

تأثیر زمان آسیاکاری مکانیکی بر سنتز نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به روش مکانوشیمیایی

صادق علی حسن زاده^۱ تقی اصفهانی^{۲*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۳/۰۵، ش.ص: ۱۰۰-۸۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۲/۰۲)

چکیده

نانوذرات هیدروکسی آپاتیت [HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای پیرانژی و با نسبت استوکیومتری Ca/P= ۱/۶۷ سنتز شدند. براساس شرایط و زمان آسیاکاری، سنتز به دو روش مکانوشیمیایی و درجا صورت گرفت. در هر دو روش از مخلوط پودر اولیه CaCO₃ و CaHPO₄. 2H₂O با نسبت مولی ۲:۳ استفاده گردید. پس از بهینه سازی پارامترهای نسبت گلوله به پودر (BPR)، سرعت دوران و اندازه گلوله‌ها؛ اثر زمان آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفت. در روش مکانوشیمیایی عملیات آسیاکاری در اتمسفر آرگون و به مدت ۵ ساعت با استفاده از یک ظرف فولادی صورت گرفت. با استفاده از نتایج آنالیز حرارتی (STA (TG/DTA)، عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳ ساعت و با سرعت گرم کردن ۱۰°C/min انتخاب گردید. در سنتز درجا، آسیاکاری تحت اتمسفر آرگون و به مدت ۱۵ ساعت صورت گرفت و نانو ذرات HAP بدون هیچ‌گونه عملیات حرارتی و به صورت درجا بدست آمدند. به منظور شناسایی تشکیل فاز HAP از الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) و برای بررسی اندازه و توزیع اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) استفاده شد. با توجه به آزمایش‌های انجام شده مشخص گردید که افزایش مدت زمان آسیاکاری به تجزیه CaCO₃ در دمای پایین کمک کرده و فعالیت شیمیایی مواد اولیه CaCO₃ و CaHPO₄. 2H₂O افزایش یافته است. همچنین بر اساس تصاویر FE-SEM مشخص گردید که با افزایش زمان آسیاکاری اندازه ذرات کوچک‌تر شده که منجر به افزایش نفوذپذیری و باعث کاهش دمای واکنش مخلوط پودری آسیاکاری شده گردیده است. در نتیجه این اتفاقات، نانو ذرات HAP سنتز شده با هر دو روش با ساختار هگزاگونال و مورفولوژی کروی مشاهده شد؛ ولی اندازه ذرات در روش درجا نسبت به روش مکانوشیمیایی کاهش یافته بود.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، نانوذرات، سنتز مکانوشیمیایی، سنتز درجا، زمان آسیاکاری.

۱ - دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گروه مهندسی مواد

۲ - استادیار دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گروه مهندسی مواد

* نویسنده مسئول: t.isfahani@gut.ac.ir و t.isfahani@yahoo.com

پیشگفتار

هیدروکسی آپاتیت $[HAP, Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ یک ماده بیوسرامیکی کلسیم فسفاتی است که دارای ساختار کریستالی هگزاگونال فشرده بوده و بیشترین شباهت به بافت بدن انسان را دارد [۱]. مهم‌ترین خاصیتی که مورد توجه محققین قرار گرفته، خواص زیستی HAP از جمله خواص مهمی مانند: بیواکتیویتی و استئوکنداکتیویتی می‌باشد. بیواکتیویتی عبارت است از توانایی برقراری پیوند شیمیایی با سلول بدن و استئوکنداکتیویتی، قابلیت هدایت رشد استخوانی می‌باشد [۲]. می‌توان علت این پدیده را به پروتئین استئوکلسین^۳ که مهم‌ترین پروتئین غیر کلاژنی استخوان است، منسوب کرد. این پروتئین نقش سیگنال‌دهنده را برای سلول‌های استئوبلاست و استئوکلاست بازی می‌کند. استئوکلسین به HAP گرایش دارد و به آن می‌چسبد. بررسی‌های ساختاری این پروتئین نشان داده است که سطح این پروتئین بار منفی دارد و در آن یون‌های کلسیم به صورتی جهت‌گیری کرده‌اند که دقیقاً مکمل یون‌های کلسیم موجود در HAP هستند. این خواص منحصر به فرد، باعث شده است که این ماده بیوسرامیکی زیست‌سازگار در پزشکی کاربرد زیادی پیدا کند که از جمله آن می‌توان به مهندسی بافت، سیمان استخوان و پوشش بر روی زیرلایه‌های فلزی نام برد. همچنین هیدروکسی آپاتیت نانومتری در رهایش دارو و انتقال داروهای مثل انسولین و آنتی بیوتیک استفاده می‌شود. علاوه بر این به تازگی در مورد درمان برخی تومورهای خاص با بکارگیری ذرات هیدروکسی آپاتیت نانومتری بررسی و مطالعه صورت گرفته است [۳]. هیدروکسی آپاتیت نانو ساختار تولید شده به دلیل ساختار نانومتری که دارد، زیست‌فعالی و زیست‌اضمحلالی مشابه به آپاتیت بیولوژیکی از خود نشان می‌دهد و می‌تواند در کنار بافتهای سخت همچون استخوان برای درمان نقص و یا بازسازی و خلق دوباره بافت مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از پودر HAP با ابعاد نانومتری به متراکم سازی بهتر آن طی مرحله سینترکامک می‌کند، زیرا با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد. همچنین استفاده از پودر HAP نانومتری باعث افزایش

