



دوازدهمین

همایش ملی - علمی دانشجویی مهندسی مواد و متالورژی ایران

12<sup>th</sup>

Student Scientific National Conference on  
Materials and Metallurgical Engineering

# CERTIFICATE OF PRESENCE

بسمه تعالی

بدین وسیله گواهی می شود مقاله با عنوان: *بررسی تأثیر PH و دما بر عمده سازی سرامیک با پلیمر کلاته فازها* در دانشگاه

و نویسندگان / نویسندگان همکار: *سحران راستی - ریاضه زار الحسینی - کریمه زاده بیرجندی*

در دوازدهمین همایش ملی مهندسی مواد و متالورژی ایران که در تاریخ ۵ و ۴ آذر ماه ۱۳۹۴ در دانشگاه فردوسی مشهد با حضور صنعتگران و متخصصان کشور برگزار گردید، پذیرفته و ارائه شده است. ضمن تشکر و تقدیر از همکاری جنابعالی، امیدواریم شاهد موفقیت روز افزون شما در زمینه های گوناگون علمی باشیم.

دکتر علی حائریان کردگانی  
رئیس همایش

بانک قربانیان  
دبیر اتحادیه متالورژی کشور



## بررسی تاثیر pH و دمای عملیات حرارتی بر پایداری حرارتی فازهای آپاتیت سنتز شده به روش شیمی تر

نشاط اقبالی<sup>۱</sup>، عرفان راستی<sup>۱</sup>، سحر ملازاده بیدختی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه فردوسی، مشهد

### چکیده

در این تحقیق ذرات فلور آپاتیت به روش شیمی تر در محیط هایی با درصد متفاوت عامل قلیایی و در دمای محیط سنتز شدند. ذرات سنتز شده در pH های متفاوت پس از شستشو و سانتریفیوژ در محیط خلا و دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. پس از تهیه نمونه های بالک با عملیات پرس در فشارهای مشخص و متفاوت کلیه نمونه ها در محدوده دمایی ۸۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد زینتر شدند. خواص سایشی، آنتی باکتریال و رهایش فلئور نمونه های تهیه شده در pH و دماهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی های XRD حاکی از سنتز ذرات فلور آپاتیت در کلیه محیط های مورد بررسی بود. نتایج بدست آمده نشان داد که افزایش درصد قلیایی محیط سنتز و درجه حرارت عملیات حرارتی منجر به افزایش درصد رهایش یونهای فلئور نمونه های تهیه شده میگردد در حالیکه رهایش یونهای کلسیم و فسفر در این نمونه ها تفاوت قابل توجهی نداشت.

**کلمات کلیدی:** آپاتیت، مورفولوژی، سنتز شیمیایی از فاز تر

### مروری بر منابع مطالعاتی

به علت ترکیب شیمیایی مشابه با فاز معدنی استخوان و زیست سازگاری بسیار بالا، هیدروکسی آپاتیت سنتزی کاربردها و زمینه های تحقیقات بسیار وسیعی را به عنوان یک ماده کاشتنی و یا ترمیم پرکننده دندان به خود اختصاص داده است [۱]. جزء معدنی است خون طبیعی از نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت با فرمول  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  تشکیل شده است که این ذرات میتوانند با مقادیر متفاوتی از کاتیون های  $\text{Na}^+$ ،  $\text{K}^+$ ،  $\text{Mg}^{2+}$  که مکان های  $\text{Ca}^{2+}$  را در کریستال اشغال می کنند؟ شده باشد [۲]. علاوه بر این آنیون های  $\text{CO}_3^{2-}$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{F}^-$  نیز می توانند در ساختار کریستال هیدروکسی آپاتیت جایگزین مکانهای  $\text{OH}^-$  شوند [۳-۲]، بر اساس مطالعاتی که پیش از این انجام شده است در میان آنیون های متفاوت نامبرده شده،  $\text{F}^-$  نقش بسیار تاثیرگذاری بر خواص فیزیکی و یا بیولوژیکی هیدروکسی آپاتیت دارد. فلورین منجر به کاهش اندازه کریستال ها و افزایش پایداری ساختار هیدروکسی آپاتیت می گردد [۶-۴]. فلئور هیدروکسی آپاتیت [FHAP] پایداری شیمیایی و حرارتی بیشتری در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت دارد [۷]. بررسی های مختلف نشان داده است که مقادیر جزئی نقش بسیار موثری در کاهش پوسیدگی های دندان دارد [۸] این ماده همچنین تاثیر مثبتی در کمیت و کیفیت ایمپلنت و یا ترمیم به کار گرفته شده در تحقیقات متفاوت داشته است [۸]. استفاده از ترکیبات فلئور در ترمیم های دندان کاهش پوسیدگی های ثانویه را به همراه خواهد داشت. سختی مشابه با دندان و زیست سازگاری از جمله مزیت های استفاده از فاز فلور آپاتیت در شیشه سرامیک ها می باشد. فاز آپاتیت، همچنین، این قابلیت را داراست که به صورت شیمیایی با سیمان های گلاس-یونومر اتصال برقرار نماید. استفاده از

