

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۱۰/۰۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۲۰

اثر عملیات حرارتی بر مشخصات ریزساختاری نانو ذرات شبه کروی فلئورآپاتیت تولید شده به روش مکانوشیمیایی

بهمن نصیری تبریزی^۱، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۲، اکبر چمی^۳

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد

۱- مربی ۲- استادیار ۳- کارشناس

چکیده

هدف از پژوهش حاضر تولید و مشخصه‌یابی نانو ذرات فلئورآپاتیت با استفاده از فرآیند مکانوشیمیایی می‌باشد. به همین منظور مواد واکنش دهنده با نسبت مولی معین در محفظه پلیمری مقاوم به سایش آسیاب کاری شده‌اند. شناسایی فازی و گروه‌های عاملی به ترتیب با استفاده از روشهای تفرق سنجی پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) انجام شده است. جهت تجزیه و تحلیل عنصری و ارزیابی مشخصات ظاهری محصول نیز به ترتیب از طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهند که عملیات حرارتی در دمای 600°C منجر به بهبود مشخصات ساختاری محصول نظیر درجه بلوری شدن می‌شود. همچنین عملیات حرارتی در دمای 600°C تاثیری بر دگرگونی فازی و تشکیل فازهای جدید نداشته و پس از عملیات حرارتی متوسط اندازه دانه کریستالی و کرنش شبکه به ترتیب به $36 \pm 3 \text{ nm}$ و 0.291% رسیده است.

کلمات کلیدی: فلئورآپاتیت، نانو ساختار، مکانوشیمیایی، عملیات حرارتی.

۱. مقدمه

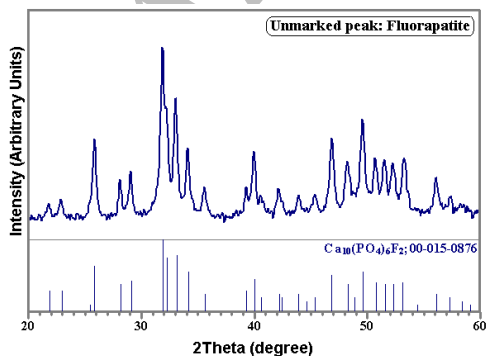
در زمینه‌هایی نظیر ترمیم بافت‌های استخوانی و دندان‌ها با محدودیت مواجهه نموده است [۳]. از اینرو در سالهای اخیر پژوهش‌های زیادی به منظور بهبود مشخصات عملکردی هیدروکسی آپاتیت در محیط‌های بیولوژیک صورت گرفته است. در این میان فلئور هیدروکسی آپاتیت و فلئور آپاتیت که در آنها یونهای فلئور جایگزین یونهای هیدروکسیل در ساختار آپاتیت شده‌اند، به دلیل بهبود خواص هیدروکسی آپاتیت در کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند.

هیدروکسی آپاتیت و فلئور آپاتیت به عنوان فازهای اصلی معدنی بافت‌های سخت بدن در بسیاری از کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱ و ۲]. علیرغم خواص زیستی مطلوب هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک بیوسرامیک، نرخ انحلال بالا در محیط‌های فیزیولوژیک بدن، مقاومت به خوردگی پایین در محیط‌های اسیدی و پایداری شیمیایی ضعیف در دماهای بالا کاربردهای وسیعتر این ماده ارزشمند را