چقرمگی شکست و دیگر خواص مکانیکی می‌شود [۴]. پودر HAP عموماً به دو روش حالت جامد و شیمی تر سنتز می‌شود. استفاده از روش سنتز درجا و مکانوشیمیایی در مقایسه با روش سل ژل حجم محصول نهایی بیشتری بدست می‌دهد. همچنین این روش آسان تر و از نظر اقتصادی مناسب‌تر می‌باشد. در روش مکانوشیمیایی و سنتز درجا عموماً از یک جزء فسفاتی و یک جزء کربناتی یا اکسیدی به عنوان مواد اولیه استفاده می‌شود [۵،۶]. تحقیق‌های گذشته صورت گرفته بر روی سنتز HAP به شرح زیر می‌باشد: تبریزی و همکاران [۷]، دو آزمایش با مواد اولیه مختلف نسبت به مواد اولیه تحقیق حاضر استفاده کردند و سنتز را انجام دادند همچنین در تحقیق آن‌ها از نسبت گلوله به پودر ۲۰:۱ (BPR)، استفاده شد. در آزمایش اول از مواد اولیه $CaHPO_4$ و $Ca(OH)_2$ استفاده گردید و آسیاکاری به مدت ۸۰ ساعت انجام گرفت. در آزمایش دوم مواد اولیه $CaHPO_4$ و $CaCO_3$ به مدت ۴۰ ساعت آسیاکاری شدند. در آزمایش دوم فاز HAP به طور کامل تشکیل شده بود در حالی که در واکنش اول فاز HAP به صورت جزئی تشکیل شده بود [۷]. یونگ و همکارانش [۸]، فاز HAP را توسط آسیاکاری مخلوط پودری CaO و $CaHPO_4$ و پس از مدت ۲۰ ساعت آسیاکاری بدست آوردند [۸]. سیلو و همکاران [۹]، سه آزمایش با مواد اولیه مختلف نسبت به مواد اولیه تحقیق حاضر و با نسبت گلوله به پودر ۶:۱ (BPR)، استفاده کردند. در آزمایش اول با استفاده از مواد اولیه $CaHPO_4$ و $Ca(OH)_2$ آسیاکاری به مدت ۶۰ ساعت انجام شد. در آزمایش دوم از مواد اولیه $CaHPO_4$ و $CaCO_3$ استفاده شد و آسیاکاری به مدت ۲۰ ساعت انجام گردید. نهایتاً در آزمایش سوم از مواد اولیه $(NH_4)_2H_2PO_4$ و $CaCO_3$ استفاده شده و آسیاکاری به مدت ۱۵ ساعت انجام گرفت. در سومین آزمایش HAP تشکیل نگردید در حالی که در دومین آزمایش فاز HAP به صورت جزئی و در اولین آزمایش فاز HAP به طور کامل تشکیل شده بود [۹].

در این تحقیق از مواد اولیه $CaCO_3$ (Merck:99/9%) و $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (Daejung:99%) استفاده گردید و HAP به دو روش

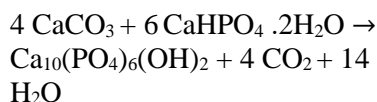
³Osteocalcin

از نرخ گرم کردن $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا استفاده گردید. فرآیند آسیاکاری در روش سنتز درجا و مکانوشیمیایی یکسان بوده و ظرف فولادی، جنس گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت حرکت دورانی دستگاه آسیاب یکسان در نظر گرفته شدند. با این تفاوت که مدت زمان آسیاکاری در روش سنتز درجا ۱۵ ساعت لحاظ شده بود. به منظور شناسایی تشکیل فاز HAP از الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. همچنین برای بدست آوردن اندازه و توزیع اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) ساخت شرکت TESCAN کشور جمهوری چک (مدل MIRA3) استفاده شد. در نهایت جهت بررسی وجود یا عدم وجود آلودگی در پودر HAP سنتز شده از آلیاژ طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS) و اسپکترومتری نشر اتمی پلاسما (ICP) استفاده گردید.

نتایج و بحث

بررسی ترمودینامیکی

برای بررسی امکان انجام واکنش تشکیل هیدروکسی آپاتیت (واکنش (۱)) بررسی‌های ترمودینامیکی صورت می‌گیرد.



(۱)

با توجه به داده‌های ترمودینامیکی [۱۰ و ۱۱] محاسبات ترمودینامیکی واکنش (۱) صورت گرفت و انرژی آزاد گیبس در دمای 298 K برابر با $-11/35 \text{ KJ/mol}$ و ΔG°_{298} و انرژی آنتالپی در دمای 298 K برابر با $\Delta H^{\circ}_{298} = +813/35 \text{ KJ/mol}$ بدست آمد. با توجه به محاسبات انجام شده می‌توان گفت در حالت تعادل از نظر ترمودینامیکی واکنش گرماگیر و انجام پذیر است بنابراین به دلیل گرماگیر بودن بایستی یکی از پارامترهای دما یا زمان آسیاکاری را تغییر دهیم تا گرما و یا انرژی مورد نیاز

مکانوشیمیایی و سنتز درجا بدست آمد. هدف از این تحقیق، بهینه سازی پارامترهای آسیاکاری جهت سنتز نانو ذرات تک فاز و خالص هیدروکسی آپاتیت به دو روش مکانوشیمیایی و سنتز درجا به خصوص زمان آسیاکاری و کاهش اندازه ذرات، تعیین مورفولوژی و کاهش دما و زمان تشکیل HAP می‌باشد.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از پودرهای اولیه CaCO_3 (Merck:99/5% code: 1.02066) و CaHPO_4 (Daejung:99%) با نسبت مولی ۲:۳ ($\text{Ca/P}=1/67$) طبق واکنش شماره (۱) برای سنتز HAP استفاده گردید. با تغییر زمان آسیاکاری سنتز به دو روش مکانوشیمیایی و درجا صورت گرفت. به عبارت دیگر پس از بهینه سازی دیگر پارامترها، نقش زمان آسیاکاری بر روی سنتز HAP مورد بررسی قرار می‌گیرد. به منظور انجام عملیات فعال سازی مکانیکی از آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای^۴ (AMIN ASIA FANAVAR PARS CO) استفاده شد. ظرف مورد استفاده فولادی بوده که به همراه گلوله‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن با قطرهای ۸ و ۱۰ میلی متر هرکدام به تعداد ۴۰ عدد استفاده شده است. جهت جلوگیری از جذب رطوبت، مخلوط پودر اولیه تحت اتمسفر گاز آرگون آسیاکاری شدند. همچنین برای رسیدن به اندازه نانو، شرایط آسیاکاری بهینه گردید که عبارت است از: نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با (BPR) ۵۰:۱ و سرعت حرکت دورانی دستگاه آسیاب 300 rpm . فرآیند آسیاکاری برای سنتز به روش مکانوشیمیایی به مدت ۵ ساعت صورت گرفته است. سپس عملیات حرارتی بر روی مخلوط پودر اولیه فعال شده با استفاده از یک کوره آزمایشگاهی صورت گرفت. مخلوط پودرها تحت عملیات حرارتی در دمای 500°C و به مدت ۳ ساعت (با سرعت گرم کردن $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) قرار گرفتند. از آنالیز حرارتی (STA (TG/DTA) با استفاده از دستگاه Bahr (STA504) ساخت کشور آلمان برای بررسی رفتار حرارتی مخلوط آسیاکاری شده استفاده شد. در این آنالیز

