بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا سنتز شده به روش رسوب‌گذاری درجا در دمای پایین

مهناز عنایتی جزی[1*]، مهران صولتی هشجین[2]، علی نعمتی[1]، عالیه امینیان[2] و ارغوان فرزادی[2]

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 به منظور بهبود خواص مکانیکي هیدروکسي‌آپاتیت به عنوان اصلي‌ترین فاز مینرالي بافت سخت، فاز تقویت‌کننده‌ي تیتانیا به ساختار هیدروکسي-آپاتیت افزوده شد. نانوکامپوزیت‌هاي هیدروکسي‌آپاتیت/تیتانیا با استفاده از تکنیک رسوب‌گذاري درجا در محدوده‌ي دماي اتاق تا ۷۰°C با موفقیت سنتز و در ادامه بدنه‌هاي متراکمي از آن با استفاده از روش پرس ایزواستاتیک گرم در فشار ۲۰۰ مگا پاسکال و دماي ۱۲۰۰°C ساخته شد. ارزیابي خواص مکانیکي بدنه‌هاي هیدروکسي‌آپاتیت/تیتانیا، بر برتري خواص مکانیکي آنها نسبت به بدنه‌هاي آپاتیتي خالص دلالت مي‌کند. تصاویر میکروسکوپ الکتروني روبشي این نانوکامپوزیتها، نانوساختاري با یکنواختي بالا را چه از لحاظ شیمیایي و چه از لحاظ ساختاري نشان مي‌دهد. با استناد به تصاویر میکروسکوپ الکتروني عبوري، بسته به ساختار کریستالي تیتانیا، مورفولوژي‌هاي متفاوتي براي نانوکامپوزیت‌هاي هیدروکسي‌آپاتیت/تیتانیا حاصل خواهد شد. نتایج تحلیل‌هاي پراش اشعه‌ي X و انتقال فوریه مادون قرمز تشکیل شکل کریستالي دما بالاي تیتانیا (روتایل) را در محدوده‌ي دماي اتاق و فاز دما پایین آن (آناتاس) را در دماي ۷۰°C تایید مي‌کند.

واژگان کلیدی : هیدروکسي‌آپاتیت، تیتانیا، نانوکامپوزیت، رسوب‌گذاري درجا، خواص مکانیکي

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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

Mechanical Properties of HAp/TiO_2 Nanocomposites Synthsised by In-Situ Precipitation at Low Temperature

M. Enayati-jazi[1], M. Solati-Hashjin[2], A. Nemati[1], A. Aminian[2] and A.Farzadi[2]

1 Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2 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_2 nanocomposites were prepared successfully by in situ precipitation processes at room temperature and 70°C. Fallowing 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_2 nanocomposites demonate 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 70ºC.***

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

فهرست علائم

ºC	سانتی‌گراد	N	کیلو نیوتن
gr	گرم	K	نیوتن بر میلی‌متر
M	مولاریته (گرم/مول)	A	میلی‌متر مربع
pH	واحد ندارد	l_0	میلی‌متر
v	میلی‌متر بر ثانیه	Cm^{-1}	۱/سانتی‌متر مربع

۱- مقدمه

هیدروکسی‌آپاتیت[۱] با نام اختصاری HAp و فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ از جمله پرکاربردترین سرامیک‌های کلسیم فسفاتی در زمینه ترمیم بافت سخت است. آنچه این ماده را نسبت به دیگر مواد زیست‌سازگار[۲] محبوب‌تر می‌سازد، شباهت‌های زیاد ساختاری و شیمیایی آن با فازهای[۳] مینرالی بافت سخت است [۱-۵]. هیدروکسی‌آپاتیت با شرکت در فرایندهای کلسیناسیون[۴] بیولوژیک[۵] تشکیل دندان و استخوان، سبب تسریع رشد آنها خواهد شد [۳و۴]. از همین رو در طول چند دهه‌ی گذشته کاربردهای زیادی از جمله پرکننده‌های استخوانی،کاشتنی‌های[۶] ترمیم بافت استخوانی، داربست‌های[۷] مهندسی بافت[۸]،کره چشم مصنوعی، جانشین‌های استخوانی و پوششهای زیست-سازگار[۹] به روی کاشتنی‌های 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[۱۰] کاشتنی‌های آپاتیتی، کاربرد هیدروکسی‌آپاتیت را علی رغم زیست‌سازگاری بالا، در طول قرارگیری در سیال بدن[۱۱] و یا موقعیت‌های بارگذاری[۱۲] با محدودیت عمده‌ای روبه‌رو می‌سازد [۱، ۳ و۷-۹]. استفاده از فازهای تقویت کننده[۱۳] نظیر ذرات فلزی [۹و۱۰]، ویسکرهای[۱۴] سرامیکی [۱۱]، شیشه‌های زیست‌سازگار [۱۲و۱۳]، و یا فازهای سرامیکی خنثی چون آلومینا[۱۵] [۱۴] ، زیرکونیا[۱۶] [۱۵] و تیتانیا[۱۷] [۱، ۳ و۷-۹] یکی از استراژهای[۱۸] مورد بررسی در زمینه بهبود خواص مکانیکی کاشتنی‌های آپاتیت است.

