

# هشتمین کنگره سرامیک ایران

۱۳۹۰ - ۱۴ اردیبهشت  
تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران

8<sup>th</sup> IRANIAN CERAMIC CONGRESS

# مجموعه مقالات

## سنتر شیمیایی و بررسی پایداری حرارتی پودر کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-آلومینا

بهنام گرانی، جعفر جوادپور، حمیدرضا رضایی، حمیدرضا صمیم  
garakanibehtnam@yahoo.com

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

### چکیده:

در این پژوهش پودر کامپوزیتی  $\text{HAp-Al}_2\text{O}_3$  با زمینه هیدروکسی آپاتیت و نسبت  $\text{Ca}/\text{P} = 1/72$  به همراه ۱۰٪ درصد وزنی تقویت کننده آلومینا به روش هم رسوی دو مرحله‌ای سنتر و ترکیبات فازی و کریستالی پودر کامپوزیتی توسط آنالیز اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) مطالعه شد. جهت بررسی مورفولوژی و ریز ساختار پودر سنتر شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. مطالعات انجام شده بر نمونه‌های کلسینه در  $1200^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد با افزایش درصد وزنی آلومینا، پایداری حرارتی فاز هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در نمونه ۳۰٪ درصد وزنی آلومینا، فاز هیدروکسی آپاتیت به طور کامل به فاز تری کلسیم فسفات (TCP) تجزیه می‌شود.

### کلیدواژه:

کامپوزیت، هیدروکسی آپاتیت، آلومینا، پایداری حرارتی.

### ۱- مقدمه

بیو سرامیکها دسته‌هایی از مواد سرامیکی هستند که به منظور تقویت، ترمیم و یا تعویض قسمت‌هایی از بافت، اعضای معیوب و یا از کار افتاده بدن انسان به مدت محدود و یا نامحدود به کار برده می‌شوند. در این میان هیدروکسی آپاتیت ساختار و ترکیب شیمیایی مشابه استخوان داشته و قابلیت برقراری پیوند با سلول‌های استخوانی را دارا می‌باشد. علیرغم این مسائل، خواص مکانیکی ضعیف، تردی و شکننده بون دامنه کاربردهای زیستی آن را محدود نموده است. راه حل‌های متعددی جهت بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت ارائه شده است. تهیه کامپوزیت‌هایی بر پایه هیدروکسی آپاتیت و استفاده از فایبرهای فلزی، زیرکونیا ( $\text{ZrO}_2$ )، سیلیکون نیترید ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), تیتان ( $\text{TiO}_2$ ) و آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) باعث بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت می‌گردد.

### ۲- مروری بر منابع مطالعاتی

#### ۲-۱- رفتار حرارتی هیدروکسی آپاتیت

تبديلات فازی هیدروکسی آپاتیت به مقدار زیادی به درجه ناخالصی‌های آن ویا به عبارت دیگر به درجه استوکیومتری آن بستگی دارد. بنابر بررسی‌های صورت گرفته بلور هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری تا دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  در حضور بخار آب کاملاً پایدار باقی می‌ماند و هیچ گونه تحولات فازی در آن رخ نمی‌دهد [۱]. در مقابل، هیدروکسی آپاتیت غیر استوکیومتری در دمای حدود  $800^{\circ}\text{C}$  به یک ماده دو فازی که مخلوطی از فازهای هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات است، تبدیل می‌شود. به عبارت کلی ترکیبات کلسیم فسفاتی که در آنها  $\text{Ca} / \text{P} < 1/667$  می‌باشد بعد از کلسیناسیون در محدوده دمایی  $700^{\circ}\text{C}$  تا  $1100^{\circ}\text{C}$  به هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری و اکسید کلسیم و در صورتی که  $1/667 < \text{Ca} / \text{P} < 1/5$  باشد به هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری و تری کلسیم فسفات تجزیه می‌شود [۲-۳].