به بار ثابت ۲۰:۱ و سرعت چرخشی ۶۰۰rpm انجام گردید. عملیات در محفظه پلیمری مقاوم به سایش و با استحکام بالا تحت اتمسفر هوا انجام شد. در این پژوهش زمان ۶۰ ساعت جهت فرآیند آسیاب کاری در نظر گرفته شد. بررسی تغییرات ساختاری و مطالعه فازها از طریق روش پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گردید. برای آنالیز از پرتو $\text{Cu K}\alpha$ استفاده شد. نرخ روبش معادل ۱ درجه بر دقیقه، ولتاژ اعمالی برابر ۳۰ کیلو ولت و جریان معادل ۳۰ میلی آمپر بود و زاویه پراش (2θ) از ۲۰ تا ۶۰ درجه انتخاب گردید. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس، جهت مطالعه گروه های عاملی و تجزیه و تحلیل عنصری محصول نیز به ترتیب از طیف سنج مادون قرمز (FT-IR: Bruker, TENSOR27) و طیف سنج تفکیکی انرژی (EDX) استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (Philips CM10) نیز به منظور مطالعه و بررسی مشخصات ظاهری محصول مورد استفاده قرار گرفت. عملیات حرارتی در یک کوره الکتریکی در دمای 600°C تحت اتمسفر هوا انجام شد.

۳. نتایج و بحث

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه آسیاب شده به مدت ۶۰ ساعت را نشان می دهد. با توجه به شکل ملاحظه می شود که پیکهای مربوط به فلئور آپاتیت غالب بوده و محصول بدست آمده یک محصول تک فاز است. بنابراین اگر تولید محصول تک فاز فلئور آپاتیت هدف باشد، واکنش فوق می تواند مورد توجه قرار گیرد.



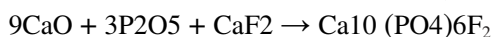
شکل (۱): الگوی پراش پرتو ایکس محصول تک فاز فلئور آپاتیت پس از ۶۰ ساعت آسیاب کاری.

در حقیقت این جایگزینی منجر به افزایش پایداری شیمیایی، کاهش سرعت انحلال در محیط های زیستی و افزایش تکنیر سلولهای استخوانی می شود [۴]. در کاربردهای زیستی - پزشکی می توان از این مواد در جراحی به عنوان پوششهای سطحی بر روی پروتزهای ارتوپدیک و کاشتنی های دندان استفاده نمود [۵].

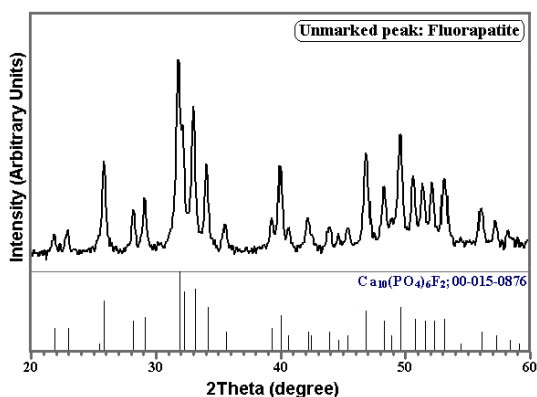
امروزه روشهای متعددی به منظور سنتز مواد نانو ساختار مورد استفاده قرار می گیرند که هر یک از این روشها در شرایط عملکردیشان محصولاتی را ارائه می دهند که در صورت ارائه خواص مطلوب می توانند مورد استفاده قرار گیرند. در این میان روشهایی نظیر سل - ژل، هیدرولیز، هیدروترمال، رسوب دهی و مکانوشیمیایی به دلیل ارائه محصولاتی با مشخصات ساختاری و ظاهری مطلوب بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند [۶]. از آنجاییکه در فرآیندهای مکانوشیمیایی ذوب شدن الزاما صورت نمی گیرد، بنابراین با استفاده از این روش تولید محدوده وسیعی از آلیاژها و ترکیبات گوناگون در دماهای پایین امکان پذیر است [۷]. از سوی دیگر قابلیت تولید مجدد و قیمت ارزان این دسته از فرآیندهای حالت جامد منجر به گشایش مسیر تازه ایی برای تولید انواع مواد نانو ساختار شده است. اهمیت مواد نانو ساختار مربوط به نسبت سطح به حجم ذاتی بالایشان در مقایسه با ذرات بزرگتر می باشد. این مساحت سطحی بالا بطور بالقوه ای موجب بهبود کاربردهای ساختاری و ابزاری که در آنها مشخصات بالای فیزیکی و مکانیکی مد نظر می باشد می شوند [۸]. هدف از پژوهش حاضر سنتز مکانوشیمیایی نانو ذرات فلئور آپاتیت و بررسی اثر عملیات حرارتی (دمای 650°C) بر مشخصات ساختاری و ظاهری محصول می باشد.