4 - Planetary Ball Mill

افزایش دما تا حدود دمای 720°C کاهش وزن ادامه دارد؛ اما از شدتش نسبت به قبل مقداری کم شده است، این کاهش وزن همراه با یک پیک گرماگیر در منحنی DTA است که می‌تواند نشان دهنده واکنش تجزیه هیدروکسی آپاتیت باشد و طبق گزارش‌های موجود می‌تواند ناشی از تشکیل تری کلسیم فسفات (β [TCP β]) \rightarrow HAP باشد [۱۶]. بنابراین طبق نتایج بدست آمده از آنالیز حرارتی STA و تجزیه تحلیل انجام شده می‌توان گفت آسیاکاری، باعث شده است تا همزمان با کوچک شدن اندازه ذرات، نفوذ پذیری افزایش یافته و به دنبال آن دمای واکنش نیز کاهش چشمگیری داشته باشد. برای مثال ری و همکارانش تشکیل فاز HAP را بعد از ۸ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای 1100°C گزارش داده بودند [۱۷] در صورتی که در تحقیق حاضر با بهینه‌سازی شرایط آسیاکاری با ۵ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای 500°C و در روش سنتز درجا با ۱۵ ساعت آسیاکاری فاز HAP بدست آمده است. این مورد به وضوح در شکل ۱-ب قابل مشاهده است. طبق شکل ۱-ب که مربوط به نمونه مخلوط پودر اولیه بدون هیچگونه آسیاکاری می‌باشد، از نمودار TG مشخص است که از دمای محیط تا دمای 800°C ، حدود ۳۰٪ کاهش وزن داریم که با مقدار تئوری تطابق دارد. همچنین از نمودار DTA معلوم است که همچون نمونه آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت در دماهای حوالی 150°C و 193°C دو پیک گرماگیر ناشی از حذف رطوبت وجود دارد و تا دمای 800°C هیچ اتفاق خاصی مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده اهمیت و اثر آسیاکاری بر سنتز هیدروکسی آپاتیت است.

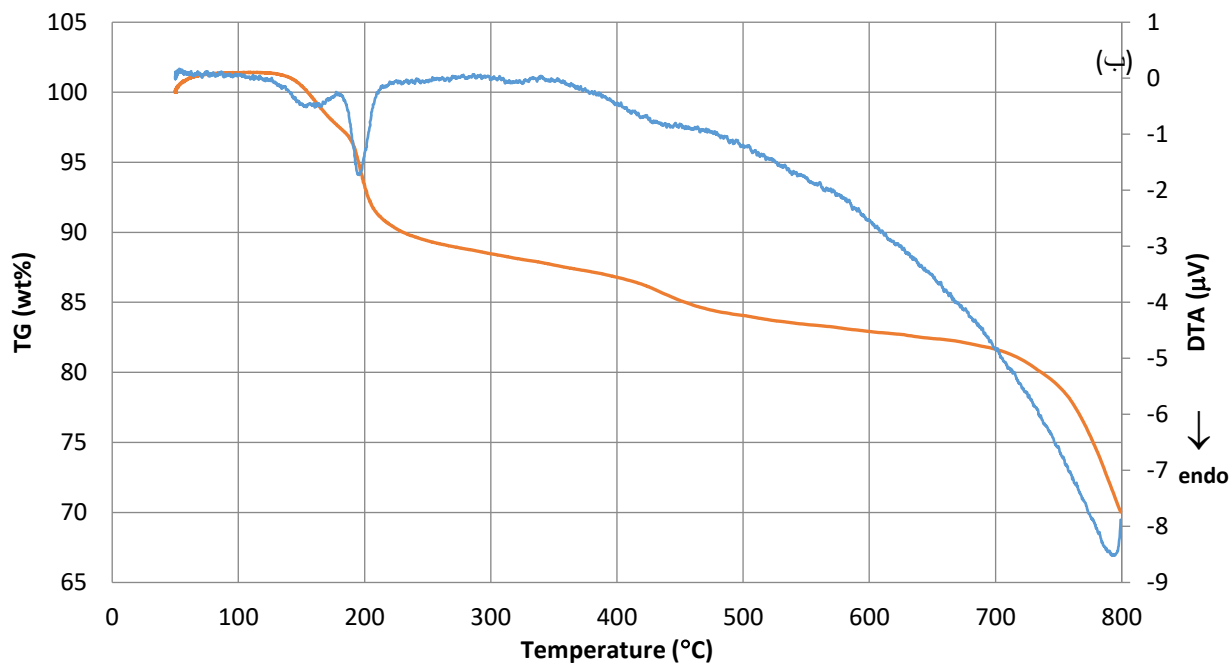
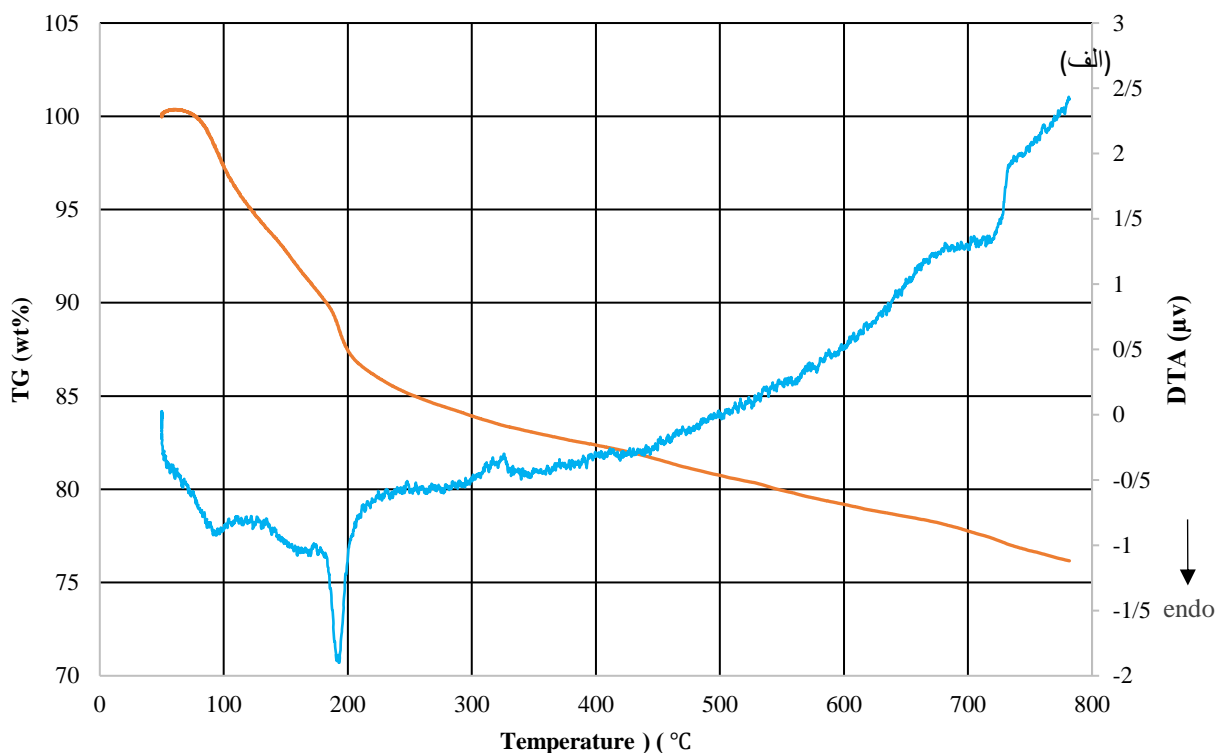
نتایج آنالیز اشعه ایکس