# هشتمین کنگره سرامیک ایران

۱۴-۱۳ اردیبهشت ۱۳۹۵  
تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران

8<sup>th</sup> IRANIAN CERAMIC CONGRESS

# مجموعه مقالات

## ۲- کامپوزیت‌های پایه هیدروکسی آپاتیتی

یکی از محدودیت‌های استفاده از هیدروکسی آپاتیت در مواضع تحت بار خواص مکانیکی ضعیف آن می‌باشد. برای رفع این محدودیت هیدروکسی آپاتیت زیست فعال را به صورت پوشش بر سطح کاشتی‌های فلزی و یا به عنوان کامپوزیت استفاده می‌کنند. البته باید توجه کرد که با ورود مواد خارجی به داخل زمینه هیدروکسی آپاتیت، احتمال تجزیه آن به تری کلسیم فسفات افزایش می‌یابد [۴]. از جمله کامپوزیت‌های ساخته شده کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-آلومینا است که تلفیقی از زیست فعالی فاز (HAp) به همراه خواص مکانیکی آلومینا را در بر دارد. بیشترین تحقیقات انجام شده بر محور ساخت کامپوزیت HAp-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بصورت بالک و سپس اندازه‌گیری خواص مکانیکی آن صورت گرفته است. در این حالت هیدروکسی آپاتیت و آلومینا بصورت جداگانه از روش رسوب گیری شیمیایی سنتز و سپس در بالمیل‌های معمولی مخلوط می‌گردند [۶-۷].

## ۳- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق پودر کامپوزیتی شامل زمینه هیدروکسی آپاتیت به همراه ۱۰-۲۰-۳۰ درصد وزنی تقویت کننده ذرهای آلومینا به روش هم رسوبی دو مرحله‌ای (two step) سنتز شد. ابتدا مقادیر مشخصی از کلسیم نیترات تتراهیدرات (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.Merck) و دی آمونیوم هیدروژن فسفات (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.Merck) با نسبت Ca/P= ۱/۷۲ به مدت ۱ ساعت و در دمای ۲۵°C به محلول (CaNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O اضافه شد. سل بست آمده به مدت ۲ ساعت بروی همزن مغناطیسی مخلوط گردید تا کاملاً یکنواخت گردد (سل H). سپس مقدار مشخصی آلومنیوم نیترات نتا هیدرات (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O. Merck) در آب دی یونیزه با دمای ۲۵°C حل و محلول ۰/۲ M به مدت ۲۴ ساعت پیر سازی شده و سپس سل A با نسبت وزنی ۱۰-۲۰-۳۰ به سل H اضافه شد. سل نهایی به مدت ۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی مخلوط شد و به مدت ۱ ساعت مخلوط شد (سل A). سل های A و H به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰°C خشک گردید و پس از خردایش در هاون، در یک کوره مقاومتی با نرخ ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقتیه در دمای ۱۲۰۰°C به مدت یک ساعت کلسینه شد. جهت شناسایی پیوندهای شیمیایی در رسوب بdest آمده از دستگاه طیف سنج FT-IR ساخت شرکت BROCKER استفاده شد. ترکیبات فازی و کریستالی پودر کامپوزیتی پس از کلسیناسیون در ۱۲۰۰°C توسط آنالیز پراش پرتو ایکس و دستگاه دیفراکتومتر Philips Expert nm و Philips Expert nm مورد مطالعه قرار گرفت. برای مشاهده مورفولوژی و ریز ساختار ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA\TESCAN استفاده شد.

## ۴- نتایج و بحث

### ۴-۱- آنالیز FT-IR

پودر هیدروکسی آپاتیت خالص سنتز شده با نسبت Ca/P = ۱/۷۲ و همچنین پودر کامپوزیت ۲۰ درصد وزنی آلومینا بدون هیچ گونه عملیات حرارتی یا هر گونه تغییر شرایط مورد آنالیز FT-IR قرار گرفتند. نتایج بررسی

