



سنتز آلیاژ تیتانیوم (Ti-6Al-4V) به روش آلیاژسازی مکانیکی و بررسی رفتار مکانیکی و زیست فعالی نانو کامپوزیت (Ti-6Al-4V/HA-Clay)

محمدعلی مطلبی^۱، ابراهیم کرمان^{۲*}، مجید کریمیان^۳

* نویسنده مسئول: mohamad.motalebi@iau khsh.ac.ir

چکیده

ایمپلنت‌های تیتانیومی به علت سبکی و مقاومت در مقابل خوردگی در محیط‌های بیولوژیکی و همچنین دانسیته نزدیک به استخوان بدن، کاربردهای پزشکی خاصی دارند. یکی از آلیاژهای تیتانیوم در این زمینه Ti-6Al-4V است، که روش آلیاژسازی مکانیکی به علت نقطه ذوب و شرایط سخت ریخته‌گری این آلیاژها روش تولید متداول تری است. هیدروکسی آپاتیت به دلیل زیست سازگاری و زیست فعالی بالا، ترکیبی مشابه با ترکیب استخوان در ترمیم استخوان بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین کلی (خاک رس) به علت حضور یون Si که می‌تواند به عنوان جواهرزنی در آپاتیت سازی (استخوان‌سازی) عمل کند مورد توجه است. هدف از این پژوهش بررسی زمان و شرایط آسیاکاری جهت آلیاژسازی؛ همچنین بررسی اثرات زمان، دما و شرایط زیترینگ در مرحله متالورژی پودر (PM) بوده است که تأثیر آن‌ها بر روی خواص مکانیکی و رفتار زیست فعالی بررسی می‌گردد. در این پژوهش، ابتدا از استخوان گاو، هیدروکسی آپاتیت طبیعی به دست آمده، سپس با استفاده از نانو پودر کلی و روش آسیاکاری پر انرژی به نانو کامپوزیت کلی-هیدروکسی تبدیل گردید. در نهایت نمونه‌های بالک آلیاژ تیتانیوم محتوی ۰٪، ۱۰٪، ۲۰٪ و ۳۰٪ درصد وزنی مخلوط سرامیکی هیدروکسی آپاتیت-کلی تهیه گردید. جهت بررسی خواص مکانیکی، آزمون اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد و همچنین ارزیابی زیست فعالی، آزمون زیست فعالی بر روی نمونه‌های مترکم شده انجام گرفت. بررسی نتایج نشان می‌دهد که بهترین خواص مکانیکی و رفتار زیست فعالی در نمونه کامپوزیتی تیتانیومی محتوی ۲۰٪ وزنی مخلوط نانو کامپوزیت سرامیکی مشاهده گردید؛ بنابراین این نانو کامپوزیت تیتانیومی می‌تواند به عنوان یک کاندیدای مناسب جهت مقاصد مهندسی پزشکی معرفی گردد.

واژه‌های کلیدی

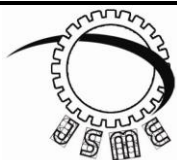
نانو کامپوزیت، پودر کلی، هیدروکسی آپاتیت، تیتانیوم، آلیاژسازی مکانیکی

تاریخ ارسال	۹۴/۱۲/۱۵
تاریخ بازنگری	۹۵/۰۲/۱۰
تاریخ پذیرش	۹۵/۰۲/۲۷

۱- کارشناس ارشد مهندسی مکانیک، دانشکده مهندس مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد خمینی شهر

۲- مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مکانیک، واحد خمینی شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران.



Journal of
Solid Mechanics
in Engineering

Journal of Solid Mechanics in Engineering

<http://jsme.iaukhsh.ac.ir>



Ti-6Al-4V Synthesized by Mechanical Alloy Method and Mechanical and Bioactivity Properties of Ti-6Al-4V/HA-Clay Nano composite

M.A. Motalebi¹, E. Karamian^{2,*}, M. Karimian³

* Corresponding Author: mohamad.motalebi@iaukhsh.ac.ir

Abstract:

Nowadays, Titanium-based alloys are among the most attractive metallic materials for biomedical applications (as implants) due to their non-biodegradability, low density, good mechanical properties as well as their good biocompatibility. Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) has been widely used for biomedical applications due to its bioactive, biocompatible and osteoconductive properties. Firstly, Ti-6Al-4V alloy was synthesized by mechanical alloy method with high energy ball milling plantery, HEBM. And then in this work began with preparing hydroxyapatite, HA, from bovine bones and continued with composite in Nano clay powder. At the end a hydroxyapatite-clay (HA/Clay) Nano composite ceramic, 80 wt.% of HA and 20 wt.% nano clay powder, was synthesized through a mechanical method, HEBM. The ability of apatite formation on the produced nanocomposite samples, as a yardstick for evaluation of the bioactivity, was estimated by using simulated body fluid. According to the results obtained mechanical and density values and bioactivity behavior, the sample containing 20 wt. % HA/Clay indicated the optimal properties in mechanical and bioactivity behavior. In fact, this Nano composite sample, Ti-6Al-4V/20 HA-clay, is good candidate for medical purposes, bone tissue applications.

Key words:

Hydroxyapatite,
Mechanical alloying,
Nano powder,
Clay,
Ti alloy.

۱- مقدمه

مواد کامپوزیتی به منظور کاربردهای کلینیکی به دلیل مزایا و خواص مطلوب هر یک از اجزاء سازنده کامپوزیت به کار می‌رود در صورتی که استفاده از هر یک از اجزاء به تنهایی غیر مطلوب یا زیان آور می‌باشد [۱].