برای شناسایی فازهای تشکیل شده در حین فرآیند سنتز، واکنش‌های صورت گرفته در آن و نیز محاسبه اندازه کریستالیت از دستگاه XRD در بازه $10-80^{\circ}$ (لامپ مورد استفاده مسی با طول موج $1/5404\text{\AA}$) استفاده شد. با استفاده از این روش ضمن بررسی تغییرات به وجود آمده در طی فرآیند آسیاکاری، نحوه تشکیل فاز HAP در حین سنتز نمونه‌های فعال‌سازی شده شرح داده می‌شود.

فراهم و واکنش رخ دهد [۱۲]. با توجه به واکنش (۱) درصد کاهش جرم تئوری ناشی از خروج گازهای H_2O و CO_2 و تشکیل هیدروکسی آپاتیت از مواد اولیه برابر با ۲۹/۹٪ می‌باشد.

نتایج بررسی آنالیز حرارتی

بررسی وزن سنجی حرارتی مخلوط آسیا شده به مدت ۵ ساعت نشان می‌دهد که مقداری کاهش وزن در حین حرارت‌دهی پودر فعال سازی شده وجود دارد که احتمالاً ناشی از خروج گازهای H_2O و CO_2 می‌باشد. شکل ۱-الف درصد کاهش وزن (نمودار TG) را نشان می‌دهد که کاهش وزن نمونه تا دمای 800°C به حدود ۲۴٪ می‌رسد که در توافق خوبی با مقدار تئوری می‌باشد اگرچه اختلاف ناچیز آن ناشی از حذف مقداری از رطوبت در اثر حرارت ایجاد شده ناشی از عملیات سایش می‌باشد. با توجه به شکل ۱-الف نتایج STA(TG/DTA) دارای چهار قسمت می‌باشد. در ابتدا کاهش شدید وزن در نمودار TG دیده می‌شود که به دلیل هم دما شدن نمونه و نیز حذف رطوبت می‌باشد. در دمای حدود 93°C یک پیک گرماگیر طبق منحنی آنالیز حرارتی DTA وجود دارد که به دلیل خارج شدن رطوبت سطحی است. ادامه کاهش وزن تا دمای حدود 192°C مشاهده می‌شود که همراه با یک پیک گرماگیر می‌باشد و به علت حذف رطوبت ساختاری $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ است. همچنین قابل ذکر است که آسیاکاری و فعال سازی می‌توانند بر روی تبدیل فازی تاثیر گذاشته [۱۳ و ۱۴] و در ادامه CaCO_3 از طریق واکنش $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}$ توسط یک واکنش گرماگیر در دمای پایین‌تر تجزیه شود. سرعت واکنش (۱) به دلیل پایین بودن دما کم بوده؛ اما با افزایش نفوذپذیری در اثر آسیاکاری افزایش یافته و نهایتاً در مرحله عملیات حرارتی تکمیل می‌شود به طوری که در آنالیز DTA این نمونه پیک مربوط به شروع واکنش (۱) دیده نمی‌شود. با افزایش دما تا حدود دمای $450-500^{\circ}\text{C}$ کاهش وزن نمونه (طبق نمودار TG) ادامه دارد بصورتی که با افزایش دما فعالیت شیمیایی افزایش پیدا کرده و موادی که تجزیه شدند با هم واکنش داده. همچنین در نمودار DTA پیک گرماگیری در دمایی حدود 315°C وجود دارد که نشان دهنده تبلور فاز دیگری است که طبق گزارش‌های انتشار یافته محققین دیگر می‌تواند ناشی از تشکیل فاز HAP باشد [۱۵]. با



