

بررسی تحولات فازی و ریز ساختاری پودر نانو کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت -آلومینا سنتز شده به روش سل - ژل

بهنام گرکانی'،جعفر جوادپور'، حامد ناصر زشکی"، حمید رضا صمیم'

چکیدہ :

تهیه کامپوزیت هایی بر پایه هیدروکسی آپاتیت و استفاده از ذرات α-Al₂O₃ به عنوان فاز تقویت کننده ازجمله راههای بهبود خواص مکانیکی ضعیف بیوسرامیک های آپاتیتی می باشد . در این پژوهش پودر نانو کامپوزیتی HAp-Al₂O₃ با ۲۰،۲۰،۲۰٪ وزنی آلومینا به روش سل – ژل کلوئیدی سنتزشد. به منظور بررسی تحولات فازی و شناسایی پیوندهای شیمیایی ایجاد شده به ترتیب از آنالیز پراش پرتو X(XRD) و طیف سنجی پرتو فروسرخ (FT-IR) استفاده شد . ریز ساختار و مورفولوژی پودر نانو کامپوزیتی توسط مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان میدهد که تبلور فاز زمینه (HAp) در دمای حدود C⁰ ۲۰۰۰ روی میدهد . افزایش درصد وزنی آلومینا بر پایداری حرارتی و درجه بلورینگی فاز HAp تا دمای C⁰ ۲۰۰۰ تاثیری نداشته و از رشد ذرا ت حین عملیات حرارتی جلوگیری نموده است .

واژههای کلیدی: هیدرو کسی آپاتیت ، آلومینا، نانو کامپوزیت ،سل-ژل

مقدمه:

بیو سرامیک های هیدروکسی آپاتیتی به دلیل زیست سازگاری مطلوب وهمچنین قابلیت برقراری پیوند با بافت استخوان ، از جمله مهمترین بیوسرامیک هایی میباشند که در سالیان اخیر مورد مطالعه قرار گرفته اند. آنچه که دامنه ی استفاده از این بیو سرامیک ها را به خصوص در مواضع تحت بار محدود نموده است ، تردی و

- ۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم وصنعت ایر ان
- ۳_ دانشجو کارشناسی ارشد مهندسی مواد سرامیک ، دانشکده مهندسی مواد ومتالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران
 - ۴- استادیار ، دانشکده مهندسی مواد ومتالورژی دانشگاه علم وصنعت ایران

بررسی تحولات فازی و ریز ساختاری پودر

خواص مکانیکی ضعیف این مواد میباشد[۱] . راه حل های متعددی جهت بهبود خواص مکانیکی هیدرو کسی آپاتیت ارائه شده است .

تهیه کامپوزیت هایی بر پایه هیدروکسی آپاتیت و استفاده از فایبرهای فلزی ، زیرکونیا (ZrO₂) سیلیکون نیترید (Si₃N₄) ، تیتان (TiO₂) و آلومینا (Al₂O₃) باعث تقویت وبهبود خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت میگردد[۲-۴].

نانو کامپوزیت هایی بر پایه هیدروکسی آپاتیت علاوه بر خواص مکانیکی مطلوب ، به دلیل سطح مخصوص بالای ذرات زیست فعالی بالاتری نیز در مقایسه با کامپوزیت های معمول بر پایه هیدروکسی آپاتیت داشته و در نتیجه قابلیت استفاده از آن به عنوان بافت تحت بار افزایش می یابد [۵] . از جمله این نانو کامپوزیت ها ، نانو کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-آلومینا (HAp-Al₂O₃) میباشد که تلفیقی از زیست فعالی هیدروکسی آپاتیت به هراه خواص مکانیکی آلومینا در بر دارد . در این پژوهش جهت سنتز پودر نانو کامپوزیتی -HAp اAp آپالیت محصول فراوری شده نسبت به فرایند های معمول ،جهت سنتز نانو ذرات HAp ویکنواختی بالاتر محصول فراوری شده نسبت به فرایند های معمول ،جهت سنتز نانو ذرات HAp بالا و همچنین استفاده از الکوکسیدها(بر خلاف فرایند سل- ژل الکوکسیدی) نمیباشد[۶] .

مواد و روش تحقیق:

در این تحقیق پودر نانو کامپوزیتی HAp-Al₂O3 شامل زمینه هیدروکسی آپاتیت به هراه ۱۰،۲۰ و ۳۰٪ وزنی تقویت کننده ذره ای آلومینا به روش سل-ژل کلوئیدی سنتز شد .