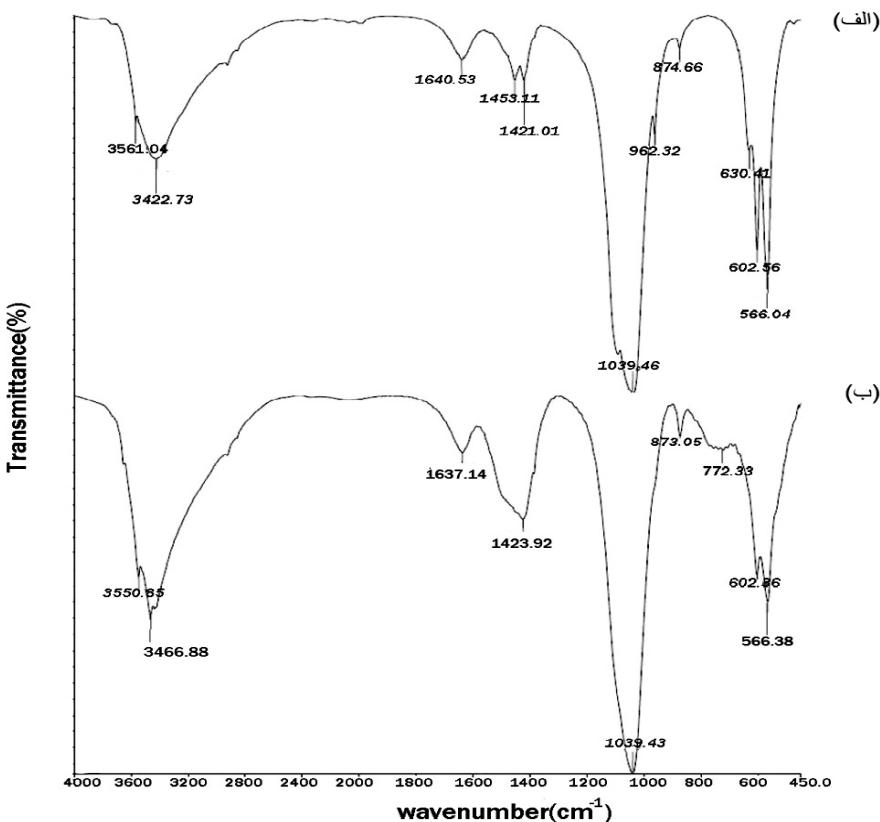
# هشتمین کنگره سرامیک ایران

۱۳۹۰-۱۴ اردیبهشت  
تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران

8<sup>th</sup> IRANIAN CERAMIC CONGRESS

# مجموعه مقالات

در شکل ۱ نشان داده شده است. حضور باندهای جذبی در نواحی تقریبی  $566\text{ cm}^{-1}$  و  $602\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات و پیکهای موجود در نواحی  $960\text{ cm}^{-1}$  و  $1039\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده حرکات کششی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت هستند. پیکهای ضعیف و پهن موجود در نواحی  $1421\text{ cm}^{-1}$  و  $1453\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروههای نیتراتی در مواد اولیه می‌باشند. پیکهای ظاهر شده در  $3561\text{ cm}^{-1}$  و  $3422\text{ cm}^{-1}$  معرف حرکات کششی یون‌های هیدروکسیل موجود در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. پیک کوچکی که در ناحیه  $872\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است مربوط به گروه فسفات اسیدی می‌باشد ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) که گاهی در ساختار بلوری هیدروکسی آپاتیت به صورت نقص ساختاری ظاهر می‌شود. [۷]



شکل ۱ - طیف FT-IR قبل از کلسیناسیون (الف) هیدروکسی آپاتیت خالص (ب) کامپوزیت ۲۰٪ وزنی آلومینا

نتایج آنالیز FT-IR نشان می‌دهد که در نمونه کامپوزیتی ۲۰ درصد وزنی آلومینا، پیک ضعیفی در ناحیه  $770\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. این پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{Al-O}$  در هیدروکسید آلومینیوم می‌باشد [۸]. همچنین شدت پیکهای موجود در نواحی  $3561\text{ cm}^{-1}$  و  $3422\text{ cm}^{-1}$  نسبت به نمونه هیدروکسی آپاتیت خالص بیشتر شده است. این امر ناشی از انطباق محل پیکهای مربوط به گروههای هیدروکسیل ساختاری و هیدروکسیل آب جذب شده در هیدروکسید آلومینیوم و هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. کاهش شدت پیکهای مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات در نواحی  $566\text{ cm}^{-1}$  و  $602\text{ cm}^{-1}$  عدم حضور پیکهای مربوط به حرکات کششی گروههای هیدروکسیل و فسفات ساختاری در محدوده  $960\text{ cm}^{-1}$  و  $1039\text{ cm}^{-1}$  و افزایش شدت پیک مربوط به گروه فسفات اسیدی در ناحیه  $872\text{ cm}^{-1}$  بیانگر کاهش درجه بلورینگی فاز HAp در نمونه