شکل ۱- نتایج آنالیز حرارتی STA (TG/DTA) مخلوط پودرهای CaCO_3 و $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (الف) آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت و (ب) آسیاکاری نشده

فاصله صفحات الگوی تفرق اشعه ایکس با استفاده از قانون براگ رابطه (۲) محاسبه شد؛

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

در رابطه (۲) n در فرمول بالا ضریب بازتاب و یک عدد صحیح می‌باشد و می‌توان آن را برابر یک فرض کرد، θ زاویه‌ی براگ مربوط به پیک و λ طول موج پرتوی ایکس ($K\alpha_1 = 1/5404 \text{ \AA}$) هستند. درحالی که فاصله صفحات اتمی (d) براساس زاویه مورد نظر بدست می‌آید. با مطابقت دادن فاصله صفحات بدست آمده از الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده به دو روش مکانوشیمیایی و درجا با کارت‌های استاندارد (ICSD) با شماره ۰۹۴۳۲ مشخص است که پیک‌های موجود در طیف XRD مربوط به فاز HAP با ساختار هگزگونال می‌باشد. افزایش پهنا‌ی پیک‌ها به دلیل ریز شدن اندازه کریستالیت‌ها و کرنش وارد شده از طریق فرآیند آسیاکاری می‌باشد. آسیاکاری، باعث کاهش اندازه ذرات و اندازه کریستالیت CaCO_3 شده و نتیجه آن پهن شدن پیک‌های مربوط به این ماده در الگوی XRD می‌باشد. همچنین افزایش زمان آسیاکاری در سنتز درجا، باعث پهن شدن پیک‌های الگوی XRD و افزایش کرنش در شبکه می‌شود [۱۶، ۱۸]. یکی از مهم‌ترین مشکلات مطرح در مورد فرآیند فعال‌سازی مکانیکی، آلودگی ایجاد شده در محصول در حین انجام واکنش‌ها در ظرف آسیاکاری است. الگوهای پراش پرتو ایکس شکل ۲ (الف و ب) نشان می‌دهد که با کنترل پارامترهای فرآیند تولید، کاهش زمان آسیاکاری و نیز انتخاب ظرف و گلوله‌های مناسب در آسیاکاری می‌توان تا حد زیادی آلودگی محصول به دست آمده را کاهش داد. همان‌گونه که در شکل ۲ مشخص است، هیچ ترکیب اضافی و آلودگی وجود ندارد. عدم وجود آلودگی‌های مختلف همچون ناخالصی آهن نیز توسط آنالیز عنصری EDS (شکل ۳) و ICP مشخص است. طبق شکل ۳ الف و ب نتایج آنالیز EDS نشان می‌دهد که هیچ‌گونه عنصر ناخالصی در پودر سنتز شده وجود ندارد و هیدروکسی آپاتیت خالص وجود دارد. همچنین آنالیز ICP مشخص کرده که در نمونه سنتز شده بصورت درجا فقط $2/1 \text{ mg/L}$ عنصر آهن (Fe) وجود دارد که مقدار بسیار ناچیزی است. علاوه بر این، کاهش زمان عملیات آسیاکاری موجب شده است که تنش‌های باقیمانده

کمتری در پودر حاصل از روش مکانوشیمیایی تجمع یابد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت نانوذرات هیدروکسی آپاتیت تولید شده به روش سنتز درجا بدست آمده حاکی از این است که دارای کرنش بالاتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت تولید شده به روش مکانوشیمیایی می‌باشد که به نظر می‌رسد این علت متاثر از افزایش زمان آسیاکاری بوده است. با استفاده از نصف پهنا‌ی شدت پیک می‌توان اندازه کریستالیت را از طریق معادله (۳) بدست آورد.

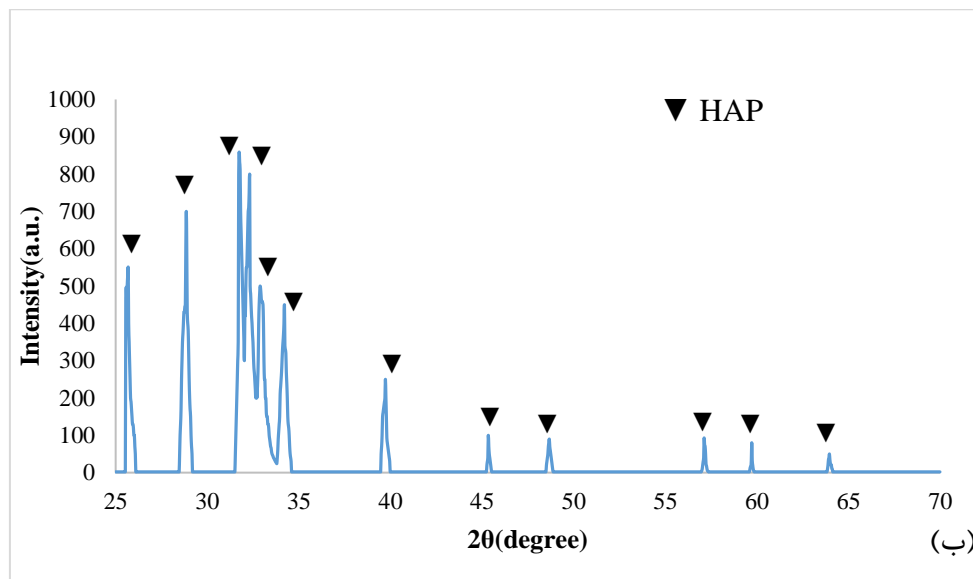
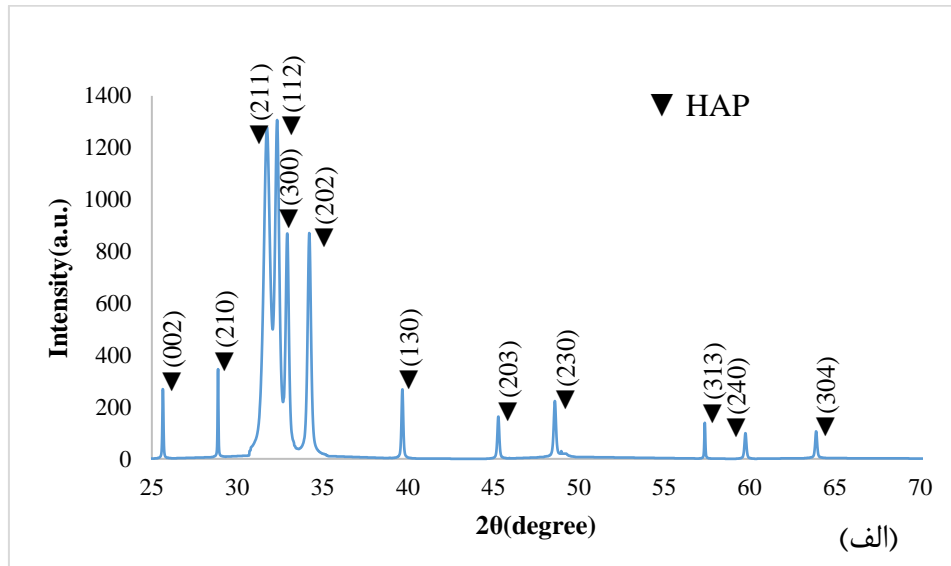
$$D = (0.9 \times \lambda) / (\beta \cos\theta) \quad (3)$$