کامپوزیت زمینه‌سرامیکی MMCs ترکیب خواص فلزی (نرمی و تانفس) و خواص سرامیکی (استحکام و مدول بالا) را دارا می‌باشد که منجر به استحکام بالاتر نسبت به برش و فشار و قابلیت عملکرد در دمای بالا می‌گردد [۲]. یکی از راه‌های ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی فرآیند آسیاکاری مکانیکی می‌باشد. در فرآیند آسیاکاری با انرژی زیاد، آلیاژسازی در اثر تکرار شکستن و جوش خوردن اجزاء ذره‌ای اتفاق می‌افتد. با این فرآیند می‌توان ساختارهایی با ناپایداری زیاد مانند آلیاژهای آمورف و ساختارهای نانو کامپوزیتی با انعطاف پذیری بالا تهیه نمود [۳]. مواد تقویت کننده مورد استفاده در کامپوزیت‌های مورد استفاده به عنوان بیو مواد، رشته‌های کربنی، رشته‌های پلیمری، سرامیک‌ها و شیشه‌ها هستند. بسته به کاربرد تقویت کننده می‌تواند خنثی یا قابل جذب باشد [۴]. هیدروکسی آپاتیت یکی از المان‌های اصلی غیر ارگانیک استخوان بوده و در کاربردهای ارتوپدیک و دندان پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵]. نانو هیدروکسی آپاتیت به طور وسیع در پزشکی به منظور بازسازی کننده استخوان به دلیل خواص زیست فعالی و زیست سازگاری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. تیتانیوم یکی از فلزات زیست سازگار می‌باشد که اغلب با HA جهت افزایش خواص مکانیکی ترکیب می‌گردد [۷، ۸]. به علاوه خواص مکانیکی Ti و آلیاژهای آن از بیوسرامیک‌ها (نظیر HA) و سرامیک‌ها و شیشه‌های دیگر بالاتر است. به منظور بهبود عملکرد بیو مواد جهت استفاده در استخوان و دندان، کامپوزیت HA و Ti از میان بیو مواد گوناگون انتخاب گردیده است [۹].

هنگامی که ایمپلنت در بدن کار گذاشته می‌شود، واکنش‌ها و رویدادهای متوالی منجر به پاسخ خارجی بدن و تشکیل نسوج رشته‌ای کپسول مانند در اطراف ایمپلنت می‌-

گردد [۱۰]. ایمپلنت فلزی ممکن است از دست رفته و یا حتی از نسوج محاط کننده جدا گردد [۱۱-۱۳]. فاکتور اصلی بر این واکنش سطح بیو مواد است، ترکیب شیمیایی سطح و توپوگرافی نقش مهمی در این راستا دارند و این دو عامل تنظیم کننده شدت واکنش‌هایی که در فصل مشترک صورت می‌گیرد می‌باشند. سازگاری نسوج نیز از موارد مهم در دست یافتن به موفقیت در عمل جراحی می‌باشد [۱۰].

آلیاژهای تیتانیم به دلیل غیر سمی و شرایط پذیر بودن کاربرد پزشکی گسترده ای دارند و در درون بدن انسان مورد استفاده قرار می‌گیرد. قطعات تیتانیومی از جمله ایمپلنت‌های تیتانیومی به علت سبکی و مقاومت در مقابل خوردگی در محیط‌های بیولوژیکی و همچنین دانسیته نزدیک به استخوان بدن، کاربردهای پزشکی خاصی دارند. یکی از پرکاربردترین آلیاژهای تیتانیم در این زمینه Ti-6Al-4V است. یکی از روش‌های تهیه آلیاژ، روش آلیاژسازی مکانیکی است که به علت نقطه ذوب و شرایط سخت ریخته‌گری این آلیاژ روش تولید متداول‌تری است. روش متالورژی پودر یکی از روش‌های مطلوب در جهت تولید قطعات ایمپلنت بوده که از مجهولات این روش، زمان، پارامترهای آسیاکاری؛ همچنین زمان و دمای زینترینگ در مرحله متالورژی پودر (PM) است.

هدف اصلی کار حاضر ارزیابی زیست فعالی و خواص مکانیکی ساخت و مشخصه یابی قطعات نانویو کامپوزیت Ti-6Al-4V/clay به روش آلیاژسازی مکانیکی و متالورژی پودر برای کاربردهای مهندسی پزشکی است. به علاوه بررسی زمان و شرایط آسیاکاری جهت آلیاژسازی؛ همچنین بررسی اثرات زمان، دما و شرایط زینترینگ در مرحله متالورژی پودر (PM) بوده است که تأثیر آن‌ها بر روی خواص مکانیکی و رفتار زیستی بررسی می‌گردد. یکی دیگر از مباحث مطرح در این تحقیق آزمون اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد بر روی نمونه‌های متراکم شده است.

۲- انرژی مکانیکی انتقالی

شکل ۱ شماتیک یک دستگاه آسیا گلوله ای سیاره ای پرانرژی را نشان می دهد. همانطوریکه ملاحظه می گردد، W_v و W_p به ترتیب سرعت چرخش صفحه چرخان دستگاه و ظرف چرخان و R_v و R_p به ترتیب شعاع صفحه و ظرف چرخان می باشد. بقیه مشخصات فنی دستگاه و ظرف در شکل آورده شده است. بر اساس قوانین و روابط حاکم در فیزیک مکانیک می توان سرعت برخورد گلوله ها را قبل و بعد از قبل و بعد از برخورد به دیواره بدست آورد که در روابط ذیل آورده شده است.

$$V_b = \left[\frac{(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - d_b / 2)^2}{2W_p W_v R_p (R_v - d_b / 2)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

در جاییکه d_b قطر متوسط گلوله (ساجمه ها) است. سرعت گلوله ها بعد از برخورد به دیواره ظرف چرخان از رابطه ذیل بدست خواهد آمد.

$$V_s = \left[\frac{(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - d_b / 2)^2}{2W_p W_v R_p (R_v - d_b / 2)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

بر اساس قوانین فیزیک مکانیک روابط انرژی جنبشی گلوله ها قبل و بعد از برخورد بصورت ذیل خواهد بود.

$$E = 1/2 m_b V_s^2 \quad (3)$$

$$E = 1/2 m_b V_b^2$$

بنابراین اختلاف انرژی قبل و بعد از برخورد با دیواره می تواند مقدار انرژی باشد که به ذرات مواد موجود در ظرف چرخان، منتقل می شود که به آن انرژی مکانیکی انتقالی نیز می گویند و از رابطه زیر به دست می آید.