ذرات سرامیکی هیدروکسی آپاتیت پیش از این به عنوان تقویت کننده در تهیه ترمیم‌های دندانی مورد بررسی قرار گرفته است. فلورآپاتیت یکی از غیر قابل حل‌ترین فازهای کلسیم فسفاتی می‌باشد. ابعاد کوچکتر سلول واحد در فلورآپاتیت در مقایسه با سایر فازهای آپاتیت منجر به نیروهای پیوستگی بیشتر در این ماده و در نتیجه حلالیت کمتر آن می‌شود. حضور یون فلور علاوه بر ایجاد حلالیت کم منجر به ناپایداری در برابر محیط‌های اسیدی نیز می‌شود. در نتیجه حضور این یون در مواد ترمیمی دندانی نقش مهمی در حفاظت از دندان‌ها خواهد داشت. قرار گرفتن فلورآپاتیت در محیط مایبی منجر به تعویض یون  $F^-$  با یون  $OH^-$  موجود در محیط می‌گردد. البته قسمت بیشتر یون هیدروکسید جذب شده در سطح ذرات قرار می‌گیرد. در فاز فلورآپاتیت که حاوی مقادیر اندکی یون هیدروکسید است، یونهای هیدروکسید در همسایگی یونهای فلور قرار گرفته و با آن‌ها پیوند هیدروژنی برقرار مینمایند. در سال‌های اخیر، تحقیقات بسیار متنوعی در مورد روش‌های مختلف سنتز نانوذرات هیدروکسی فلونورو آپاتیت ویا فلورآپاتیت انجام شده است [۱۰-۱۷]. رسوب شیمیایی، سل-ژل، آلیاژ سازی مکانیکی و روش‌های سولوترمال از جمله روش‌های به کارگرفته شده برای سنتز این ذرات می‌باشد [۷-۱۰]. روش شیمی تر، از جمله روش‌های ساده و پربازده و اقتصادی در تهیه نانوذرات می‌باشد [۱۰]. این روش دارای متغیرهای بسیار فراوانی است که هر کدام از آنها به تنهایی و یا در کنار سایر متغیرها می‌توانند تأثیرات به‌سزایی بر محصول نهایی و کیفیت و کمیت آن داشته باشد [۱۰]. دما، سرعت هم‌زدن، غلظت مواد اولیه، زمان پیرسازی و PH محلول برخی از متغیرهای فرایند سنتز به روش شیمی تر می‌باشند که تأثیرات آنها بر بعضی از خواص فیزیکی و یا بیولوژیکی نانوذرات آپاتیت مورد بررسی قرار گرفته است. بر این اساس هدف تحقیق حاضر بررسی تأثیر PH محلول شیمیایی و دمای زینتر بر خواص شیمیایی و قابلیت فلونور و خواص ریزساختاری نانوذرات فلونورآپاتیت است.

روش انجام آزمایش :

در این تحقیق به منظور سنتز ذرات از روش شیمی تر استفاده شد. به منظور سنتز ذرات فلونورآپاتیت ۳ محلول حاوی یون‌های کلسیم (نیترات کلسیم، مرک)، فسفر (سدیم دی‌آمونوم هیدروژن فسفات، مرک) و فلونور (آمونوم فلوراید، مرک) با غلظت‌های ۰.۵، ۰.۳ و ۰.۱ مولار تهیه شد. دور هم‌زدن در ۷۰۰ rpm ثابت نگه داشته شد و پس از آن ابتدا محلول حاوی یون فلونور به صورت قطره قطره و با سرعت کنترل شده به محلول حاوی کلسیم افزوده شد پس از این مرحله محلول حاوی فسفر به مجموع دو محلول بالا افزوده شد PH محلول در ۳ حالت متفاوت ۸، ۹، ۱۰ تنظیم گردید. رسوب به دست آمده پس از ۲۴ ساعت پیرسازی در دمای محیط، به صورت کامل دوبار تقطیر شسته شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۹۰ خشک گردید. پودرهای سنتز شده در PH‌های متفاوت در ۳ دمای متفاوت ۸۵۰، ۹۵۰، ۱۱۰۰ زینتر گردید. جدول شماره ۱ کد نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. نوع فازهای متبلور شده در هر نمونه به کمک پراش پرتو ایکس (Philips XPert HighScore Pro و Siemens-D5000) مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی فازهای متبلور شده نیز به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Philips XL-30) مجهز به آنالیز EDS بررسی شد. به منظور بررسی میزان رهایش یونهای کلسیم، فسفر و فلونور کلیه نمونه‌ها به مدت ۲ و ۴ هفته در محلول شبیه سازی شده بدن با دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. بدین منظور نسبت پودر به محلول ۰/۵ میلی گرم بر میلی لیتر انتخاب گردید. به کمک طیف سنج جذب اتمی تغییر غلظت یون کلسیم و با استفاده از اسپکتروفوتومتر (مدل SENTERRA ساخت کمپانی (BRUKER (Germany))، غلظت یونهای فسفر و فلونور آزاد شده در محیط شبیه سازی شده، اندازه گرفته شد.