از میان این تقویت‌کننده‌ها، تیتانیا به واسطه‌ی خواص مطلوبی چون استحکام مناسب نسبت به سهم وزنی[۱۹]، چقرمگی[۲۰] بالا، زیست-

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

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 زیست‌خنثایی[۲۱] 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 ۶] ، 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[۲۲] پایه آپاتیتی متمایز ساخته است. مطالعات صورت گرفته پیرامون سنتز[۲۳] 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 نانوسرامیک 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 و۱۷]. 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[۲۴] سبب بروز خواص آنتی‌باکتریالی[۲۵] خواهد شد که این نانوکامپوزیت را علاوه بر مهندسی پزشکی در بسیاری از زمینه‌های دیگر چون جاذب‌های سطحی[۲۶]،کاتالیستها[۲۷] و حتی اخیرا جاذب‌های باکتریای[۲۸] و یا ویروسی پرکاربرد و حائز اهمیت می‌سازد [۹ و ۱۷-۱۹].

در طی این تحقیق پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی-آپاتیت/تیتانیا به صورت درجا[۲۹] 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 و۹]، علاوه بر این، در این تکنیک شرایط سنتز به گونه‌ای پیش خواهد رفت که فاز دمای بالای تیتانیا (روتایل)[۳۰] 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[۳۱] ساخته خواهد شد. این روش با اعمال همزمان فشار و دما به صورت یکنواخت به مخلوط پودر سرامیکی و بایندر[۳۲] (که به منظور افزایش خاصیت چسبندگی ذرات با پودر مخلوط شده) امکان دست‌یابی به بدنه‌ای متراکم[۳۳] و یکنواخت[۳۴] را مسجل می‌سازد. تراکم بالای ۹۰ درصدی این نمونه‌ها و ساختار یکنواختی که از این روش به‌دست خواهد آمد، تا حدود زیادی از نقش عیوب ساختاری[۳۵] همچون تخلخل‌ها[۳۶] بر روی خواص مکانیکی می‌کاهد. صرف نظر از عیوب ساختاری، تغییرات مکانیکی نمونه تنها تابع رفتار مکانیکی اجزای سازنده آن است [۱، ۳، ۸ و۹]، 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.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

۲- شرح مسئله

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق هیدروکسید کلسیم[۳۷] با شماره کد ۳۶۵۹۷۶۳، اسید فسفریک[۳۸] با شماره کد ۱,۰۰۵۶۳,۲۵۰۰، به عنوان مواد اولیه برای تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت مورد استفاده قرار گرفته و تترا کلراید تیتانیوم[۳۹] با شماره کد ۸۱۲۳۸۲ برای تهیه محلول ذخیره اکسی کلراید تیتانیوم[۴۰] به عنوان ورودی برای ایجاد نانوذرات تیتانیا انتخاب شد. سود[۴۱] با شماره کد ۶۴۶۲ نیز برای تنظیم pH محلول‌ها به کار برده شد. ساکاروز[۴۲] 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[۴۳] هستند و در کشور آلمان فراوری شده‌اند.

۲-۲- سنتز نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت

در این تحقیق سنتز نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت خالص به روش اسید و باز انجام شد[۲۰]. برای تهیه هیدروکسی‌آپاتیت استکیومتریک[۴۴] (Ca/P=۱/۶۷)، محلولی ۰/۴ مولار (M) از هیدروکسید کلسیم به روی یک استریر مگنتی[۴۵] 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 جوانه‌زنی و رشد می‌کنند.

$$OH_2+18(OH)_2(PO_4)_6PO_4 \rightarrow Ca_{10}+6H_3 10Ca(OH)_2 \quad (۱)$$

قابلیت انحلال ذرات هیدروکسی‌آپاتیت در محیط‌های اسیدی، امکان جداسازی این ذرات را از چنین محیط‌هایی با مشکل مواجه می‌سازد. برای جدایش کامل ذرات هیدروکسی‌آپاتیت 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[۴۶] می‌شود و در ادامه به منظور جدایش ذرات جامد از مایع، سوسپانسیون[۴۷] سانتریفیوژ[۴۸] 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 هیدروکسی‌آپاتیت خالص) نام‌گذاری می‌شود.

۲-۳- تهیه محلول آبکی اکسی کلراید تیتانیوم ($TiOCl_2$) از تترا کلراید تیتانیوم ($TiCl_4$)

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[۴۹] اضافه می‌شود. در حین واکنش در ابتدا با ذوب آهسته‌ی قطعه‌های یخ، کیکهای زرد $TiO(OH)_2$ به عنوان محصول واسطه‌ای ناپایدار، تشکیل می‌شوند. در ادامه با افزایش مدوام یخ، قطعه‌های 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 $TiO(OH)_2$ به انجام واکنش فوق کمک می‌کنند [۲۱-۲۳].

$$2HCl \rightarrow TiOCl_2 + TiCl_4 + H_2O \quad (۲)$$

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.

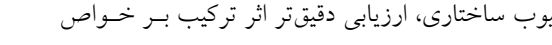
۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا

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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

۲-۴-۱- فرایند تهیه پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی-آپاتیت/تیتانیا در دمای محیط

برای سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا با استفاده از روش رسوب‌گذاری درجا مطابق با مرحله‌ی 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 می‌شود. با ورود محلول اسید فسفریک و اکسی کلراید تیتانیوم به محلول هیدروکسید کلسیم به ترتیب نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیا بر اساس معادلات (۱) و (۳) در سیستم شکل می‌گیرند.



$$TiOCl_2+2H_2O \rightarrow TiO_2.xH_2O+2HCl \qquad (۳)$$

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 می‌شود 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 کلوخه‌های حاصل، مطابق با مرحله اول انجام خواهد شد. پودر به دست آمده در این مرحله به عنوان نمونه II (نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا) نام‌گذاری می‌شود.