$$\Delta E = E_b - E_s = -m_b \left[\frac{W_v^2 (R_v - d_b / 2)^2}{W_p + W_p W_v R_p} \right] (R_v - d_b / 2) \quad (4)$$

مدل های مختلفی جهت محاسبه انرژی مکانیکی انتقالی به مواد که متجر به سنتر و تهیه پودر مواد نانو ساختار می گردد توسط افراد متعددی ارائه شده است که یکی از این مدل ها،

مدل آقای یورگیو می باشد. براساس این مدل، مقدار انرژی انتقالی به گرم پودر مواد بصورت ذیل است.

$$E_{t/g} = (N_b f_b K_{\phi_b m_b}) \left[\frac{W_v^2 (R_v - d_b / 2)^2}{W_p + W_p W_v R_p} \right] (R_v - d_b / 2) t / m_{ch} = A (j / g) \quad (5)$$

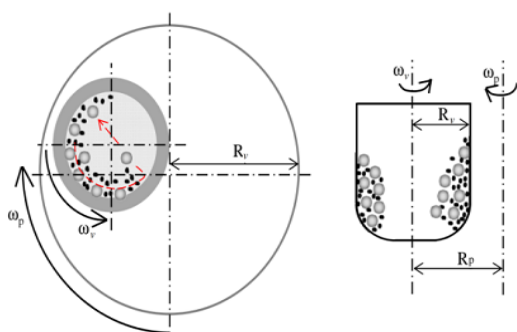
که مقدار ثابت K_a به علت فرض برخورد الاستیک ۱ در نظر گرفته می شود. m_{ch} وزن پودر مواد و t زمان سنتر (آسیکاری) است. همچنین ϕ_b پارامتری که میزان یا درجه پرشدن ظرف چرخان را نشان می دهد و f_b فرکانس برخورد گلوله ها به دیواره ظرف را نشان خواهد داد. مقادیر این پارامترها بر اساس روابط ذیل بدست خواهد آمد.

$$\phi_b = 1 - \left(\frac{d_b^3 N_b}{\pi R_v^2 H_v} \right)^{\epsilon} \quad (6)$$

$$f_b = \frac{K(W_p - W_v)}{2\pi} \quad (7)$$

$$m_b = \frac{\pi \rho_b R_v^2}{6} \quad (8)$$

که ρ_b و H_v وزن مخصوص گلوله ها و ارتفاع ظرف چرخان می باشد و از طرفی K ثابت تجربی است که معمولا ۱ در نظر گرفته می شود و ϵ را ضریب توزیع گلوله ها گویند که وابسته به قطر گلوله ها است [۱۴].



شکل (۱) شماتیک دستگاه و ظرف آسیا سیاره ای پرانرژی [۱۴].

به همین منظور پودر کلسیت و پودر پنتا-اکسید فسفر جهت فرایند فعال سازی مکانیکی درون آسیاب گلوله ای سیاره

پودر آلیاژ تیتانیوم به نسبت‌های ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد در آسیاب سیاره ای با نسبت گلوله به پودر ۲۰ و گلوله های آلومینیایی با سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شد و جهت زینترینگ آماده گردید. مخلوط پودر تیتانیوم/کلی شامل ۸۰٪ وزنی پودر هیدروکسی آپاتیت و ۲۰٪ وزنی کلی می باشد.

مورفولوژی و میزان آپاتیت بر سطح ذرات پودری تیتانیوم، قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول شبیه‌سازی شده بدن (SBF) ، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی شد. رسوب آپاتیت در نتیجه انجام فرایند انحلال و رسوب در محلول شبیه‌سازی شده بدن انسان (SBF)، بر سطح ذرات پودری تشکیل می شود. بررسی مواد پودری و نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL 30) انجام شد. با استفاده از این روش ، مورفولوژی و اندازه ذرات مواد پودری و نمونه ها از لحاظ وجود یا عدم وجود ترک و نیز ضخامت پوشش و یکنواختی آن، مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول (۲) دستورالعمل تهیه محلول شبیه سازی شده بدن [۱۵]

Order	Reagent	Amount	Purity (%)	Formula Weight
۱	NaCl	۸/۰۳۵ g	۹۹/۵	۵۸/۴۴۳۰
۲	NaHCO ₃	۰/۳۵۵ g	۹۹/۵	۸۴/۰۰۶۸
۳	KCl	۰/۲۲۵ g	۹۹/۵	۷۴/۵۵۱۵
۴	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	۰/۲۳۱ g	۹۹	۲۲۵/۲۲۲۰
۵	MgCl ₂ ·6H ₂ O	۰/۳۱۱ g	۹۸	۲۰۳/۳۰۳۴
۶	TOM-HCl	۹۳ ml		
۷	CaCl ₂	۰/۲۹۲ g	۹۵	۱۱۰/۹۸۴۸
۸	Na ₂ SO ₄	۰/۰۷۲ g	۹۹	۱۴۲/۰۴۲۸
۹	Tris	۶/۱۱۸ g	۹۹	۱۲۱/۱۳۵۶
۱۰	1.0m-HCl	۰/۵ ml		

قبل از بررسی نمونه ها توسط این آزمون، پوشش بسیار نازکی از طلا با استفاده از سیستم رسوب فیزیکی بخار بر روی

ای قرار گرفت. بعد از فعال سازی مکانیکی مخلوط پودر تحت عملیات حرارتی در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت قرار می گیرد.