۲. مواد و روش تحقیق

در پژوهش حاضر جهت تولید نانو ذرات فلئور آپاتیت از اکسید کلسیم (Merck)، پنتا اکسید دی فسفر (Merck) و فلئورید کلسیم (Merck) استفاده شد.



برای انجام فرآیند، مواد با نسبت های مولی مناسب در یک آسیاب گلوله ای سیاره ای تغذیه شدند. آسیاب کردن نمونه ها با استفاده از گلوله های زیرکونیایی با قطر ۲۰mm، نسبت گلوله



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس محصول تک فاز فلوئور آپاتیت پس از عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰ °C.

پس از عملیات حرارتی متوسط اندازه دانه های کریستالی و کرنش های شبکه به ترتیب $3 \pm 3 \text{ nm}$ و 0.291% می رسد. ارزیابی نتایج محاسبات اندازه دانه های کریستالی و کرنش های شبکه محصول بعد حاکی از آن است که عملیات حرارتی در دمای 600°C تاثیر بسزایی بر رشد دانه های کریستالی ندارد.

از سوی دیگر نتایج بدست آمده از سایر پژوهش ها نشان داده است که ترکیبات بر پایه کلسیم- فسفر با درجه بلوری بالا انحلال کمتری در محیط های فیزیولوژیک بدن دارند [۱۰]. از اینرو در پژوهش حاضر درجه بلوری شدن محصول با استفاده از رابطه لندی محاسبه شده است:

$$X_c = 1 - (V_{112/300} / I_{300}) \quad (5)$$

در اینجا I_{300} شدت تفرق مربوط به صفحه (۳۰۰)، $V_{112/300}$ شدت فضای ایجاد شده بین صفحات (۱۱۲) و (۳۰۰) و X_c درجه بلوری شدن می باشند. شکل ۳ نتایج محاسبات درجه بلوری شدن محصول قبل و بعد از عملیات حرارتی را نشان می دهد. با توجه به شکل، عملیات حرارتی در دمای 600°C منجر به بهبود درجه بلوری شدن محصول می شود. در شکل ۴ طیف مادون قرمز (FT-IR) از محصول پس از فرآیند آنیل نشان داده شده است. در این طیف پیکهای اصلی گروه فسفات در نواحی 570 ، 603 ، 1040 و 1098 cm^{-1} ظاهر شده اند. پیک پهن و کشیده نیز در محدوده 3440 cm^{-1} و پیک 1645 cm^{-1} مربوط به آب ساختاری است. در این نمونه عدم حضور پیک های OH^- بویژه در 330 cm^{-1} و حضور پیک در 722 cm^{-1} نشان می دهد که زنجیره هیدروکسیلی غنی از

از آنجاییکه فرآیندهای آسیاب کاری با انتقال مقدار زیاد کرنش به ذرات همراه است بنابراین، امکان تولید نانو ذرات نانو کریستالی و ذرات خشن که حاوی نانو کریستالها می باشند وجود دارد [۸]. بنابراین ارزیابی مشخصات ساختاری محصولات بدست آمده از فرآیندهای آسیاب کاری و محاسبه اندازه دانه کریستالی و کرنش شبکه ضرورت می یابد. در بررسی مشخصات ساختاری نمونه های فعال سازی شده، میزان پهن شدن پیک از پارامترهایی است که کاربرد فراوان دارد. برای محاسبه اندازه دانه های کریستالی و کرنش شبکه در نمونه های فعال سازی شده معمولاً از پهنای خط پراش در نصف شدت ماکزیمم استفاده می شود. یکی از روابطی که در محاسبه اندازه دانه های کریستالی و کرنش های شبکه از روی پهنای پیک کاربرد فراوانی دارد رابطه شرر می باشد [۹]. رابطه مورد استفاده در روش شرر به صورت زیر می باشد:

$$D = K \lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

و رابطه تانژانت:

$$E = B / (4 \tan \theta) \quad (2)$$

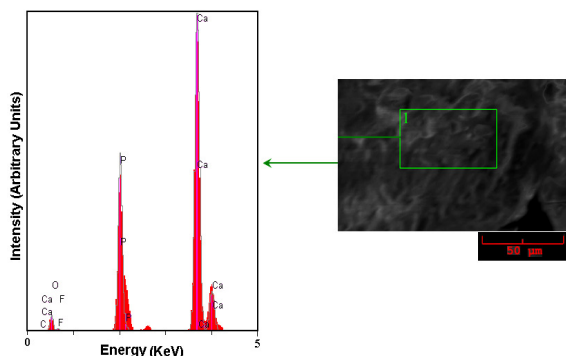
$$B (\text{size}) = \text{Bobs.} - \text{Bstd.} \quad (3)$$

$$B2 (\text{strain}) = \text{Bobs.}^2 - \text{Bstd.}^2 \quad (4)$$

در اینجا B پهن شدگی ساختاری را که در حقیقت تفاوت بین پهن شدگی پیک بین نمونه استاندارد و نمونه آزمایشی است نشان می دهد. بنابراین برای محاسبه اندازه دانه کریستالی و کرنش شبکه به ترتیب از روابط (۳) و (۴) استفاده می شود. همچنین λ ، D ، E و θ به ترتیب مربوط به طول موج پرتو ایکس مورد استفاده، اندازه دانه کریستالی، کرنش شبکه (اعوجاج شبکه) و زاویه براگ می باشد. نتایج محاسبات نشان می دهد که متوسط اندازه دانه های کریستالی و کرنش های شبکه به ترتیب $3 \pm 3 \text{ nm}$ و 0.304% می باشد. در شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده در دمای 600°C تحت اتمسفر هوا نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۲ ملاحظه می شود که عملیات حرارتی در دمای 600°C تاثیری بر دگرگونی فازی و تشکیل فازهای جدید بر پایه کلسیم- فسفر نداشته و محصول بدست آمده همچنان تک فاز فلوئور آپاتیت می باشد.

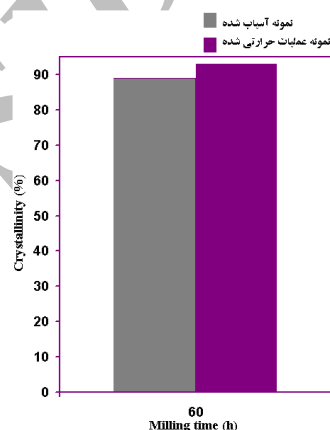
ناحیه کوچک آنالیز EDX از سوی دیگر مویید آن است که مقدار یونهای کربنات در محصول و در نتیجه آن ترکیبات بر پایه کربنات آپاتیت بسیار ناچیز می باشد.



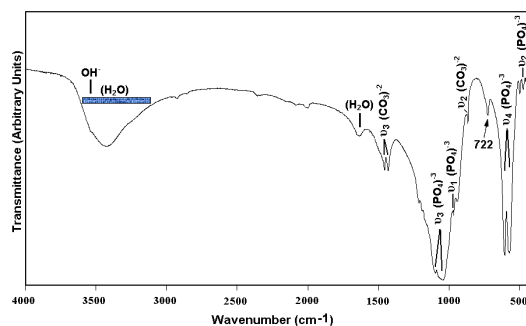
شکل (۵). آنالیز عنصری EDX محصول پس از عملیات حرارتی در دمای 600°C .

تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از محصول قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای 600°C در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به شکل (a) ۶ ملاحظه می شود که ذرات عمدتاً مورفولوژی شبه کرولی داشته و متوسط اندازه قطر ذرات $31 \pm 6 \text{ nm}$ می باشد. همچنین محصول بدست آمده از فرآیند عملیات حرارتی نیز عمدتاً دارای مورفولوژی شبه کرولی بوده و میانگین اندازه ذرات $29 \pm 9 \text{ nm}$ می باشد (b) ۶. با توجه به تصاویر این نتیجه حاصل می شود که عملیات حرارتی در دمای 600°C نقش به سزایی بر مشخصات ظاهری محصول نداشته و مشخصات ظاهری محصول قبل و بعد از فرآیند آنیل تقریباً یکسان است. همچنین از آنجائیکه نانو ذرات با مورفولوژی کرولی در مقایسه با مورفولوژیهای نامنظم در فرآیند استخوان سازی از اهمیت بیشتری برخوردارند بنابراین محصولات بدست آمده می تواند در کاربردهای مهندسی بافت مورد توجه باشد [۱۱].

فلوئور شده و مویید جایگزینی یونهای فلوئور به جای یونهای هیدروکسیل در ساختار آپاتیت می باشد. همچنین حضور پیکهای 1422 ، 865 و 1456 cm^{-1} که مربوط به گروه کربنات می باشد نشان می دهد که برخی از یونهای کربنات جایگزین یونهای فسفات در ساختار آپاتیت شده اند. همانگونه که گفته شد، نانو ساختارهای فلوئور آپاتیت به دلیل انحلال کم در شرایط اسیدی برای کاربردهای دندانانی مناسب هستند بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده از طیف سنجی مادون قرمز محصول بدست آمده می تواند در کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گیرد.

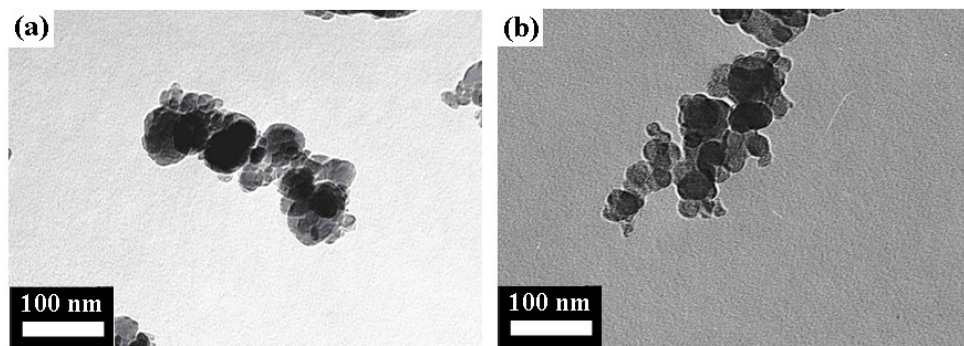


شکل (۳): درجه بلوری شدن محصول قبل و پس از عملیات حرارتی در دمای 600°C .



شکل (۴): طیف مادون قرمز از محصول پس از عملیات حرارتی در دمای 600°C .

در شکل ۵ نتایج آنالیز عنصری EDX نشان داده شده است. با توجه به شکل عدم حضور کربن از یک سو و حضور فلوئور در



شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از محصول. (a) قبل از عملیات حرارتی و (b) بعد از عملیات حرارتی در دمای 600°C .

قبل و بعد از عملیات حرارتی نیز این حقیقت را نمایان می‌کند که عملیات حرارتی در دمای 600°C منجر به بهبود درجه بلوری شدن محصول می‌شود. طیف سنجی مادون قرمز نیز موید جایگزینی یونهای فلئوئور به جای یونهای هیدروکسیل در ساختار آپاتیت می‌باشد. نتایج آنالیز عنصری و میکروسکوپی نیز نشان می‌دهند که محصول عاری از هرگونه آلودگی پایدار بوده و از مشخصات ظاهری مناسبی برخوردار است.