۲-۴-۲- انجام فرایند در دمای ۷۰°C

در این مرحله آنچه در مرحله قبل به منظور سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/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 کم‌کم افزایش می‌یابد تا به ۷۰°C برسد. در این مرحله pH با شیب تندتری کاهش می‌یابد 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 هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا) نام‌گذاری می‌شود.

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

به منظور بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها و تعیین تاثیر افزودنی تیتانیا بر این خواص، ساخت بدنه‌های متراکمی از نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت 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 دقیق‌تر اثر ترکیب بر خواص مکانیکی تنها با بی‌رنگ یا حداقل کم‌رنگ ساختن عامل دیگر (عیوب ساختاری) میسر خواهد شد. پر واضح است که حضور عیوبی چون تخلخل، ترک[۵۰] و یا حتی ذخیره تنش[۵۱] حاصل از فعل و انفعالات شیمیایی[۵۲] محتمل در حین فرایند زینترینگ[۵۳] تا چه حد می‌تواند 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 شکل‌دهی و یا زینترینگ در بدنه تشکیل خواهند شد، بر این اساس به نظر می‌رسد با انتخاب روشی مناسب برای ساخت بدنه‌های متراکم می‌توان 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 بدنه‌های سرامیکی را می‌توان با کمی اغماض تنها تابعی از ترکیبات اولیه و درصد حضور آنها در سیستم دانست. برای ساخت این بدنه‌ها روش پرس ایزواستاتیک گرم پیشنهاد می‌شود. استفاده از این روش اگرچه به واسطه‌ی بهره‌گیری از تکنولوژی‌های پیشرفته به افزایش هزینه‌های تولید خواهد انجامید، و لیکن به دلیل ادغام فرایندهای شکل‌دهی و زینترینگ و یا اعمال همزمان فشار و دما، امکان دست‌یابی به بدنه‌ای با

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

تراکم بالا (<۹۹٪) و کمینه‌ی ترک را برای پژوهشگر میسر خواهد ساخت.

بدین منظور نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا به همراه باینـدر (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 ۱۲۰۰°C برای ۲ ساعت با سرعت گرمایشی[۵۴] ۵°C/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[۵۵] (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس سه نمونه‌ی I، II و III به کمک دستگاه D_4 ENDEAVOR با اندازه گام برابر ۰/۰۲، با استفاده از پرتو k_α مس در موسسه زمین‌شناسی بررسی شد.

۲-۶- تحلیل انتقال فوریه فرو سرخ[۵۶] (FTIR)

طیف فوریه فرو سرخ نمونه‌های I، II و III در محدوده‌ی جذبی Cm^{-1} (۴۰۰-۳۸۰۰) (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[۵۷] (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[۵۸] 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[۵۹] مدل XL 30 در دانشکده‌ی متالورژی دانشگاه امیرکبیر گرفته شده است.

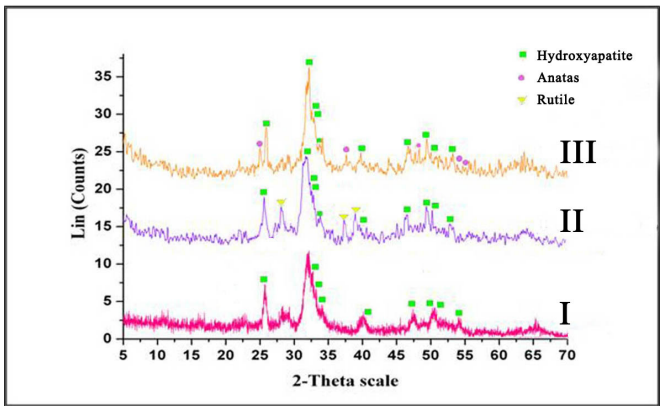
۲-۸- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری[۶۰] (TEM)

مورفولوژی[۶۱] 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[۶۲] برای مدت ۳۰ دقیقه پخش خواهد شد، تا ذرات ریز به‌هم چسبیده تا حد امکان از هم جدا شوند. سوسپانسیون حاصل به روی یک فیلم نازک گرافیتی[۶۳] به مدت ۲ ساعت در معرض هوا قرار می‌گیرد تا محلول واسطه کاملا تبخیر شود. پس از این مرحله فیلم در درون دستگاه قرار می‌گیرد.

۲-۹- بررسی خواص مکانیکی

به منظور مطالعه‌ی رفتار مکانیکی قطعات متراکم 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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X از نمونه خالص هیدروکسی‌آپاتیت، نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا در دمای محیط T=۲۵°C و نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا در دمای T=۷۰°C

ارزیابی است. مقدار استحکام فشاری[۶۴] و مدول الاستیک[۶۵] با استفاده از معادلات (۴) و (۵) تخمین زده خواهد شد.