۳- مواد و روش انجام آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش پودر میکرونیزه تیتانیوم، وانادیم، آلومینیوم و کلی می باشد که مشخصات آن در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱) مشخصات مواد اولیه مصرفی

اندازه ذرات میکرون	خلوص	سازنده	مواد
۵۰	۹۹/۵	Merck	Ti
۷۰	۹۹/۷	Merck	V
۶۵	۹۹/۶	Merck	AL
۳۰	۹۹/۱	Merck	Clay

مشخصه یابی فازی مواد پودری و نمونه ها توسط آزمون پراش پرتوی ایکس (مشخصات دستگاه موجود در دانشگاه آزاد اسلامی نجف آباد: Philips X 133) با تیوب مسی با طول موج اشعه ایکس ۱/۵۴۰۶ انگسترم در بازه زاویه تفرق ۲۰ تا ۸۰ درجه و گام ۰/۰۲ درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه انجام شد. پس از الگوی پراش پرتو ایکس، فازیابی از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک های پراش با اطلاعات موجود در کارت های استاندارد توسط نرم افزار X'Pert صورت گرفت.

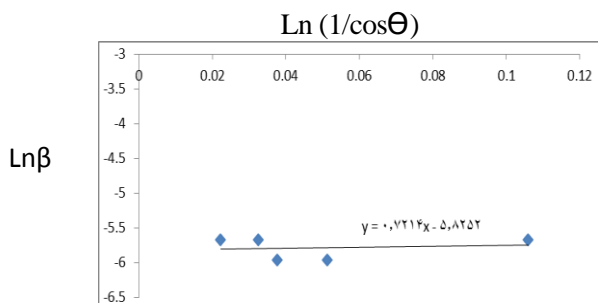
در روش آلیاژسازی مکانیکی عناصر وانادیم V و آلومینیوم AL در فلز تیتانیوم Ti وارد گردید و آلیاژ Ti-6AL-4V تهیه شد. در این فرایند ۵ گرم پودر محتوی ۹۰ درصد وزنی تیتانیوم ، ۶ درصد وزنی آلومینیوم و ۴ درصد وزنی وانادیوم وارد کاب (محفظه) آسیا گشت و با نسبت گلوله به پودر ۱۰۰/۵ گرم و سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه در مدت زمان های ۲،۴،۶ ساعت به آسیا کاری توسط آسیا پرنرژی گلوله ای سیاره ای پرداخته شد. در مرحله کامپوزیت سازی، نمونه پودری آماده سازی شده از آلیاژ تیتانیوم را به مدت ۶ ساعت توسط دستگاه بال میل مکانیکی با دور ۶۰۰rpm کامپوزیت شد و سپس مخلوط پودر سرامیکی کلی را با

نمودار $\ln B$ بر حسب $\ln (1/\cos \theta)$ با استفاده از اطلاعات پیک‌های پراش پرتو ایکس XRD، می‌توان متوسط اندازه کریستال‌ها را با دقت بالاتر از روش میانگین‌گیری روش شرر بدست آورد. با توجه به معادله نمودار شکل (۲) عرض از مبدا $(-۵/۶۲۵۲)$ می‌باشد. که برابر با $\lambda \ln (K/L)$ است. با توجه به اینکه مقادیر طول موج $۱/۵۴$ آنگسترم و K فاکتور شکل $۰/۸۹$ می‌باشد، لذا مقدار اندازه کریستال (L) برابر ۳۷ نانومتر بدست می‌آید. محاسبات مربوط در زیر آورده شده است.

$$\ln B = \ln(k\lambda / l) + \ln (1/\ln t) \times \dots \quad (10)$$

$$-5.6252 = \ln(0.8 * 1.54 \text{ \AA}) / L$$

$$L = 370 \text{ \AA} = 37 \text{ nm}$$



شکل (۲) نمودار $\ln \beta$ بر حسب $\ln(1/\cos \theta)$ بر اساس داده‌های XRD پودر کلی (خاک رس)

بنابراین اندازه کریستالها در ترکیب کلی حدود ۳۷ نانومتر است که این موضوع بیانگر ساختار نانو کریستال این ترکیب است.

۴-۳- بررسی مواد مورد استفاده

نتایج پراش پرتو ایکس پودر سرامیکی کلی^۱ در شکل (۳) آورده شده است. بررسی نتایج پراش پرتو ایکس پودر میکرونیزه کلی نشان می‌دهد که این ماده دارای فازهای سیلیکاتی $\{NaO_3 Fe_2 Si_4 O_{10} (OH)_2 H_2O\}$ و $\{NaO_3 (AL, Mg)_2 Si_4 O_{10} (OH)_2\}$ است. همچنین بررسی مورفولوژی ذرات پودر کلی توسط تصویر میکروسکوپ

آن‌ها اعمال شد. علاوه بر این، شناسایی عناصر و توزیع آن‌ها در پودرها و پوشش‌های حاصل با استفاده از طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی موجود در شهرک علمی تحقیقاتی اصفهان انجام شد. دستورالعمل تهیه محلول شبیه سازی شده بدن در جدول ۲ آورده شده است.

۴- نتایج

۴-۱- روش اصلاح شده شرر برای محاسبه اندازه بلورک

استفاده از عرض پیک موجود در الگوی پراش پرتو ایکس در نصف ارتفاع، یکی از روش‌های تعیین اندازه دانه می‌باشد، که به روش شرر موسوم است [۱۶]. شرر سهم کرنش شبکه را در پهن شدن پیک را در نظر نگرفت و تمام پهن شدگی ذاتی را مربوط به ریز شدن دانه‌ها فرض کرد و رابطه (۹) را پیشنهاد داد.

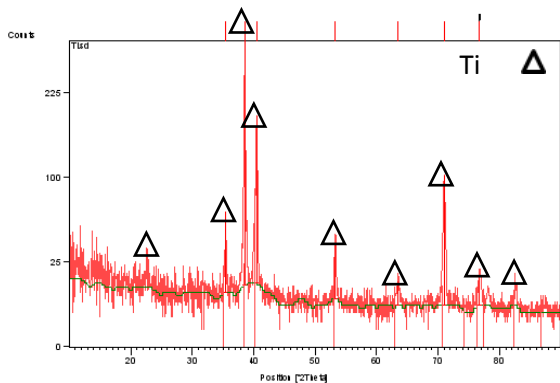
$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (9)$$

که در آن t اندازه دانه‌ها یا کریستال‌ها، λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر $۱/۵۴۰۶ \text{ \AA}$)، β عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. به منظور بالا بردن دقت و حذف خطا در اندازه‌گیری پهنای پیک در نصف ارتفاع از نرم افزار Sigmas Plot که یک نرم افزار رسم نمودار پراکنش و برازش منحنی است، استفاده شد. برای محاسبه اندازه کریستالیت‌ها از پیک تفرق موجود در زاویه $2\theta = 26.04^\circ$ که نسبت به پیک‌های مجاور خود قابل تفکیک و از شدت بالایی برخوردار است، استفاده شد. این پیک که مشخص کننده دسته صفحات (۰۰۲) می‌باشد؛ بیانگر رشد کریستال در امتداد محور c ساختار بلورین هیدروکسی آپاتیت است [۱۷].