# هشتمین کنگره سرامیک ایران

۱۴-۱۳ اردیبهشت ۱۳۹۵  
تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران

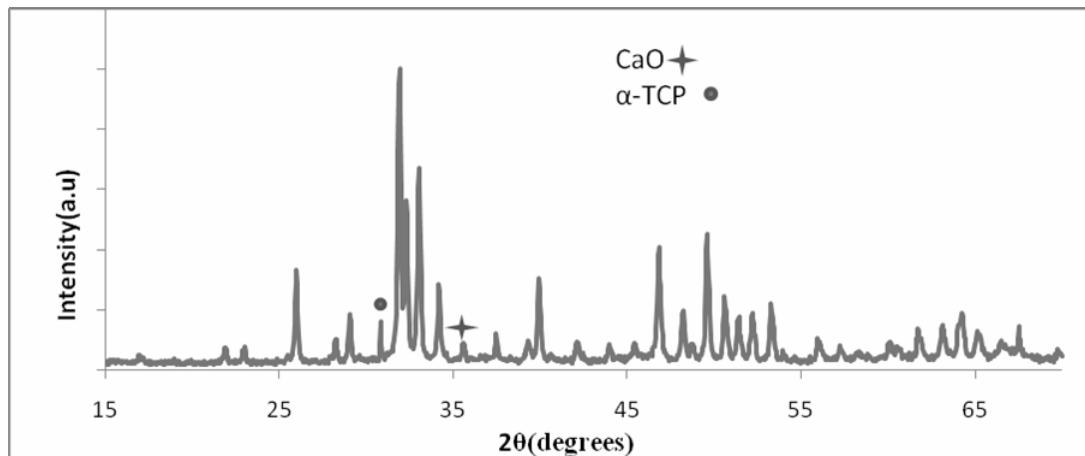
8<sup>th</sup> IRANIAN CERAMIC CONGRESS

مجموعه مقالات

کامپوزیتی نسبت به نمونه خالص می‌باشد. افزایش شدت پیک موجود در ناحیه  $1422\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند ناشی از میزان بیشتر گروههای نیترات موجود در مواد اولیه نمونه کامپوزیتی نسبت به نمونه هیدرولکسی آپاتیت خالص باشد.

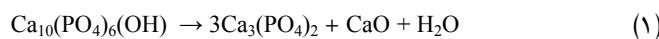
## ۲-۴- آنالیز XRD

الگوی پراش پرتو X برای هیدرولکسی آپاتیت سنتز شده با نسبت  $\text{Ca}/\text{P}=1/72$  بعد از کلسیناسیون در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X هیدرولکسی آپاتیت سنتز شده پس از کلسیناسیون در  $1200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت

مقایسه پیکهای این الگو با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد (JCPDS#9-432)، (JCPDS#9-348) و (JCPDS#37-1497) بیانگر حضور فاز هیدرولکسی آپاتیت به عنوان فاز غالب و همچنین تشکیل فازهای تری کلسیم فسفات ( $\text{TCP}-\alpha$ ) و اکسید کلسیم ( $\text{CaO}$ ) به میزان جزیی می‌باشد. تشکیل فازهای مذکور ناشی از تجزیه هیدرولکسی آپاتیت طبق واکنش (۱) می‌باشد [۶]:



درجه بلورینگی فاز هیدرولکسی آپاتیت به کمک الگوی پراش پرتو X مطابق با روش Pang از رابطه زیر محاسبه شد [۹]:

$$X_{\text{C}} = 1 - (\text{V}_{112/300} / \text{I}_{300}) : \text{Pang}$$

در رابطه فوق  $I_{300}$  شدت پیک مربوط به صفحه (۳۰۰) و  $\text{V}_{112/300}$  شدت دره موجود بین پیکهای مربوط به صفحات (۱۱۲) و (۳۰۰) می‌باشد. شکل ۳ الگوی پراش برای هر سه درصد وزنی کامپوزیت  $\text{HAp-Al}_2\text{O}_3$  سنتز شده پس از کلسیناسیون در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد.