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

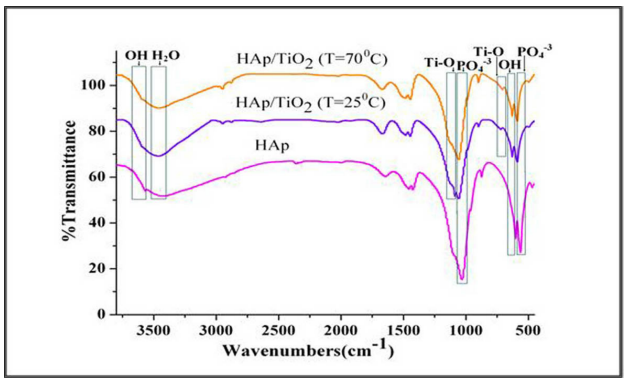
$$E\,(MPa) = l_o.K/A \qquad (۵)$$

در این معادله، A سطح مقطع اولیه و l_o 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 هریک 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 هیدروکسی‌آپاتیت (JCPDS.No.09-0432) حضور هیدروکسی‌آپاتیت هگزاگونال[۶۶] را در این نمونه پودری تایید می‌کند. در این الگو قله‌ها در زوایای °۲۶/۵، °۳۱/۹، °۳۲/۸، °۳۴/۲، °۳۹/۸، °۴۷/۷ و °۴۹/۵ به ترتیب به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی‌آپاتیت تعلق دارند [۴]. هر دو الگو نمونه‌های نانوکامپوزیتی II و III نیز با الگوی استاندارد هیدروکسی‌آپاتیت، مطابق با شماره کارت (JCPDS.No.09-0432) همخوانی دارد. در نمونه II نیز به سان نمونه هیدروکسی‌آپاتیت خالص قله‌های مربوط به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی‌آپاتیت به ترتیب در زوایای °۲۶/۴، °۳۲، °۳۲/۵، °۳۴/۱، °۳۹، °۴۸، °۵۰ 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، °۳۷ و °۳۹/۱ 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)، (۰۰۴)، (۲۰۰) و (۱۰۵) ساختار آناتاس از تیتانیا به ترتیب در زوایای °۲۵/۲، °۳۷/۵، °۴۸ و °۵۴/۱ شناسایی شد. دیگر قله‌های این نمونه در زوایای °۲۶/۴، °۳۲/۳، °۳۲/۵، °۳۴،

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

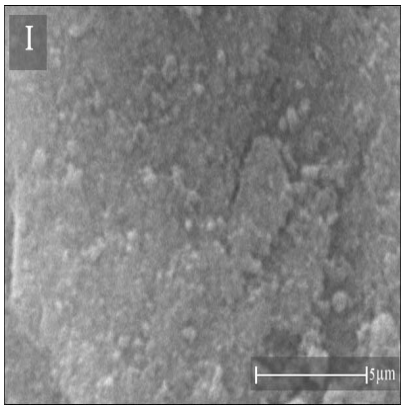


شکل ۲- الگوی انتقال فوریه فروسرخ از نمونه آپاتیت خالص و نانوکامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا در دمای محیط T=۲۵°C و در T=۷۰ °C

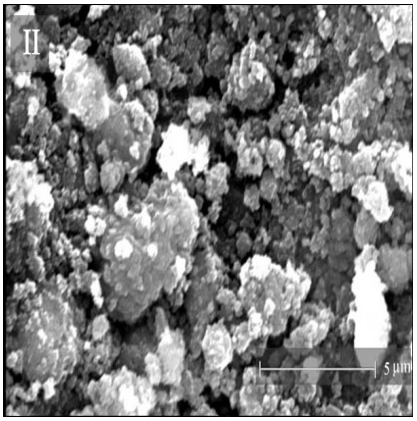
°۳۹/۹، °۴۷/۲ و °۴۹/۵ به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی‌آپاتیت نسبت داده می‌شود[۴-۲۱]. مقایسه قله‌های مربوط به آپاتیت در الگوهای نمونه‌های نانوکامپوزیتی با الگوی پراش اشعه X از نمونه آپاتیت خالص، بیانگر آن است که تشکیل نانوذرات تیتانیا در ساختار و یا فاز کریستالی 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 حالی‌که 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 فرو سرخ نمونه هیدروکسی-آپاتیت و دو نمونه نانوکامپوزیتی دیگر را در محدوده Cm^{-1}(۳۸۰۰ -۴۰۰) به تصویر کشیده است. باندهای ارتعاشی[۶۷] در Cm^{-1}۴۷۲، Cm^{-1}۵۶۲، Cm^{-1}۹۵۸ و Cm^{-1}۱۰۳۹ 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 Cm^{-1} ۶۳۶ و Cm^{-1} ۳۶۰۰ نشان‌دهنده گروه‌های هیدروکسیلی ساختار هیدروکسی‌آپاتیت، در نمونه-هیدروکسی‌آپاتیت خالص و دو نمونه نانوکامپوزیتی دیگر است [۲۴و ۲۵]. مدهای ارتعاشی[۶۸] در Cm^{-1} ۱۴۲۰ و Cm^{-1} ۱۴۷۸ در این سه نمونه به باندهای جذبی کربنات اختصاص دارند [۴-۵ و ۲۴-۲۶]. حضور این باندهای جذبی در این نمونه‌ها نتیجه حلالیت دی اکسید کربن محیط در درون آنها در حین فرایند سنتز است. قله پهن جذبی در محدوده Cm^{-1} (۳۳۰۰-۳۵۰۰) و قله تیز دیگری در Cm^{-1} ۱۶۳۷ در هر سه نمونه نشان‌دهنده آب‌های جذب شده در سطح این نمونه-هااست [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 Cm^{-1} (۵۰۰-۸۰۰) و Cm^{-1} ۱۰۳۳ حضور گروه‌های Ti-O را در شکل کریستالی روتایل در این نمونه تایید می‌کند [۴و۲۶]. این در حالی است که باند ارتعاشی در نمونه کامپوزیتی III در محدوده جذب Cm^{-1} (۵۵۰-۷۰۰) 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 فرو سرخ این نمونه‌ها مهر تاییدی بر نتایج به دست آمده از الگوی پراش اشعه ایکس آنهاست.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]