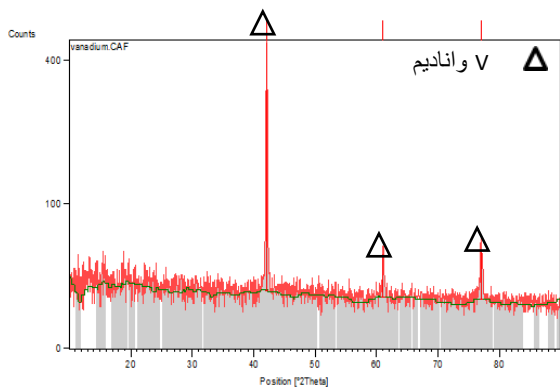
۴-۲- اندازه‌گیری کریستالها با روش اصلاح شده

جهت اندازه‌گیری متوسط قطر کریستال‌ها (دانه‌ها) از روش اصلاح شده شرر استفاده گردید. در این روش با رسم

^۱ Clay

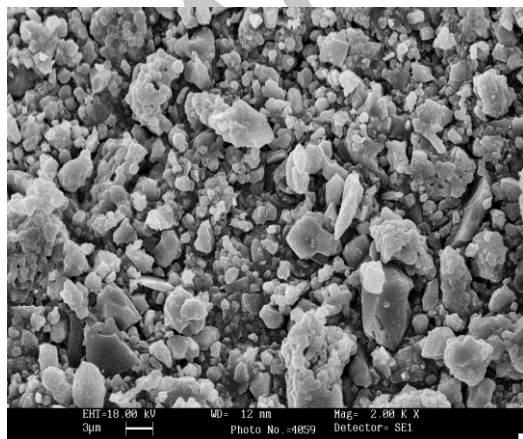


شکل (۶) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر تیتانیوم



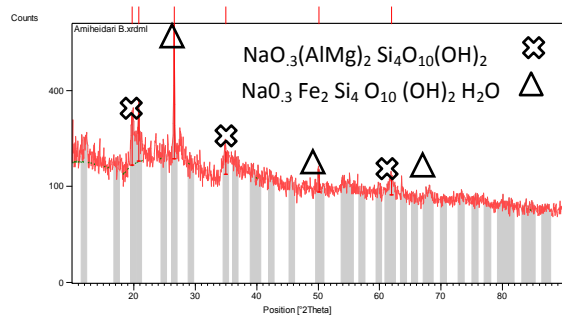
شکل (۷) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر وانادیم

همانطوریکه ملاحظه می‌گردد در شکل (۸) موفولورژی ذرات فلزی و سرامیکی شامل ذرات شامل کرومی و غیر کرومی می‌باشد. با توجه به اینکه عمده ذرات پودر سرامیکی (کلی) کرومی بودند؛ بنابراین در شکل (۸) که مخلوط پودر فلزی و سرامیکی می‌باشد، حضور ذرات غیر کرومی عمدتاً مرتبط با ذرات فلزی (تیتانیوم، وانادیم و آلومینیم) است.

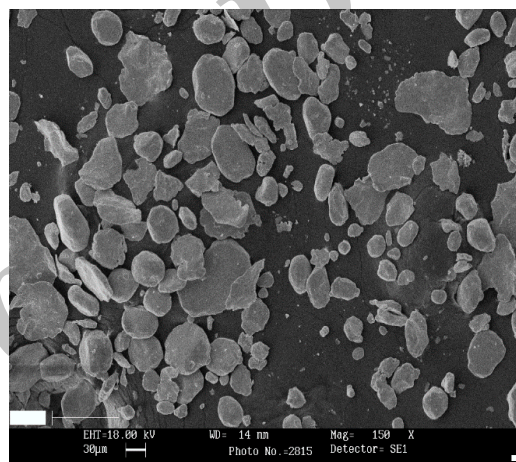


شکل (۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مخلوط مواد اولیه (پودرهای فلزی و کلی)

الکترونی SEM، بیانگر کروی بودن ذرات و میکرونیزه بودن آنها (اندازه و جهت ذرات زیر ۳۰ میکرون) است. آنالیز فازی پودر کلی در شکل (۴) آورده شده است.



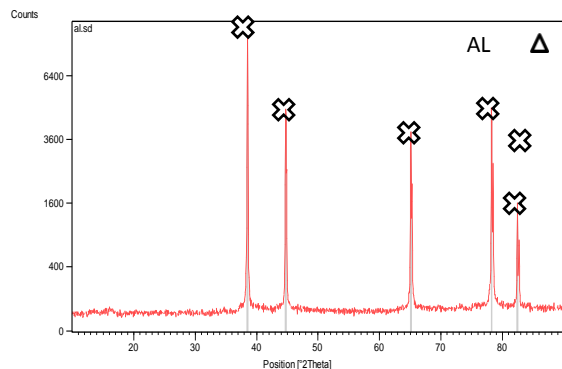
شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس کلی (خاک رس)



شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کلی (Clay)