در معادله فوق D اندازه‌ی کریستالیت، β عرض پیک در نصف شدت بیشینه، θ زاویه‌ی براگ مربوط به پیک و λ طول موج پرتوی ایکس هستند.

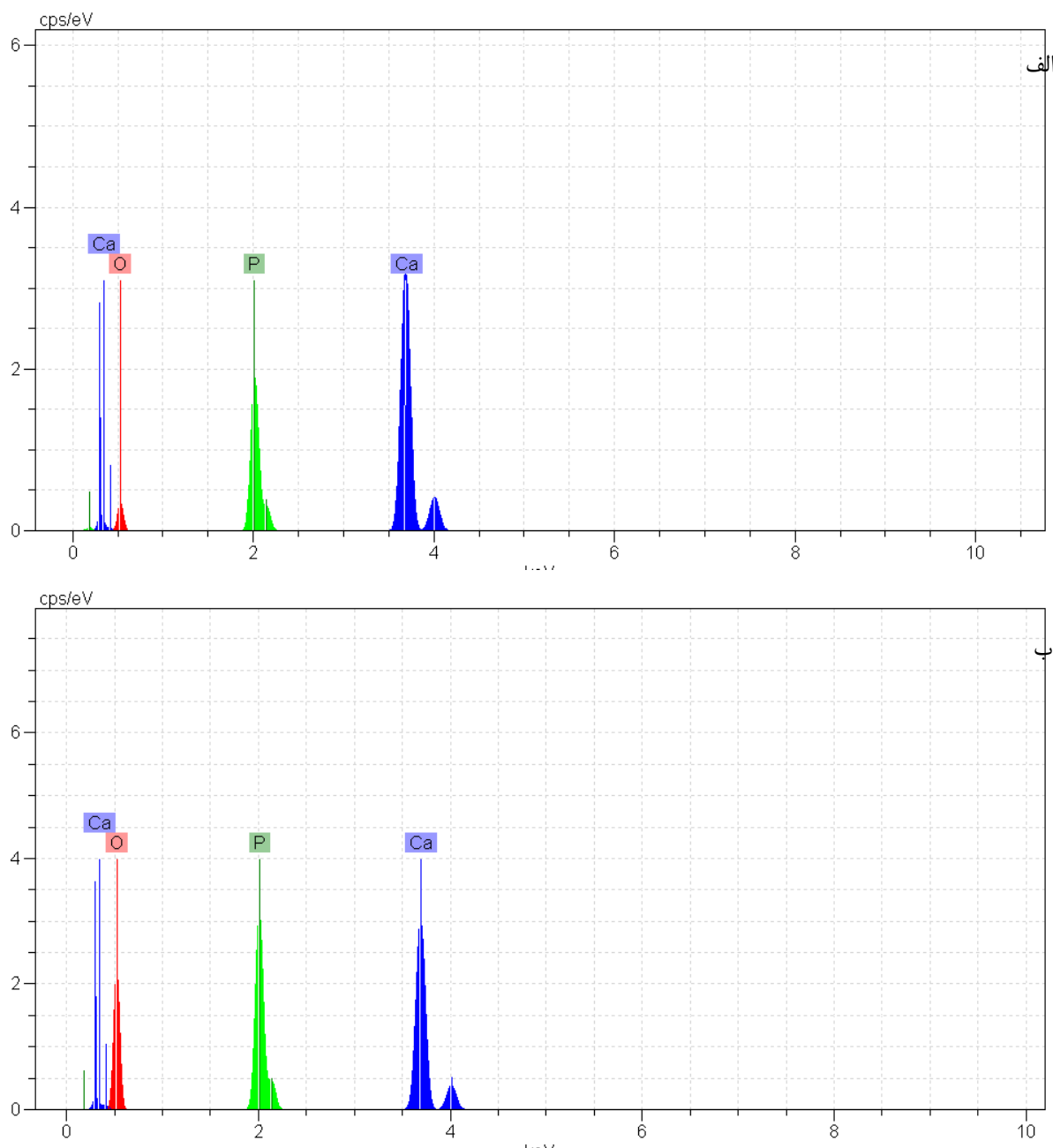
محاسبات انجام شده با استفاده از فرمول بالا و داده‌های الگوی پراش XRD (شکل ۲) حاکی از این است که اندازه کریستالیت‌های HAP درحد ۱۱ nm می‌باشد. همچنین تصاویر (شکل ۴- الف و ب) FE-SEM نشان می‌دهد که اندازه عمده ذرات HAP سنتز شده به روش مکانوشیمیایی بین ۵۰-۲۵ nm می‌باشد در حالی که اندازه عمده ذرات HAP سنتز شده به روش درجا بین ۳۵-۱۱ nm می‌باشد این مقادیر در مقایسه با تحقیقات گذشته کاهش یافته است [۱۲، ۱۸، ۱۹]. آگلومره شدن ذرات در ابعاد نانومتری با مورفولوژی کروی در تصویر (شکل ۴- الف و ب) میکروسکوپی FE-SEM دیده می‌شود که به علت افزایش سطح ذرات و انرژی سطحی بالای آنهاست. این افزایش سطح، موجب افزایش نفوذ و واکنش در حالت جامد می‌شود و علت این آگلومره شدن شدید و نفوذ اتمها در دمای محیط آن است که در اثر اعمال نیرو از طرف گلوله‌ها، ذرات پودر دچار تغییر شکل شده و مرتباً به هم چسبیده و شکسته می‌شوند. در اثر به هم چسبیدن و شکسته شدن‌های مکرر، مساحت فصل مشترک بین ذرات پودر زیاد می‌شود. علاوه بر ریز شدن ساختار، چگالی عیوب افزایش یافته و مسافت نفوذ را کاهش داده و سرعت آن را زیاد می‌کند. هیدروکسی آپاتیت نانوساختار تولید شده در این پژوهش به دلیل ساختار نانومتری که دارد، می‌تواند در کنار بافتهای سخت مثلاً استخوان برای درمان نقص و