شکل ۳- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت خالص



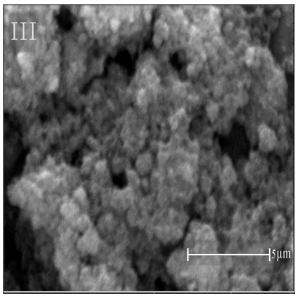
شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا سنتز شده در دمای محیط

نتایج به دست آمده از تحلیل پراش اشعه‌ی X و انتقال فوریه فروسرخ، از تشکیل فازهای کریستالین[۶۹] هیدروکسی-آپاتیت و تیتانیا در همان مراحل اولیه رسوب‌گذاری خبر می‌دهند. این نتایج تایید می‌کنند که در این روش، شکل‌گیری فازهای کریستالین نیازمند عملیات حرارتی در دمای بالا نیست. این در حالی است که انجام عملیات حرارتی در دمای بالا برای دست‌یابی به فازهای کریستالین در روش‌های چون هیدروترمال[۷۰]، سل-ژل[۷۱] و حتی سایر واکنش‌های رسوب‌گذاری یک ضرورت محسوب می‌شد [۴، ۷، ۹، ۱۷، ۲۲و۲۳]. بدیهی است تشکیل چنین نانوکامپوزیت سودمندی در چنین محدوده دمایی پایینی تا چه میزان می‌تواند در کاهش هزینه‌های اولیه تولید تاثیرگذار باشد. به نظر می‌رسد؛ کنترل دقیق دو فاکتور دما و pH سبب شده تا ذرات هیدرکسی‌آپاتیت در کنار ذرات تیتانیا در همان مراحل اولیه رسوب‌گذاری بدون هیچ‌گونه فعل و انفعال شیمیایی تنها در کنار یکدیگر کامپوزیت شوند.

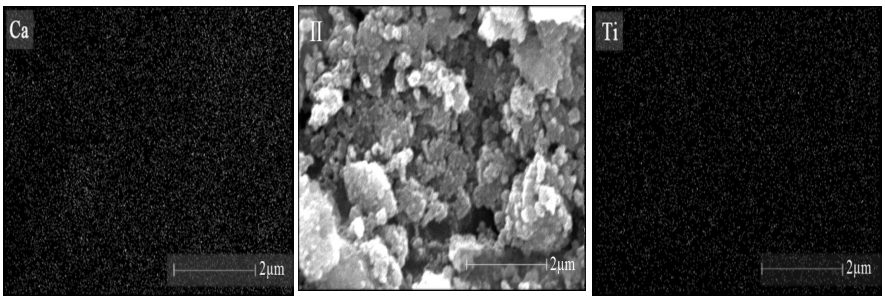
در این فرایند، مطابق با معادله (۱) در نتیجه‌ی واکنش میان اسید (اسید فسفریک) و باز (هیدروکسید کلسیم) یک پیش‌ماده اولیه در سیستم حاصل خواهد شد و در ادامه با نفوذ اجزای یونی در ساختار این پیش ماده و تکمیل فرایند نفوذ، نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت در مرحله رسوب‌گذاری تشکیل خواهد شد [۳، ۵ و۲۴]. از سوی دیگر مطابق با معادله (۲)، در نتیجه‌ی هیدرولیز تترا کلراید تیتانیوم و شکل‌گیری مستقیم فاز واسطه‌ای $TiO(OH)_2$ در همان مراحل تهیه محلول پیش سازنده، امکان تشکیل رسوبات آمورف $Ti(OH)_4$ از سیستم سلب خواهد شد. در ادامه‌ی واکنش محلول پیش سازنده تیتانیا با آب، رسوبات بلورین $TiO_2.xH_2O$ مطابق با معادله (۳) در سیستم تشکیل می‌شود، از همین رو در این روش بر خلاف دیگر فرایندهای رسوب‌گذاری از سایر پیش‌ماده‌های تیتانیا (که در نهایت به شکل‌گیری $Ti(OH)_4$ و رسوباتی غیر کریستالین می‌انجامد) نیازی به عملیات حرارتی در دماهای بالا به منظور دست‌یابی به پودری کریستالین نیست [۲۱-۲۳].

داده‌های حاصل از هر دو تحلیل پراش اشعه‌ی X و انتقال فوریه فروسرخ نشان می‌دهند؛ در حین فرایند رسوب‌گذاری درجا فاز دما بالای تیتانیا (روتایل) در دماهای پایین‌تر و فاز دما پایین آن (آناتاس) در دماهای بالاتر تشکیل می‌شود. در دماهای بالاتر (70^oC)، آگلومراسیون فعال[۷۲] و رسوب‌گذاری سریع سبب خواهد شد تا تشکیل فاز آناتاس در این محدوده دمایی به کاهش انرژی آزاد سیستم بیانجامد، از همین رو شکل‌گیری فاز دما پایین تیتانیا در دماهای بالاتر برای سیستم

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا سنتز شده در دمای ۷۰°C



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه نانوکامپوزیتی II و نحوه توزیع Ca و Ti در نمونه پودری II