۴-۴-۴- مشخصه یابی پودر فلزات

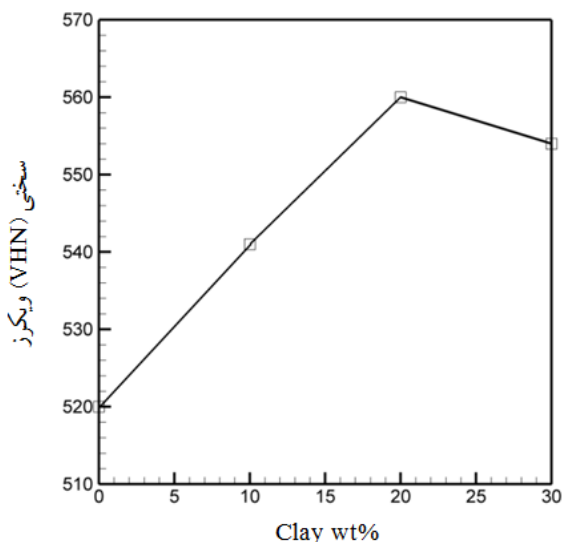
در تصویر شکل (۵)، شکل (۶) و شکل (۷) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودری از آلومینیوم، تیتانیوم و وانادیوم به منظور فازیابی و شدت پودر نمایش داده شده است که پیک های بدست آمده نشانگر فلز مورد نظر هستند.



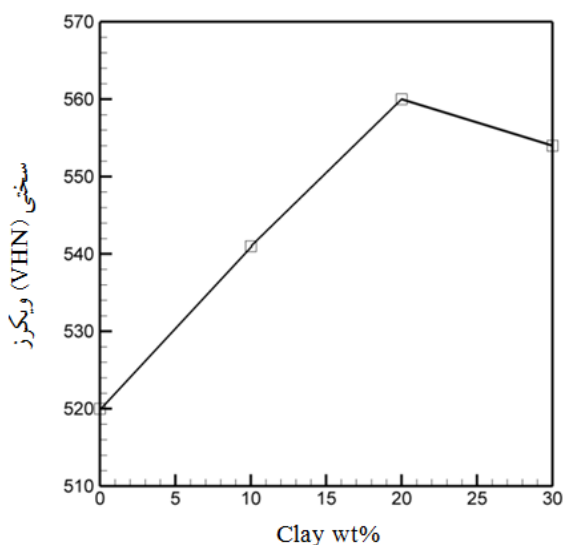
شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر آلومینیوم

۴-۵- نتایج استحکام فشاری سرد (CCS)

شکل (۹) نتایج استحکام فشاری سرد نمونه های فلزی و کامپوزیتی را نشان می دهد. همانطوریکه ملاحظه می گردد هرچه درصد سرامیک دو لایه کامپوزیتی در نمونه های کامپوزیتی افزایش می یابد، استحکام مکانیکی افزایش و بهبود می یابد. با توجه به بالا بودن خواص فشاری مواد و ترکیبات سرامیکی و بالا بودن دمای زینترینگ ($1300^{\circ}C$) جوش و اتصالات بین ذرات سرامیکی و فلزی به خوبی برقرار شده و این موضوع منجر به تقویت خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه فلزی تیتانیم، با ازدیاد مخلوط سرامیکی کلی گردیده است. البته علت کاهش استحکام مکانیکی در نمونه محتوی ۳۰٪ وزنی مخلوط سرامیکی کلی، می تواند به خاطر بالا بودن فاز سیلیکاتی که منجر به ایجاد مناطق شیشه ای و نهایتاً افت خواص مکانیکی باشد. فاز سیلیکاتی به علت حضور ترکیب کلی بالا در نمونه پیش از حد تشکیل شده و منجر به افت خواص مکانیکی و تردی و شکنندگی نمونه گردیده است.



شکل (۱۰). نمودار تغییرات سختی بر حسب میزان خاک رس (کلی).

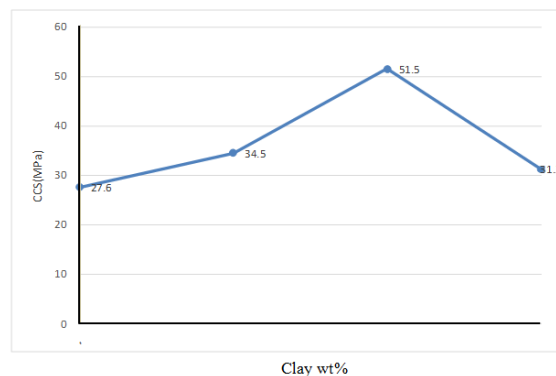


شکل (۱۱) میکروسختی (ریزسختی) نمونه های کامپوزیتی تیتانیوم

افزایش میکروسختی در نمونه های کامپوزیتی (به میزان ۱۰٪) بخاطر ازدیاد فاز سرامیکی است که نسبت به فلز دارای سختی بالاتری می باشد.

۴-۷- ارزیابی زیست فعالی

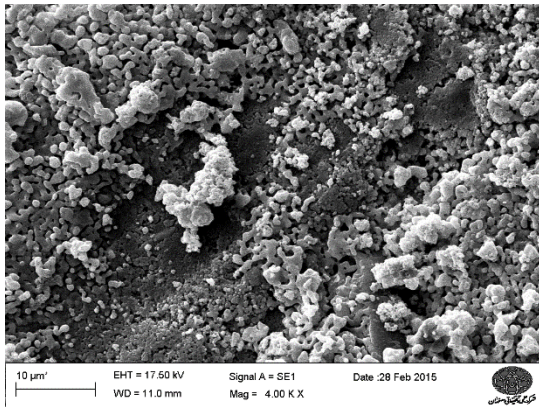
pH نمونه ها در روزهای اول، سوم، هفتم، چهاردهم، بیست و یکم و بیست و هشتم در جدول (۳) نمایش داده شده است. در شکل ۱۲ تغییرات pH محلول SBF با توجه به روزها ترسیم شده است.