ابتدا مقادیر مشخصی از نمک کلسیم نیترات تتراهیدرات (Ca(NO₃)₂.4H₂O.MERCK) و پنتا اکسید فسفر (P₂O₅. MERCK) با نسبت اتمی Ca/P = 1/۶۷ به صورت جداگانه در اتانول(P₂O₅. MERCK) حل شده و پس از انحلال کامل، محلول حاوی پنتا اکسید فسفر به محلول کلسیم نیترات تترا هیدرات اضافه شد (محلول A) . پودر نانومتری (TAIMEICRON TM-D SERIES) Al₂O₃ (TAIMEICRON TM-D SERIES در اتانول ریخته شد و به منظور شکسته شدن آگلومره های آن به مدت ۱۰ دقیقه التراسونیک گردید . سوسپانسیون مذکور با نسبت ۲۰،۱۰ و ۳۰ ٪ وزنی به محلول A اضافه و به منظور ایجاد یکنواختی به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی همزده شد . پس از حدود ۲۴ ساعت پیر سازی در دمای اتاق سل به ژل تبدیل شد . ژل مورد نظر به " پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران "

مدت ۲۴ ساعت در دمای ⁰C ۸۰ خشک و پس از هاون سایی، به منظور بررسی رفتار حرارتی پودر حاصله آنالیز حرارتی STA توسط دستگاه PC/PG STA 409 ساخت شرکت NETZSCH با نرخ حرارت دهی ۱۰⁰ c /min بررسی شد . ترکیبات فازی و کریستالی توسط آنالیز پراش پرتو X(XRD) و دستگاه دیفراکتومتر No⁰ c /min بررسی شد . ترکیبات فازی و کریستالی توسط آنالیز پراش پرتو X(D) و دستگاه دیفراکتومتر این prove cuka این و در مطالعه قرار گرفت . جهت شناسایی پیوندهای شیمیایی موجود از دستگاه طیف سنج TI ساخت شرکت WEGA/TESCA استفاده گردید . درات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA/TESCAN استفاده گردید .

نتايج وبحث:

بررسي آناليز حرارتي (DTA/TG) :

نتایج آنالیز حرارتی DTA/TG نمونه کامپوزیتی HAp/Al₂O₃ با ۲۰٪ وزنی آلومینا در شکل ۱ نشان داده شده است.



شكل 1. منحنى DTA/TG پودر كامپوزيتي ۲۰٪ وزني آلومينا

منحنی TG کاهش وزنی حدود ۵۱ ٪ را نشان میدهد. ۱۷ ٪ کاهش وزن مربوط به گرمایش نمونه از دمای اتاق تا حدود ⁰C ۲۰ بوده و این درصد کاهش وزن همراه پیک های گرماگیر در محدوده ی ۷۰ و^CC ۱۹۰ ناشی از تبخیر اتانول باقی مانده در نمونه و همچنین خروج آب کریستالی کلسیم نیترات استفاده شده به عنوان ماده اولیه میباشد . سهمی از کسیم نیترات هنگام انحلال در اتانول ، تشکیل الکوکسید نیترات نداده و به صورت آزاد باقی مانده است [۷] . بررسی الگوی پراش پرتو X در شکل ۲ حضور فاز کلسیم نیترات قبل ازعملیات حرارتی را تایید میکند . ۳۴ ٪ کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۷۰ تا ⁰ ۵۰ روی میدهد . این کاهش وزن همراه با پیک های ضعیف گرماگیر در محدوده دمایی ⁰ ۲۰۰ و پیک پهن گرماگیر در دمای ⁰C ۵۳ میده تر تیب مربوط به خروج عوامل (OET) الکوکسید نیترات و تجزیه گرو ههای ۱۸۵ باقی مانده در نمونه میباشد[۷]. پیک گرمازای ظاهر شده در محدوده دمایی ⁰ ۳۰۰ تبلور فاز هیدروکسی آپاتیت(HAP) در این دما را نشان میدهد .