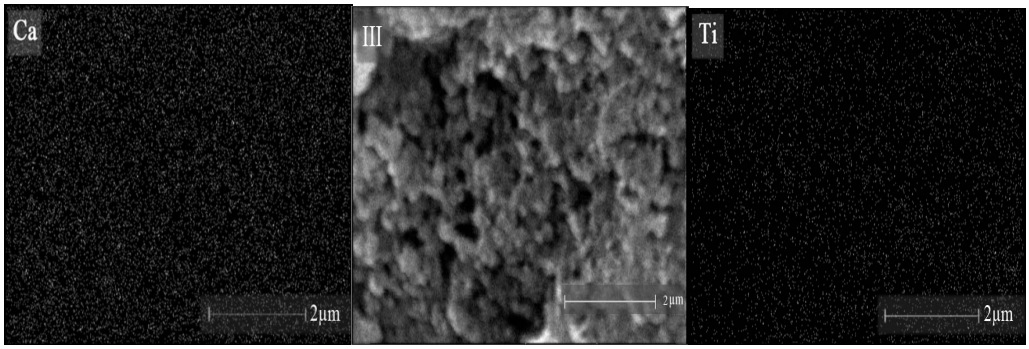
مطلوب‌تر تلقی می‌شود. این در حالی است که در این فرایند فاز دما بالای تیتانیا، روتایل که تشکیل آن در دماهای بالاتر از ۸۰۰°C گزارش شده، در محدوده‌ی دمای محیط تشکیل می‌شود. این پدیده، پیامدی از سرعت‌های پایین واکنشی در مرحله جوانه‌گذاری تخمک‌های تیتانیاست [۲۱].

تکنیک رسوب‌گذاری درجا بر خلاف سایر روش‌هایی که تاکنون برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا گزارش شده‌اند، راهکاری ساده، ازران 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 شیمی تر، شکل‌گیری این کامپوزیت با فازهای کریستالی هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیا در شکل کریستالی آناتاس را درماهای بالاتر از ۴۰۰°C گزارش کرده بودند [۱، ۴، ۷ و ۹]. این محققان تشکیل کامپوزیتی از فازهای هیدروکسی‌آپاتیت هگزاگونال و تیتانیا در شکل کریستالی روتایل را در دماهای کمتر از ۸۰۰°C میسر نمی‌دانستند [۱، ۳، ۹، ۲۳و۲۶]. این در حالی است که در روش فوق امکان دست‌یابی به این نانوکامپوزیت در دماهای کمتر از ۱۰۰°C تحقق یافته است.

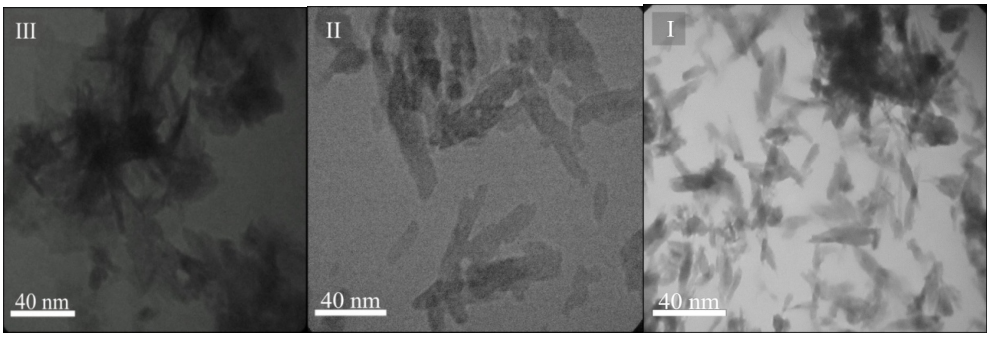
شکل‌های (۳)، تا (۵) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه‌های I، II و III را نشان می‌دهند. آگلومرگی بالا در این نمونه‌ها، مطالعه و بررسی پیرامون مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت خالص و نانوذرات کامپوزیت را با مشکل مواجه می‌سازد. ساده‌ترین توجیه درباره‌ی این آگلومره‌های سخت و به‌هم فشرده، سطح بالای ذرات هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیاست، سطح بالای این ذرات نتیجه ریزدانه‌گی بیش از اندازه آنهاست. با افزایش سطح ذرات، انرژی سطحی[۷۳] 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)[۷۴] دو نمونه کامپوزیتی هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]



شکل ۷- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌ی نانوکامپوزیتی III و نحوه‌ی توزیع Ca و Ti در نمونه‌ی پودری III



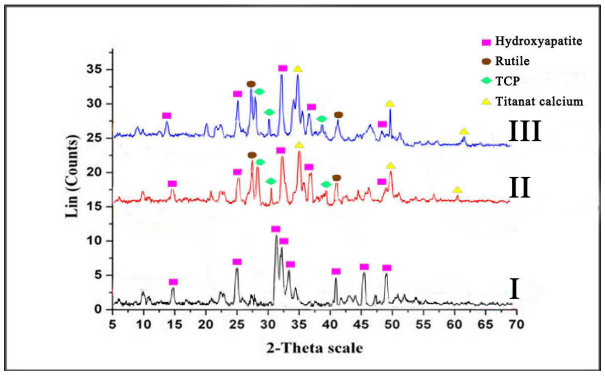
شکل۸- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت خالص (I)، نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت /تیتانیا سنتز شده در دمای محیط $T=۲۵^{o}C$ (II) و نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا سنتز شده در دمای $T=۷۰^{o}C$ (III)

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

با استناد بر این تصاویر، داده‌های به دست آمده از تحلیل‌های پراش پرتو X و انتقال فوریه فروسرخ و با در نظر گرفتن نسبت هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیا در سیستم می‌بایستی گفت؛ فازهای هیدروکسی‌آپاتیت و تیتانیا درکنار 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 تاکنون برای سنتز این نانوکامپوزیت پیوندی گزارش شده‌اند، در نهایت به شکل‌گیری کامپوزیتی با توزیعی نایکنواخت از فازهای تشکیل دهنده می‌انجامد. توزیع نایکنواخت فازهای تشکیل‌دهنده کامپوزیت، عاملی در جهت افت خواص نهایی کامپوزیت همچون خواص مکانیکی آن تلقی می‌شود [۲، ۳و۵].