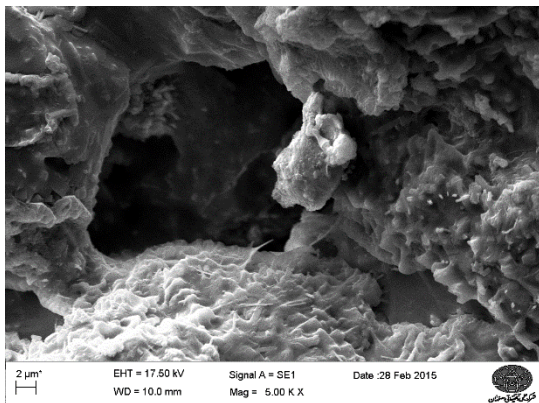
شکل (۹) استحکام فشاری سرد نمونه های لایه کامپوزیتی محتوی درصد های مختلف کلی

۴-۶- نتایج میکروسختی

مقایسه نسبت سختی نمونه ها بر حسب ویکرز (VHN) در شکل ۱۰ آمده است که نشان دهنده سختی قابل قبول در کامپوزیتی با درصد های مختلف تیتانیوم می باشد. همچنین ارقام به صورت نمودار در شکل ۱۱ آورده شده است.



شکل (۱۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه تیتانیومی بعد از ۲۸ روز غوطه وری در محلول SBF در بزرگنمایی ۲۰۰۰



شکل (۱۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه تیتانیومی بعد از ۲۸ روز غوطه وری در محلول SBF در بزرگنمایی ۶۰۰۰

بعد از قراردادن نمونه‌های فلزی و کامپوزیتی در محلول SBF به مدت ۲۸ روز، غلظت یون کلسیم موجود در محلول SBF توسط روش زوج پلاسمایی القایی (ICP) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در جدول (۴) آورده شده است. غلظت کلسیم محلول SBF محتوی نمونه‌ها بعد از ۲۸ روز، کاهش میزان کلسیم را از ۱۰۰ ppm در روز اول به حدود ۵۲ ppm-۳۲ در محلول محتوی نمونه‌های کامپوزیتی نشان می‌دهد. این موضوع بیانگر خارج شدن کلسیم از محلول SBF و رسوب آن بر روی سطح نمونه‌ها جهت تشکیل ذرات و رسوبات آپاتیتی می‌باشد.

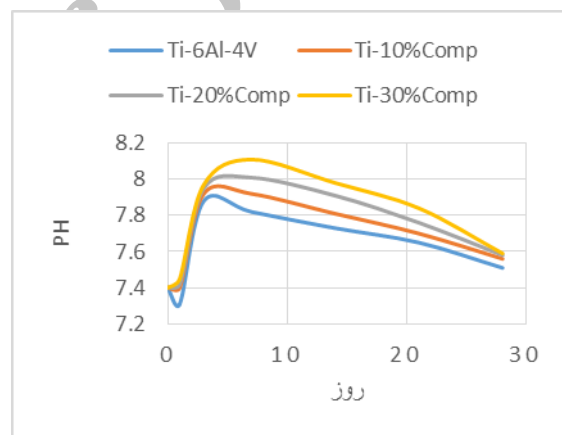
جدول (۴) نتایج غلظت یون کلسیم در محلول SBF در روز ۲۸

نمونه	[Ca ²⁺] _{ppm}
نمونه تیتانیومی	۸۴/۴
نمونه کامپوزیتی ۱۰٪	۵۱/۲
نمونه کامپوزیتی ۲۰٪	۳۲/۶
نمونه کامپوزیتی ۳۰٪	۱۲/۴

جدول (۳) مقادیر pH محلول محتوی نمونه در بازه زمانی ۲۸ روزه

Code	M ₀	pH ₀	pH ₁	pH ₃
Ti-6Al-4V	۲,۳۸	۷,۴	۷,۳۱	۷,۸۸
Ti-10% Comp	۲,۰۸	۷,۴	۷,۴۰	۷,۹۲
Ti-20% Comp	۱,۸۵	۷,۴	۷,۴۲	۷,۹۵
Ti-30% Comp	۱,۷۴	۴,۴	۷,۴۵	۷,۹۹

Code	pH ₇	pH ₁₄	pH ₂₁	pH ₂₈
Ti-6Al-4V	۷,۸۲	۷,۷۳	۷,۶۵	۷,۵۱
Ti-10% Comp	۷,۹۲	۷,۸۱	۷,۷۰	۷,۵۶
Ti-20% Comp	۸,۰۱	۷,۹۱	۷,۷۶	۷,۵۸
Ti-30% Comp	۸,۱۱	۷,۹۸	۷,۸۴	۷,۵۹



شکل (۱۲) نمودار تغییرات pH محلول محتوی نمونه بر حسب روز

همانطوریکه از نمودار pH شکل ۱۲ ملاحظه می‌گردد، بعد از ۲۸ روز مقادیر pH از روزهای اولیه کمتر شده است که می‌تواند بخاطر خارج شدن کلسیم محلول SBF جهت تشکیل آپاتیت $[C_{10}(CPO_4)_6 OH_2]$ بر روی سطح نمونه‌ها باشد؛ به بیان دیگر تا دو هفته اول pH رو به افزایش بوده و بعد از دو هفته تا روز بیست و هشتم pH شروع به کاهش می‌کند که نشان دهنده کاهش آپاتیت سازی نمونه‌ها است.

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه تیتانیومی بعد از غوطه وری ۲۸ روز در محلول SBF در بزرگنمایی ۲۰۰۰ در شکل (۱۳) و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه تیتانیومی بعد از ۲۸ روز غوطه وری در محلول SBF در بزرگنمایی ۶۰۰۰ در شکل (۱۴) آورده شده است.

۲- اندازه کریستالهای فاز کلی، در پودر کلی حدود ۳۷ نانومتر می باشد. در واقع پودر کلی از نوع نانو کریستال یا نانو ساختار می باشد.