مقایسه با الگوی پراش هیدرولکسی آپاتیت خالص، بیانگر تشکیل فاز  $\alpha$ -TCP به عنوان فاز غالب در هر سه درصد وزنی می‌باشد. با افزایش درصد وزنی آلومینا شدت پیکهای فاز هیدرولکسی آپاتیت و همچنین اکسید کلسیم کاهش یافته و در ۳۰ درصد وزنی آلومینا، هیچ پیکی از این دو فاز مشاهده نمی‌گردد. نکته قابل توجه عدم حضور پیکهای فاز آلومینا و تشکیل فازهای  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ،  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  و  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  به ترتیب در نمونه‌های حاوی ۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد وزنی آلومینا می‌باشد. تشکیل فازهای مذکور ناشی از واکنش بین  $\text{CaO}$  (حاصل از تجزیه هیدرولکسی آپاتیت) و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  طبق واکنش (۲) می‌باشد [۶].

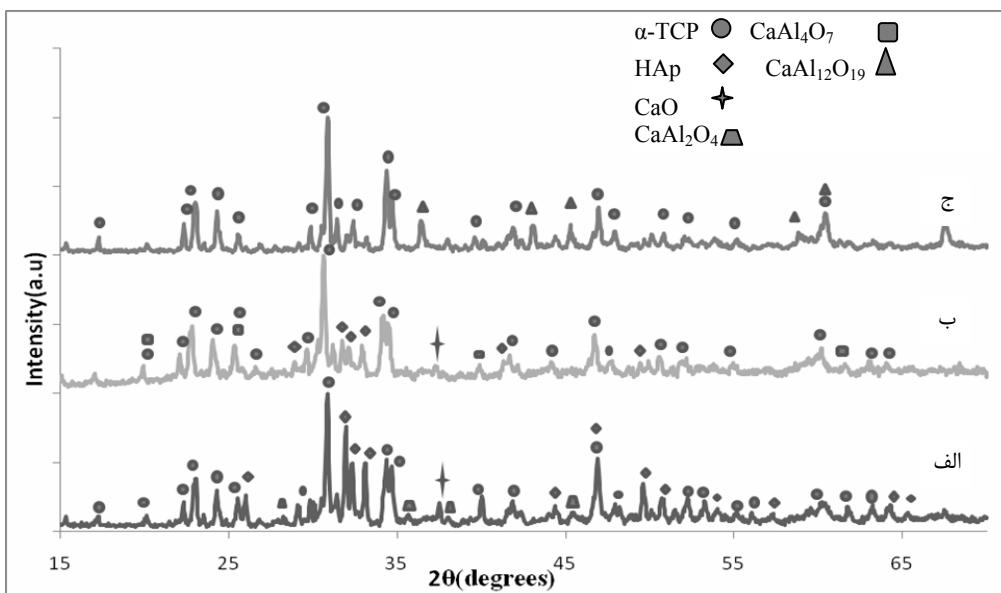


# هشتمین کنگره سرامیک ایران

۱۴-۱۳ اردیبهشت ۱۳۹۰  
تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران

8<sup>th</sup> IRANIAN CERAMIC CONGRESS

# مجموعه مقالات



شکل ۳- الگوی پراش پرتو X نمونه کامپوزیتی پس از کلسیناسیون در ۱۲۰۰°C به مدت ۱ ساعت

(الف) ۱۰٪ (ب) ۲۰٪ (ج) ۳۰٪ وزنی آلمینا

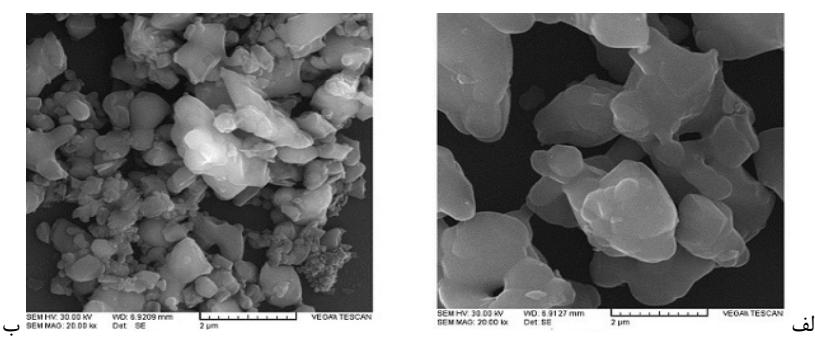
واکنش بین CaO و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> منجر به تشکیل فازهای کلسیم آلمیناتی شده و بنا بر اصل لوشاتلیه باعث افزایش سرعت تجزیه فاز هیدروکسی آپاتیت می‌گردد. مطابق جدول ۱، درجه بلورینگی فاز هیدروکسی آپاتیت محاسبه شده از روش Pang با افزایش درصد وزنی آلمینا کاهش می‌یابد و در ۳۰٪ وزنی آلمینا تجزیه کامل می‌شود.