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل (۸) به نمایش در آمده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری هیدروکسی‌آپاتیت خالص نشان دهنده نانومیله‌های ۲۰ تا ۵۰ نانومتری[۷۵] 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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

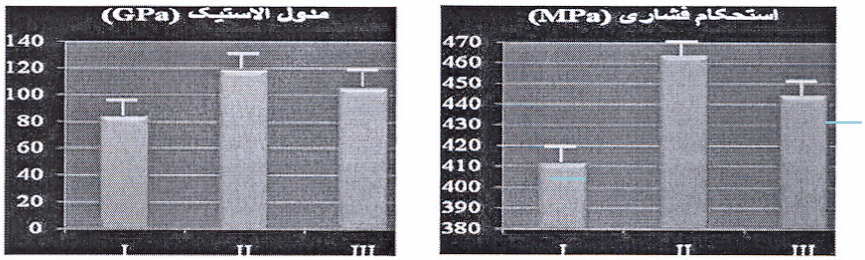


شکل ۹- الگوی XRD از نمونه خالص HAp و نمونه‌های کامپوزیتی HAp/TiO_2 پس از عملیات زینترینگ

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 روتایل 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 آناتاس 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 ۱۲۰۰°C به تصویر کشیده است. تطابق کامل قله‌های حاصل از نمونه آپاتیتی خالص با کارت استاندارد هیدروکسی-آپاتیت هگزاگونال و همخوانی آن با الگوی پراش حاصل از نمونه هیدروکسی‌آپاتیت پیش از فرایند زینترینگ از پایداری شیمیایی این نمونه در دمای ۱۲۰۰°C خبر می‌دهد. این پایداری با توجه به تلاش برای حفظ نسبت استکیومتری هیدروکسی-آپاتیت میان دو عنصر کلسیم و فسفر در حین فرایند سنتز و یا ساخت، چندان دور از انتظار نمی‌نمود. در این نمونه نیز قله‌ها در زوایای °۲۶/۵، °۳۱/۹، °۳۲/۸، °۳۴/۲، °۳۹/۸، °۴۷/۷ و °۴۹/۵ 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)، روتایل (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 روتایل، تری کلسیم فسفات و همچنین تیتانات کلسیم در نمونه‌های کامپوزیتی و انجام واکنش شیمیایی میان اجزای سازنده کامپوزیت در حین فرایند زینتر دلالت می‌کند [۱، ۳، ۴و۲۶]. در این نمونه‌ها قله‌ها در زوایای °۲۶/۵، °۳۲، °۳۲/۵، °۳۴/۸، °۴۰/۲، °۴۶/۹ و °۴۹ به ترتیب به صفحات کریستالی (۲۱۰)، (۱۱۲)، (۳۰۰)، (۲۰۲)، (۳۱۰)، (۳۱۲) و (۳۲۱) از هیدروکسی‌آپاتیت نسبت داده می‌شوند [۴]. شناسایی قله‌های در زوایه‌های °۲۷/۳، °۳۷ و °۳۹ به ترتیب بر حضور صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۰۰) از ساختار روتایل (تیتانیا) اشاره دارد [۲۱، ۲۸و۲۹]. قله‌های در زوایای °۲۷/۸، °۲۹/۸۵ و °۳۹/۸ به ترتیب نمایگر صفحات کریستالی (۲۱۴)، (۳۰۰) و (۱۰۱۶) از تری کلسیم فسفات است [۱و۳]، این قله‌ها بر حضور تری کلسیم فسفات در این ساختار دلالت

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]



شکل۱۰- مقایسه استحکام فشاری و مدول الاستیک نمونه‌های هیدروکسی‌آپاتیت خالص و کامپوزیت‌های هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا

می‌کند. حضور قله‌های در زوایای °۳۳/۸، °۴۹/۳ و °۶۰/۱ متعلق به صفحات کریستالی (۱۲۱)، (۰۴۰) و (۲۴۰) از تیتانات کلسیم، تشکیل این ترکیب را در دو نمونه نانوکامپوزیتی تایید می‌کند [۱و۳].

افزایش دما در محدوده دمای °C (۱۰۰۰-۴۰۰) استحاله فازی (قابل پیش‌بینی) تیتانیا از شکل کریستالی آناتاس به روتایل را در پی دارد. با آنکه هیدروکسی‌آپاتیت استکیومتری تا دمای°C۱۳۶۰ شکل کریستالی خود را حفظ خواهد کرد، اما حلالیت جزیی یون تیتانیوم در ساختار شبکه آپاتیت، باعث برهم زدن استکیومتری آن و کاهش دمای پایداری این ترکیب کلسیم فسفاتی خواهد شد [۱، ۳، ۵و۲۶].

بدین ترتیب مطابق با معادله (۶) [۱و۳].و به واسطه‌ی تجزیه‌هیدروکسی‌آپاتیت، بایستی فازهای تری کلسیم فسفات و اکسید کلسیم در سیستم پدیدار شوند، با استناد به الگوی پراش پرتو X به دست آمده، علی رغم حضور قله‌های تری کلسیم فسفات، هیچ شاهدی 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 اکسیدکلسیم به عنوان پیش سازنده‌های 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، 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) [۱و۳] تایید می‌کند.

$$H_2O\uparrow CaO + + Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 \quad (۶)$$

$$TiO_2 \rightarrow CaTiO_3 + CaO \quad (۷)$$

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 سرامیکی 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 تنشی 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 °C۱۲۰۰ 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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

باشند. افزایش خواص مکانیکی این بدنه‌ها در قیاس با نمونه آپاتیتی خالص به برتری خواص مکانیکی فاز تقویت کننده تیتانیا در قیاس با فاز هیدروکسی‌آپاتیت 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 [۱-۳].