۳- حضور مخلوط سرامیکی در نمونه های کامپوزیتی منجر به بهبود رفتار زیست فعالی گردیده است

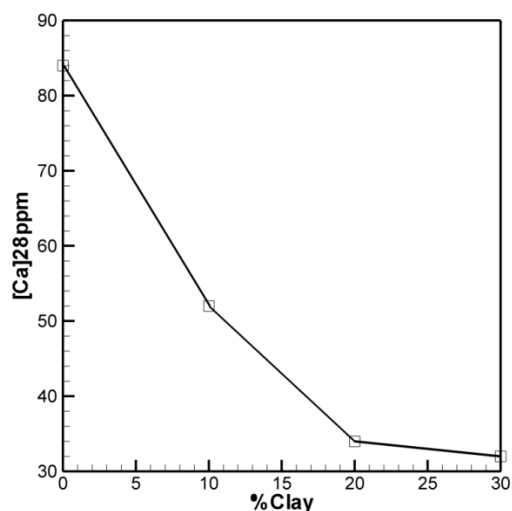
۴- با توجه به کاهش pH در هفته چهارم، فرآیند آپاتیت سازی بعد از هفته سوم انجام می گردد

۵- افزایش میکرو سختی در نمونه های کامپوزیتی (به میزان حدود ۲۰٪) بخاطر ازدیاد فاز سرامیکی بر اثر کامپوزیت نمودن سرامیک و فلز به صورت پودری بعد از زینتر نمودن که نسبت به فلز دارای سختی بالاتر می باشد، است.

مراجع

- [۱] Carole C, P., *Physical Science And Technology Biotechnology*, 2002.
- [۲] Ning, C., and Zhou, Y., "Correlations between the in vitro and in vivo bioactivity of the Ti/HA composites fabricated by a powder metallurgy method", *Acta biomaterialia*, vol. 4, no. 6, pp. 1944-1952, 2008.
- [۳] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., and Braun, P. V., *Nanocomposite science and technology*: John Wiley & Sons, 2006.
- [۴] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., and Lemons, J. E., *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*: Academic press, 2004.
- [۵] Fujii, E., Ohkubo, M., Tsuru, K., Hayakawa, S., Osaka, A., Kawabata, K., Bonhomme, C., and Babonneau, F., "Selective protein adsorption property and characterization of nano-crystalline zinc-containing hydroxyapatite", *Acta Biomaterialia*, vol. 2, no. 1, pp. 69-74, 2006.
- [۶] Pan, Y., and Xiong, D., "Friction properties of nano-hydroxyapatite reinforced poly (vinyl alcohol) gel composites as an articular cartilage", *Wear*, vol. 266, no. 7, pp. 699-703, 2009.
- [۷] Göller, G., Oktar, F. N., Toykan, D., and Kayali, E., "The improvement of titanium reinforced hydroxyapatite for biomedical applications." pp. 619-622.

با توجه به اینکه غلظت یون کلسیم در محلول SBF مقدار ۱۰۰ PPM است، لذا همانطوری که در جدول بالا ملاحظه می گردد غلظت این عنصر در محلول SBF محتوی نمونه تیتانیومی ۸۴ PPM است ولی در محلول محتوی نمونه کامپوزیتی محتوی ۱۰٪ وزنی مخلوط کلی مقدار یون کلسیم حدود ۵۲ PPM است که نشانگر مصرف یون Ca^{+2} در محلول و به عبارت دیگر آپاتیت سازی بر روی سطح نمونه می باشد در صورتیکه در نمونه کامپوزیتی ۲۰٪ وزنی مقدار یون کلسیم در محلول SBF کمتر (حدود ۳۲ PPM) است که این موضوع بیانگر آپاتیت سازی بیشتر می باشد (با توجه به اینکه نسبت Ca/P در هر دو نمونه تقریباً برابر حدود ۲/۸۵ می باشد). شکل (۱۵) تغییرات کلی یون کلسیم محلول SBF بعد از ۲۸ روز غوطه وری نمونه ها را نشان می دهد.



شکل (۱۵) تغییرات کلی یون کلسیم محلول SBF بعد از ۲۸ روز غوطه وری نمونه ها

۴- نتیجه گیری

با توجه به مواردی که مورد بحث و بررسی قرار گرفت، به طور کلی می توان نتایج ذیل را به دست آورد

۱- بالاترین خواص مکانیکی (استحکام فشاری سرد) به میزان ۵۱/۵ Mpa در نمونه کامپوزیتی محتوی ۲۰٪ مخلوط سرامیکی کلی-فلزی بدست آمده که حدود ۲ برابر نمونه تیتانیومی می باشد.

- [۸] Salman, S., Gunduz, O., Yilmaz, S., Öveçoğlu, M., Snyder, R. L., Agathopoulos, S., and Oktar, F., "Sintering effect on mechanical properties of composites of natural hydroxyapatites and titanium", *Ceramics International*, vol. 35, no. 7, pp. 2965-2971, 2009.
- [۹] Nakahira, A., and Eguchi, K., "Evaluation of microstructure and some properties of hydroxyapatite/Ti composites", *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 2, no. 3, pp. 108-112, 2001.
- [۱۰] Geetha, M., Singh, A., Asokamani, R., and Gogia, A., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review", *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 3, pp. 397-425, 2009.
- [۱۱] Black, J., and Hastings, G., *Handbook of biomaterial properties*: Springer Science & Business Media, 2013.
- [۱۲] Katz, J. L., "Anisotropy of Young's modulus of bone", 1980.
- [۱۳] Sumner, D., Turner, T., Igloria, R., Urban, R., and Galante, J., "Functional adaptation and ingrowth of bone vary as a function of hip implant stiffness", *Journal of biomechanics*, vol. 31, no. 10, pp. 909-917, 1998.
- [۱۴] A Novel Technology for Minimizing the Synthesis Time of Nanostructured Powders in Planetary Mills, Abdellahi, Majid; Bahmanpour, Maryam, *Materials Research*, vol.17, n.3, p.781-791, 2014.
- [۱۵] Livage, J., Henry, M., and Sanchez, C., "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", *Progress in solid state chemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 259-341, 1988.
- [۱۶] Monshi, A., Foroughi, M. R., and Monshi, M. R., "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 2, no. 03, pp. 154, 2012.
- [۱۷] Klein, L. C., *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*: William Andrew Publishing, 1988.

Archive of SID