جدول ۱- درجه بلورینگی فاز هیدروکسی آپاتیت در نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت خالص، ۱۰، ۲۰، ۳۰ درصد وزنی آلمینا

نمونه	درجه بلورینگی (%)
خالص	۹۲
۱۰٪ وزنی	۷۴
۲۰٪ وزنی	۳۹
۳۰٪ وزنی	-

### ۳-۴- بررسی ریزساختار و مورفولوژی

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت خالص و کامپوزیت ۲۰٪ وزنی آلمینا پس از کلسیناسیون در ۱۲۰۰°C به مدت ۱ ساعت با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ $\times$  در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) نمونه خالص، (ب) نمونه ۲۰٪ وزنی آلمینا

# هشتمین کنگره سرامیک ایران

۱۴-۱۳ اردیبهشت ۱۳۹۵  
تهران - دانشگاه علم و صنعت ایران

8<sup>th</sup> IRANIAN CERAMIC CONGRESS

# مجموعه مقالات

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی رویشی نشان می‌دهد که ذرات در این دما به صورت موضعی زینتر شده و بنظر می‌رسد ترکیبات کلسیم آلومیناتی تشکیل شده در نمونه کامپوزیتی (شکل ۴-ب) از رشد ذرات در دمای بالا جلوگیری نموده است.

## ۵-نتیجه‌گیری

از مجموع بررسی‌های صورت گرفته در پژوهش حاضر می‌توان به برخی نکات به عنوان نتیجه‌گیری اشاره کرد. با افزایش درصد وزنی آلومینا در کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-آلومینا از ۱۰ به ۳۰ درصد وزنی، درجه بلورینگی و در نتیجه پایداری حرارتی فاز هیدروکسی آپاتیت کاهش می‌یابد به گونه‌ای که در نمونه حاوی ۳۰ درصد وزنی آلومینا، پس از کلسيناسیون در دمای ۱۲۰۰°C واکنش تجزیه هیدروکسی آپاتیت به طور کامل انجام می‌شود. عدم تشکیل فاز  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - پس از کلسيناسیون در دمای ۱۲۰۰°C ناشی از واکنش بین  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{CaO}$  (حاصل از تجزیه هیدروکسی آپاتیت) و تشکیل فازهای کلسیم آلومیناتی می‌باشد.

## ۶-مراجع

1. B. W. Brown, P. W. Brown, B Constantz, "Hydroxyapatite and related Materials", CRCPress,1994.
2. Th. Leventouri, "Synthetic and biological Hydroxyapatite:crystal structure Questions", Biomaterials, 27(2006)3339-3342.
3. Y. SUN, G. Guo, Z. Wang, h. Guo, "Synthesis of single-crystal HAp nanorods", Ceram. Int.,32(2006)951-954.
4. ایمان مباشرپور، مهران صولتی هشجین، اصغر کاظمزاده، "تهیه و بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه آپاتیتی-آلومینا-زیرکونیا"، ششمین کنگره سرامیک ایران، ۱۳۸۶.
5. B. Viswanath, N. Ravishankar, "Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites", Scripta Materialia 55(2006)863-866.
6. Huaxia Ji , P. M. Marquis, "Preparation and characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced hydroxyapatite", Biomaterilas 1992, Vol. 13 No. 11.
7. هیدروکسی آپاتیت: نانو ذرات معدنی استخوان (خواص، کاربردها و روش‌های ساخت)، مهندس مهدی سادات شجاعی، ۱۳۸۹، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی.
8. X. Du, Y. Wang, X. Su m, J. Li, "Influence of PH value on microstructure and phase transformation of aluminium hydroxides", Powder Technology, Vol. 192, pp 40-46,2009.
9. Y. X. Pang, X. Bao, "Influence of Temperature, Ripening Time and Calcinations on the Morphology and Crystallinity of Hydroxyapatite nanoparticles" J. Eur. Ceram.Soc.,23(2003)1697-1704.