, No. 6, pp. 601-607, 2008
  16. Jurczyk, M., Niespodziana, K., and Jurczyk, K., "Novel Ti-Based Nanocomposites for Medical Applications," 17<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference, pp. 85-100, 2008
  17. Anmin, H., Tong, L., Ming, L., Chengkang, C., -Huiqin, L., and Dali, M., "Preparation of Nanocrystals Hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> Compound by Hydrothermal Treatment," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 63, pp. 41-44, 2006
  18. Nathanael, A.J., Lee, J.H., Mangalaraj, D., Hong, S.I., and Rhee, Y.H., "Multifunctional Properties of Hydroxyapatite/Titania Bio-Nano-Composites: Bioactivity and Antimicrobial Studies," *Powder Technology*, Vol.13, pp.135-141, 2011
  19. Murakami, S., Kamitakahara, M., and Ioku, K., "Fabrication of Titania/Hydroxyapatite Composite Granules for Photo-Catalyst," *Materials Research Bulletin*, Vol. 44, pp. 768-774, 2009
  ۲۰. ترکیان، ل. "بررسی روش‌های گوناگون تهیه‌ی پودر و پوشش‌های هیدروکسی‌آپاتیت،" صفحات ۴۶-۵۸، زمستان ۸۵ و بهار ۸۶
  21. Kim, S. Park, S. and Jeong, Y. "Homogeneous Precipitation of TiO<sub>2</sub> Ultrafine Powders From Aqueous TiOCl<sub>2</sub> Solution," *J. Am.Ceram.Soc*, Vol. 82, pp. 927-32, 1999
  22. Mahata, S. and Kundu, D. "Hydrothermal Synthesis of Aqueous Nano-TiO<sub>2</sub> sols," *Materials Science-Poland*, Vol. 27, No. 2, pp. 463-470, 2009
  23. Nian, J.N. Teng, H., "Hydrothermal Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO<sub>2</sub> Nanorods with Nanotubes as the Precursor," *J.Phys.Chem.B*, Vol. 110, pp. 4193-4198, 2006
  24. Mobasherpour, I. Soulati.Heshajin, M. -Kazemzadeha, A. and Zakeri, M., "Synthesis of Nanocrystalline Hydroxyapatite by Using Precipitation Method," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 430, pp. 330-333, 2007
  25. Ning, C.Q. Zhou, Y., "In Vitro Bioactivity of a Biocomposite Fabricated from HA and Ti Powders by Powder Metallurgy Method," *Biomaterials*, Vol. 23, pp. 2909-2915, 2002
  26. Nath, S., Tripathi, R., Basu, B., "Understanding Phase Stability, Microstructure Development and Biocompatibility in Calcium Phosphate-Titania Composites, Synthesized from Hydroxyapatite and Titanium Powder Mix," *Materials Science and Engineering C*, Vol. 29, pp. 97-107, 2009
  27. Thamaphat, K., Limsuwan, P., Ngotawornchai, B., "Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM," *Kasetsart J.Nat.Sci*, Vol. 42, pp. 357-361, 2008
  28. Bilik, P., Plesch, G., "Mechanochemical Synthesis of Anatase and Rutile Nanopowders from TiOSO<sub>4</sub>," *Mater.Lett* 61, pp. 1183-1186, 2007
  29. Brady, G.S., "Materials Handbook," New York: McGraw-Hill, 1971