شده است که اثرات کاربردی مختلفی را به جای گذاشته است [۲۲-۲۳].

یا بازسازی و خلق دوباره بافت قرار گیرد [۲۱-۱۶، ۱۸]. اثرات زمان آسیاکاری در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و مکانوشیمیایی سیستمهای مختلف نیز بررسی



شکل ۲- نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) پودرهای $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و CaCO_3 (الف) آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت، (ب) آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت بدون هیچ گونه عملیات حرارتی.



شکل ۳- نتایج آنالیز عنصری (EDS) پودرهای CaCO_3 (الف) و $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای 500°C به مدت ۳ ساعت، (ب) آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت بدون هیچ گونه عملیات حرارتی

۲- بعد از ۱۵ ساعت آسیاکاری نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت بدون هیچ گونه عملیات حرارتی بدست آمد (درجا)

به صورتی که ساختار آن هگزاگونال بوده و مورفولوژی آن نسبت به روش مکانوشیمیایی کروی تر و اندازه ذرات آن یکنواخت تر می باشد.

نتیجه گیری

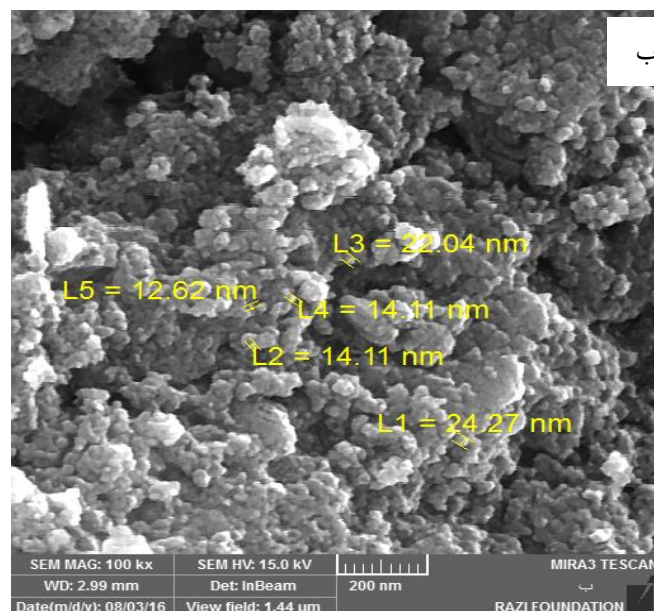
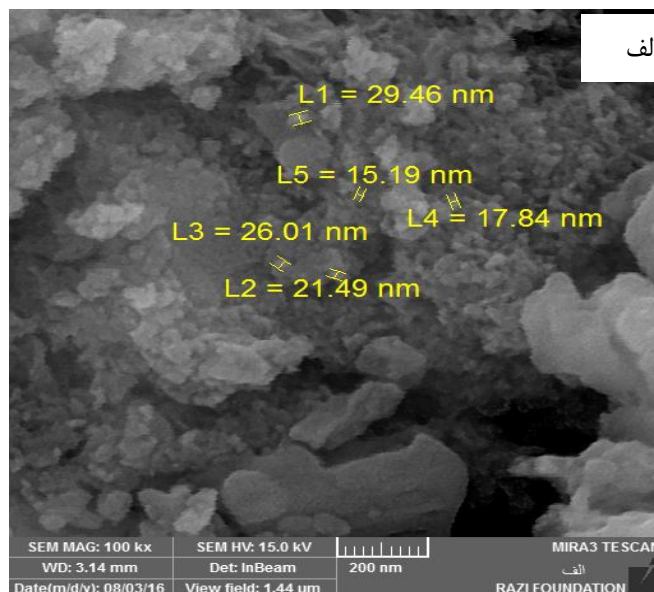
۱- نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با ساختار هگزاگونال به روش مکانوشیمیایی بعد از ۵ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای 500°C با اندازه ذرات در محدوده ۵۰-۲۵ nm بدست آمده است.

بدین وسیله از همکاری بی دریغ مسئولین دانشکده فنی مهندسی مواد گلپایگان تشکر و قدردانی می گردد.