آناليز پراش پرتو X (XRD) :

الگوی پراش پرتو X برای کامپوزیت HAp-Al₂O₃ با ۲۰٪ وزنی آلومینا قبل از کلسیناسیون در شکل ۲ بیانگر حضور فازهای کلسیم نیترات ، کوراندوم و عدم تشکیل فاز HAp در دمای محیط میباشد . مقایسه الگوی پراش پرتو X این نمونه پس از کلسیناسیون در ^OC (شکل۳) با اطلاعات موجود در کارت (JCPDS#9-432) تشکیل فاز HAp را به عنوان فاز غالب نشان میدهد . پهن و نا واضح بودن پیک های فاز HApدر مقایسه با شدت پیک های فاز AD را به عنوان فاز غالب نشان میدهد . پهن و نا واضح بودن پیک های فاز PA در مقایسه با شدت پیک های فاز AD را به عنوان فاز الب نشان میدهد . پهن و نا واضح بودن پیک های فاز PA در مقایسه با شدت پیک های فاز AD در این دما به ^OC ، بلورینگی کم فاز PA در این دما را نشان داده که با افزایش دما به ^OC پهنای پیک ها کاسته و پیک های فاز HAp آشکارتر میگردند .تشکیل فاز بتا تری کلسیم فسفات (PT-β) پس از کلسیناسیون در ^OC ، ۹۰ برا ثر تجزیه فاز هیدروکسی آپاتیت به تری کلسیم فسفات مطابق واکنش(۱) می باشد .



شکل ۲. الگوی پراش پرتو X کامپوزیت ۲۰٪ وزنی آلومینا قبل از کلسیناسیون

" پنجمین همایش مشتر ک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران "



```
شکل ۳. الگوی پراش پرتو X پودر نانو کامپوزیتی ۲۰٪ وزنی آلومینا پس از کلسیناسیون در دمای (الف) ۲۰۰ (ب) ۲۰۰
```

ج) C° ۰۰۰

تجزیه فاز هیدروکسی آپاتیت به تری کلسیم فسفات در دمای 0 عدم استو کیومتری شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت را نشان میدهد. حضور مقادیری کلسیم نیترات تتراهیدرات بصورت آزاد تشکیل شبکه هیدروکسی آپاتیت هراه نقص ساختاری در مواضع کاتیون $^{2+}$ را موجب شده در نتیجه باعث بهم خوردن نسبت اتمی 0 ۲۰۹ میراه نقل موجود در جدول ۱ نشان میدهد با افزایش دما به 0 ۹۰۰ علاوه بر افزایش درجه بلورینگی فاز HAp میزان فاز 0 ۲CP نیز افزایش میابد.

درجه بلورینگی فاز HAp به کمک الگوی پراش پرتو X مطابق با روش pang از رابطه زیر محاسبه شد [۸].

$$Xc = 1 - (V_{112/300} / I_{300})$$
 : pang ابطه

در رابطه فوق I₃₀₀ شدت پیک مربوط به صفحه (۳۰۰) و 300/ 112 V شدت دره موجود بین پیک های مربوط به صفحات (۱۱۲) و(۳۰۰) میباشد .

کسر حجمی فاز TCP -β از رابطه(۱) محاسبه گردید [۹].

 $X_{\beta}=P.W_{\beta}/1+(P-1)(W_{\beta})$ (۱) رابطه (۱)

 $P{=}I_{H(211)}{/}I_{\beta\;(0210)} \quad , \quad W_{\beta}{=}I_{\beta\;(0210)}{/}I_{B\;(0210)} + I_{H(211)}$

بررسی تحولات فازی و ریز ساختاری پودر

دمای کلسیناسیون	درجه بلورينگی(٪)	کسر حجمی β-TCP
4	41	_
۶	۶ ۸	۰/۳۸
٩٠٠	۸۱	•/۴۶

جدول 1.مقایسه درجه بلورینگی فاز HAp و کسر حجمی β-TCP در دماهای مختلف

الگوی پراش پرتو X مربوط به نمونه های هیدروکسی آپاتیت خالص و کامپوزیت HAp/Al₂O₃ با ۱۰،۲۰ و ۳۰٪ وزنی آلومینا پس از کلسیناسیون در ⁰C ۹۰۰ (شکل ۴) و همچنین نتایج موجود در جدول (۲) نشان میدهد که حضور فاز A-Al₂O₃ و افزایش درصد وزنی آن تاثیری بر میزان تجزیه فاز HAp به G-TCP و همچنین درجه بلورینگی فاز HAp ندارد . به عبارت دیگر آلومینا بر خلاف تقویت کننده هایی مانند ZrO₂ [۹] از نظر شیمیایی نسبت به فاز HAp خنثی بوده و تا دمای ⁰C ۹۰۰ هیچ واکنشی با فاز HAp نمیدهد .