مقایسه رفتار مکانیکی دو نمونه کامپوزیتی نشان می‌دهد؛ نمونه‌کامپوزیتی 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 زینترینگ 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 آناتاس به روتایل نسبت به نمونه II که فاز روتایل حتی پیش از فرایند زینترینگ 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 [۱و۳].

۴- نتیجه‌گیری

تکنیک جدید با نام "رسوب‌گذاری 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 هیدروکسی‌آپاتیت هگزاگونال و تیتانیا در شکل کریستالی روتایل در دمای محیط و هیدروکسی‌آپاتیت هگزاگونال به همراه تیتانیا در شکل آناتاس در دمای ۷۰°C است. در ساختار کریستالی تیتانیا، روتایل فاز دمای بالا محسوب شده و در دماهای بالاتر از ۸۰۰°C تشکیل می‌شود، با این وجود در روش رسوب‌گذاری درجا این فاز تنها در دمای محیط تشکیل می‌شود. تشکیل فاز تیتانیا در دمای این 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 Cm^{-1} (۵۰۰-۸۰۰) و Cm^{-1} ۱۰۳۳ در نمونه II و باندهای ارتعاشی Ti-O در شکل کریستالی آناتاس در محدوده جذبی - Cm^{-1} (۵۵۰-۷۰۰) در نمونه III تشکیل تیتانیا را در این دو نمونه کامپوزیتی تایید می‌کند. نانوذارت هیدروکسی‌آپاتیت در طول فرایند سنتز مورفولوژی میله‌ای خود را حفظ خواهند کرد، با این وجود بسته به آرایش کریستالی تیتانیا مورفولوژی‌های متفاوتی برای نانوکامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/تیتانیا حاصل خواهد شد. نمونه هیدروکسی‌آپاتیت خالص حتی پس از تحمل دمای ۱۲۰۰°C ترکیب فازی خود را حفظ می‌کند. این در حالی است که در نمونه‌های نانوکامپوزیتی، هیدروکسی‌آپاتیت در این محدوده دما به فازهای تری‌کلسیم فسفات و اکسید کلسیم تجزیه می‌شود. اکسید کلسیم حاصل از تجزیه‌هیدروکسی‌آپاتیت در ادامه با تیتانیای سیستم (در فاز روتایل) واکنش داده و تیتانات کلسیم حاصل خواهد شد. کاهش دمای پایداری هیدروکسی‌آپاتیت در نمونه‌های نانوکامپوزیتی به حلالیت جزیی 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 هیدروکسی‌آپاتیت 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.

واژه نامه

1. hydroxyapatite
2. biomaterial
3. phase
4. calsinasion
5. biologic
6. implant

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

7. scaffold
8. tissue engineering
9. bioactive
10. mechanical properties
11. body fluid
12. local loading
13. reinforcement phase
14. whisker
15. alumina
16. zirconia
17. titania
18. strategy
19. strength-to-weight ratio
20. toughness
21. bio-inert
22. composite
23. synthesis
24. anatase
25. antibiobacterial
26. surface absorbent
27. catalysts
28. bacterial absorbent
29. in situ
30. rutile
31. isostatic pressing
32. binder
33. dense
34. homogenized
35. structural defect
36. pore
37. calcium hydroxide ($Ca(OH)_2$)
38. phosphoric aside (H_3PO_4)
39. titanium tetra chloride ($TiCl_4$)
40. titanium oxychloride ($TiOCl_2$)
41. Na (OH)
42. Saccharose
43. Merck
44. stoichiometric
45. magnetic stirrer
46. aging
47. suspension
48. centrifuge
49. hydrolysis
50. crack
51. accumlated Tension
52. chemical reaction
53. sintering
54. rate of heat
55. X-ray diffraction (XRD)
56. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
57. scanning electron microscopy (SEM)
58. silicon
59. philiphs
60. Transmission electron microscopy (TEM)
61. morphology
62. ultra sonic
63. graphite
64. compressive strength
65. elastic modulus
66. hexagonal
67. vibration bands
68. vibration modes
69. crystalline
70. hydro-thermal
71. sol-gel
72. active agglomeration
73. surface energy
74. wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDX)
75. nanometer

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_2 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_2–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 Hydroxuapatite 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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]

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 Scrinkage Behaviuor 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_2O_3 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," 17th 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_2 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 ۵۸-۴۶، زمستان ۸۵ و بهار ۸۶
21. Kim, S. Park, S. and Jeong, Y. "Homogeneous Precipitation of TiO_2 Ultrafine Powders From Aqueous $TiOCl_2$ Solution," *J. Am.Ceram.Soc,* Vol. 82, pp. 927–32, 1999
22. Mahata, S. and Kundu, D. "Hydrothermal Synthesis of Aqueous Nano-TiO_2 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_2 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_2 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 $TiOSO_4$," *Mater.Lett* 61, pp. 1183-1186, 2007
29. Brady, G.S.,"*Materials Handbook*," New York: McGraw-Hill, 1971

[DOR: 20.1001.1.2251600.1392.32.1.2.1]