۳- آسیاکاری بر روی نفوذپذیری تاثیر گذاشته و با افزایش سطح، مواد را فعال کرده و در نتیجه دمای واکنش به طور چشمگیری کاهش یافت.

۴- آسیاکاری مواد باعث کاهش اندازه ذرات و اندازه کریستالیت شده و کرنش شبکه را زیاد کرده است.

تشکر و قدردانی



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از هیدروکسی آپاتیت شکل الف- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی از هیدروکسی آپاتیت سنتز شده توسط روش مکانوشیمیایی ب- سنتز شده به روش درجا بدون هیچ گونه عملیات حرارتی.

References:

- [1] M.H. Fathi, A. Hanifi, V. Mortazavi, "Preparation and bioactivity evaluation of bonelike hydroxyapatite nanopowder", *J. Mater. Process. Technol*, Vol. 202, 2008, pp. 536–542.
- [2] Kalita, S. J., Bhardwaj, A., and Bhatt, H. A. Biomedical, "Nanocrystalline Calcium Phosphate Ceramics in Engineering," *Materials Science and Engineering; C*, Vol. 27, 2007, pp. 441-449.
- [3] Kokubo, T., Kim, H. M., and Kawashita, M., "Novel Bioactive Materials with Different Mechanical Properties," *Biomaterials*, Vol. 24, 2003, pp. 21-61.
- [4] Leng, Y., Chen, J. Y., and Qu, S. X., "TEM Study of Calcium Phosphate Precipitation on HA/TCP Ceramics", *Biomaterials*, Vol. 24, 2003, pp. 21-25.
- [5] Fathi, M.H., and Hanifi, A., "Evaluation and Characterization of Nanostructure Hydroxyapatite Powder Prepared by Simple Sol-Gel Method", *Materials Letters*, Vol. 61, 2007, pp. 3978-398.
- [6] H. M. Rosenberg, *The solid state*, Third Edition, Oxford University press Inc, 1988.
- [7] B. Nasiri-Tabrizi, P. Honarmandi, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, "Synthesis of nanosize single-crystal hydroxyapatite via mechanochemical method", *Materials Letters*, Vol. 63, 2009, pp. 543–546.
- [8] K.C.B. Yeong, J. Wang, S.C. Ng, "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from CaO and CaHPO₄", *Biomaterials*, Vol. 22, 2001, pp. 2705-2712.
- [9] C.C. Silva, A.G. Pinheiro, R.S. de Oliveira, J.C. Go'és, N. Aranhac, L.R. de Oliveira, A.S.B. Sombra, "Properties and in vivo investigation of nanocrystalline hydroxyapatite obtained by mechanical alloying", *Materials Science and Engineering; C*, Vol. 24, 2004, pp. 549–554.
- [10] O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon press, *International Series on Materials Science and Technology*, Vol. 24, 1979.
- [11] M. Kh. Karapetyants, *Chemical Thermodynamics*, MIR Publishers-Moscow, 1978.
- [12] C. Shu, W. Yanwei, , "Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanofibers by mechanochemical", *methods Ceramics International*, Vol. 31, 2005, pp. 135–138.
- [13] J.A. Coreno, O.A. Coreno, R.J. J. Cruz, C.C. Rodri'guez, "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline carbonate-substituted hydroxyapatite", *Optical Materials*, Vol. 27, 2005, pp. 1281–1285.
- [14] Mohammadi Zahrani, E., and Fathi, M.H., "The Effect of High-Energy Ball Milling Parameters on the Preparation and Characterization of Fluorapatite Nanocrystalline Powder", *Ceramics International*, Vol. 35, 2009, pp. 2311-2323.
- [15] W. Y. Wong , A. Fauzi, "Mohd Noor Synthesis and sintering-wet carbonation of nano-sized carbonated hydroxyapatite", *Procedia Chemistry*, Vol. 19, 2016, pp. 98–105.
- [16] B. Nasiri-Tabrizi, A. Fahami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, "Effect of milling parameters on the formation of

- nanocrystalline hydroxyapatite using different raw materials”, *Ceramics International*, Vol. 39, 2013, pp. 5751–5763.
- [17] S.H. Rhee, “Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment”, *Biomaterials*, Vol. 23, 2002, pp. 1147–1152.
- [18] S. Lala, S. Brahmachari, P.K. Das, D. Das, T. Kar, S.K. Pradhan, “Biocompatible nanocrystalline natural bonelike carbonated hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying in a record minimum time”, *Materials Science and Engineering; C*, Vol. 42, 2014, pp. 647–656.
- [19] S. Lala, B. Satpati, T. Kar, S.K. Pradhan, “Structural and microstructural characterizations of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying”, *Materials Science and Engineering; C*, Vol. 33, 2013, pp. 2891–2898.
- [20] B. Nasiri-Tabrizi, A. Fahami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, “A comparative study of hydroxyapatite nanostructures produced under different milling conditions and thermal treatment of bovine bone”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, 2014, pp. 245–258.
- [21] M. Bahrami, M.H. Fathi, M. Ahmadian, “The effect of nanobioceramic reinforcement on mechanical and biological properties of Co-base alloy/hydroxyapatite nanocomposite”, *Materials Science and Engineering; C*, Vol. 48, 2015, pp. 572–578.
- [۲۲] ا. فرح بخش، م. شاهدی اصل، ب. نایی، ص. منافی، “اثر آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بر تغییر فاز مخلوط پودره‌های Cr-Al-Ni”، نشریه مواد نوین، دوره ۷ شماره ۲۷، ص ۸۴-۶۷، بهار ۱۳۹۶.
- [۲۳] ب. یکتا، ا. ح. تقوایی، ش. شرفی، “اثر زمان آسیاکاری و بررسی تحلیل ترمودینامیکی بر تشکیل فاز آمورف در آلیاژ Fe-C-Ta تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی”، نشریه مواد نوین، دوره ۸ شماره ۳۱، ص ۱۲۲-۱۰۷، بهار ۱۳۹۷.