۵. قدردانی

پدینوسبیله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد جهت انجام پژوهش حاضر قدردانی می‌شود.

۴. نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از پژوهش حاضر نشان می‌دهند که روش سنتز مکانوشیمیایی می‌تواند به طور موفقیت آمیزی جهت تولید نانو ذرات فلئوئور آپاتیت مورد استفاده قرار گیرد. ارزیابی‌های فازی نشان می‌دهد که محصول بدست آمده قبل و بعد از فرآیند عملیات حرارتی تک فاز فلئوئور آپاتیت می‌باشد، بنابراین اگر تولید محصول تک فاز فلئوئور آپاتیت هدف باشد شرایط ارائه شده می‌تواند مورد توجه قرار گیرد. همچنین عملیات حرارتی در دمای 600°C تاثیری بر دگرگونی فازی و تشکیل فازهای جدید نداشته و پس از عملیات حرارتی متوسط اندازه دانه کریستالی و کرنش شبکه به ترتیب به $3 \pm 36 \text{ nm}$ و 0.291% رسیده است. محاسبات درجه بلوری شدن محصول

مراجع

- 1- Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A., "Nanocrystalline Calcium Phosphate Ceramics in Biomedical Engineering," *Materials Science and Engineering C*, 27 (2007), pp 441-449.
- 2- Nikecic I., Jokanovic V., Mitric M., Nedic Z., Makovec D., Uskokovic D., "Mechanochemical Synthesis of Nanostructured Fluorapatite/Fluorhydroxyapatite and Carbonated Fluorapatite/Fluorhydroxyapatite," *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004), pp 2565-2574.
- 3- Chen Y., Miao X., "Thermal and Chemical Stability of Fluorohydroxyapatite Ceramics with Different Fluorine Contents," *Biomaterials*, 26 (2005), 1205-1210.
- 4- Barinov S.M., Shvorneva L.I., Ferroc D., Fadeeva I.V., Tumanov S.V., "Solid Solution Formation at the Sintering of Hydroxyapatite-Fluorapatite Ceramics," *Science and Technology of Advanced Materials*, 5 (2004), pp 537-541.
- 5- Jantova S., Theiszova M., Letasiova S., Birosova L., Palou T.M., "In Vitro Effects of Fluor-Hydroxyapatite, Fluorapatite and Hydroxyapatite on Colony Formation, DNA Damage and Mutagenicity," *Mutat Res* 652 (2008), pp 139-144.
- 6- Zhang H., Zhu H., Xie Z., "Mechanochemical-Hydrothermal Synthesis and Characterization of Fluoridated Hydroxyapatite," *Materials Research Bulletin* 40 (2005), pp 1326-1334.
- 7- Silva C.C., Graca M.P.F., Valente M.A., Sombra A.S.B., "Crystallite Size Study of Nanocrystalline Hydroxyapatite and Ceramic System with Titanium Oxide Obtained by Dry Ball Milling," *Journal of Materials Science* 42 (2007), pp 3851-3855.
- 8- De Castro C.L., Mitchell B.S., (2002), "Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles", American Scientific Publishers, Los Angeles.
- 9- Suryanarayana C., "Mechanical Alloying and Milling," *Progress in Materials Science* 46 (2001), pp 1-184.

- 10- Seckler M.M., Danese M., Derenzo S., Valarelli J.V., Giuliotti M., Rodriguez-Clemente R., "Influence of Process Conditions on Hydroxyapatite Crystallinity Obtained by Direct Crystallization," *Materials Research* 2 (1999), pp 59-62.
- 11- Nayar S., Sinha M.K., Basu D., Sinha A., "Synthesis and Sintering of Biomimetic Hydroxyapatite Nanoparticles for Biomedical Applications," *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 17 (2006), pp 1063-1068.

Archive of SID