شکل ٤. الگوی پراش پر تو X مربوط به نمونه های (الف)هیدروکسی آپاتیت خالص (ب) نانوکامپوزیت ۱۰ (ج) ۲۰ (د) ۳۰٪ وزنی آلومینا پس از کلسیناسیون در C۰ ۹۰۰ به مدت یک ساعت

" پنجمین همایش مشتر ک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران "

نمونه	درجه بلورينگی(٪)	کسر حجمیβ-TCP
خالص	٨١	• /۴۵
·/. \ •	٨١	• /۴٧
·/.Y•	vv	•/40
·/. * *	٨٠	• /۴۶

جدول ۲. مقایسه درجه بلورینگی فاز HAp و کسر حجمی فاز β-TCP در نمونه های مختلف

آنالیز طیف سنجی پرتو فروسرخ (FT.IR):

پودر هیدروکسی آپاتیت خالص و همچنین پودر کامپوزیتی ۲۰،۱۰ و ۳۰٪ و زنی آلومینا پس از کلسیناسیون در FT.IR موردبررسی آنالیز FT.IR قرار گرفتند. نتایج بررسی در شکل ۵ نشان داده شده است .حضور باند های جذبی در نواحی تقریبی FOI Cm⁻¹ و ۶۰۱ Cm⁻¹ و کیک های موجود در نواحی ¹ P ۲ Cm⁻¹ و ۶۰۱ Cm⁻¹ مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات و پیک های موجود در نواحی ¹ محمد ۲ Cm⁻¹ و ۲۰۰۲ Cm⁻¹ مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت هستند . پیک های ضعیف و پهن موجود در نواحی ¹⁻ ۲۰۲ Cm⁻¹ و ۲۰۰۰ Cm⁻⁰ مربوط به گروه کربنات میباشد . با توجه به دمای کلسیناسیون (۲۰^۰ ۹) و همچنین دمای تجزیه ترکیب (۲۵⁻⁰ CaCO) مدر کمه) ، میتوان نتیجه گرفت حضور گروه کربنات ناشی از جذب شیمیایی 2O2 موجود در هوا در سطح ذرات فاز HAP میباشد. پیک های ظاهر شده در نواحی ¹⁻ ۳۵۰ ۲ و ۲۰۰۰ موجود در اسطح ذرات هیدروکسیل موجود در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت میباشد[۹] . شدت این پیک ها معرف تشکیل شبکه فاز محمد الم میباشد. پیک های مناصر در ک⁰ ۹۰۰ میباشد ایا . شدت این پیک ها معرف تشکیل شبکه مهدروکسی آپاتیت با بلورینگی مناسب در ¹⁰ ۹۰۰ میباشد. نتایج بررسی الگوی پراش پرتو X درشکل ۴ و همچنین مقادیر محاسبه شده به کمک رابطه Par ۹ ، این موضوع را تایید میکند . پیک ظاهر شده در ناحیه¹⁻ ۲۰۰ ۲۰۰ مربوط به ارتعاش کششی پیوند O الم در شبکه بلوری آلومینا میباشد [۱۰] . با افزایش ناحیه¹⁻ معرفتان میباشد . پیک ظاهر شده در نوادی آمر میبکه بلوری آلومینا میباشد [۱۰] . با افزایش درصد وزنی آلومینا پهنا و شدت این پیک ها افزایش میابد .



شکل ۵. آنالیز FT.IR نانو کامپوزیت HAp-Al₂O₃ (الف) ۱۰ (ب) ۲۰ (ج) ۳۰% وزنی آلومینا پس از کلسیناسیون در ۹۰۰^۰C

بررسی ریز ساختار و مورفولوژی :

HAp- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در شکل ۶ نشان میدهد پودر نانو کامپوزیتی -HAp Al₂O₃ ازذرات ریز کروی تشکیل شده است . این ذرات به علت سطح مخصوص بالای نانو ذرات، بهم چسبیده و آگلومره های بزرگتری ایجاد نموده اند . به کمک تحلیل نرم افزاری تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی محدوده اندازه ذرات در هر سه درصد وزنی محاسبه گردید . محدوده اندازه ذرات در نمونه ۱۰٪ وزنی آلومینا . اکمسه . در نمونه ۲۰٪ وزنی آلومینا ۳۰ –۵۲ و در نمونه ۳۰٪ وزنی آلومینا ۳۰ – ۳۰ میباشد . " پنجمین همایش مشترک انجمن مهندسین متالورژی و جامعه علمی ریخته گری ایران "

ب







ج

شکل 7. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانو کامپوزیت (الف) ۱۰ (ب) ۲۰ (ج) ۳۰٪ آلومینا پس از کلسیناسیون در

۹۰۰[®] به مدت یک ساعت

به نظر میرسد با افزایش درصد وزنی آلومینا اندازه ذرات کاهش یافته که میتواند ناشی از ممانعت آلومینا از رشد ذرات حین عملیات حرارتی باشد .

نتيجه گيري :

– در سنتز نانو کامپوزیت HAp-Al₂O₃ به روش سل– ژل کلوئیدی ، تبلور فاز زمینه(HAp) در دمای حدود ۳۰۰⁰C صورت گرفته و پس از کلسیناسیون در دمای C⁰C درجه بلورینگی آن به حدود ۸۰٪ میرسد .

– افزایش درصد وزنی آلومینا تاثیری بر درجه بلورینگی و همچنین پایداری حرارتی فاز هیدروکسی آپاتیت تا دمای °C ندارد .

– با افزایش درصد وزنی آلومینا اندازه ذرات کاهش یافته به گونه ای که در نمونه ی ۳۰٪ وزنی آلومینا پس از کلسیناسیون در ۹۰۰⁰C محدوده اندازه ذرات ۱۰۳ nm ۲۰۰–۳۸ می باشد .

مراجع:

[1] . V.VSilva ,F.S.Lameiras "Synthesis and characterization of composite powders of partially stabilized zirconia and hydroxyapatite", Materials Characterization 45(2000) 51-59

[2].Horng Yih Juang, Min Hsiung Hon, "Fabrication and mechanichal properties of hydroxyapatite-alumina composites", Materials science and Engineering C2(1994)77-81

[3] . J.Li,S. Forberg and L.Hermansson, Biomaterials, 12(1991)438

[4].Kondo,K, Okuyama, M,, Ogawa, H and Shibata, Y,, " *Preparation of high-strength apatite ceramics*", Communications J.Am. Soc,, (1984) 222-223

[5]. B. Viswanath and N. Ravishankar, "Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites", Scripta Materialia 55(2006)863-866

[6].M.H.Fathi, A.Hanifi, "Evaluation and characterization of nanostructure hydroxyapatite powder prepared by simple sol –gel method", Materials letters 61(2007)3978-3983

[7].I1.Seok Kim, Prashant Kumta, "Sol- gel synthesis and characterization of nanostructured hydroxyapatite powder", Materials science and Engineering B111(2004)232-236

[8].Y.X.Pang, X. Bao, "Influence of Tempreture, Ripenning Time and Calcination on the Morphology and Crystalinity of Hydroxyapatite Naonoparticles" J.Eur.Ceram.Soc.,23(2003)1697-1704

[٩] . شهره خرسند ، محمد حسین فتحی، " بررسی ریزساختار پودر نانو کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت / آلومینا تولید شده به روش سل – ژل " ، همایش ملی نانو مواد و نانو تکنولوژی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد اردیبهشت ۱۳۸۸

[10].Yun-Mo Sung, Dae-Hee Kim, "Crystallization characterization of yttria-stabilized zirconia/hydroxyapatite composite nanopowder", Journal of Crystal Growth 254(2003)411-417

Phase transformations and microstructure of hydroxyapatite / alumina nanocomposite powders synthesized via sol - gel method

Behnam Garakani*, Jafar Javadpour, Hamed Naser Zoshki, Hamid Reza Samim

* Department of Metallurgical and Materials Engineering ,Iran university of Science and Technology , Tehran, Iran

garakanibehnam@yahoo.com

Abstract

Preparation of hydroxyapatite- based nanoccomposites and the use of α -Al₂O₃ particles as reinforcing phase, including ways to improve the mechanical properties of apatite Bioceramics. In this study, HAp-Al₂O₃ nanocomposite with 10,20,30% wt alumina was synthesized via colloidal sol - gel method . structural evolution during the synthesis of hydroxyapatite /alumina nanocomposite is investigated by using X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FT-IR) .The microstructural and morphology were studied using scanning electron microscopy (SEM) . This study showed the successful formation of HAp phase after a low tempreture calcination proccess at 300 $^{\circ}$ C. Increasing alumina weight percentage has no effect on temperature and degree of crystallinity HAp phase and and presence of Al₂O₃ particles among hydroxyapatite particles resulted in grain growth inhibition of HA particles.

Keywords: hydroxyapatite, alumina, nanocomposite, sol-gel