جدول ۱. کد نمونه های تهیه شده در شرایط متفاوت pH و دمای زینترینگ

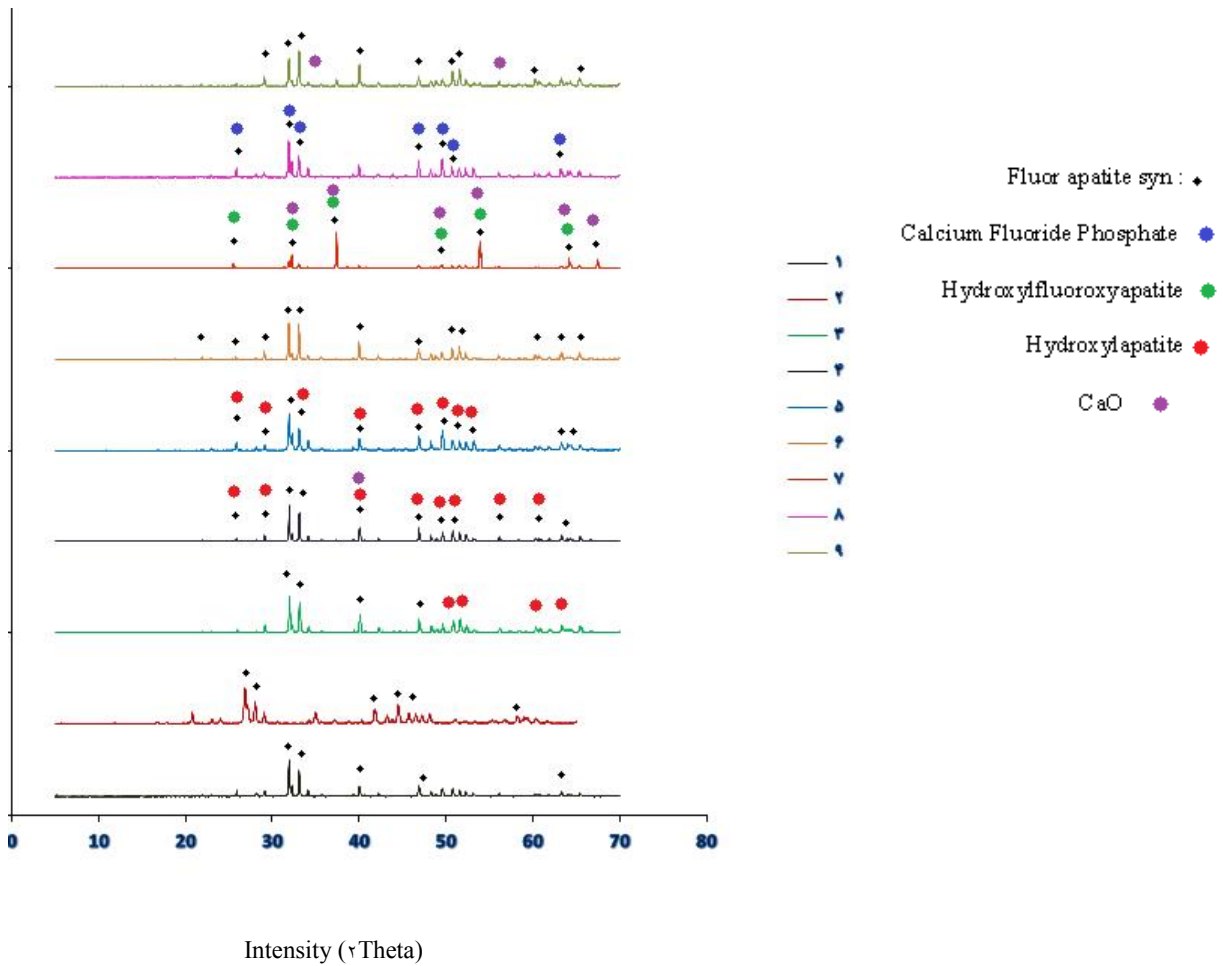
دمای زینتر	۸۵۰ درجه سانتیگراد	۹۷۰ درجه سانتیگراد	۱۱۰۰ درجه سانتیگراد
pH سنتز			
۸	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳
۹	نمونه ۴	نمونه ۵	نمونه ۶
۱۰	نمونه ۷	نمونه ۸	نمونه ۹

#### نتایج و بحث:

نتایج XRD نمونه های سنتز شده در pH و دماهای متفاوت در تصویر شماره ۱ نمایش داده شده است. این نتایج نشان میدهد که فازهای هیدروکسی فلوروآپاتیت و هیدروکسی آپاتیت تنها فازهای متبلور شده در نمونه های عملیات حرارتی شده به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۵۰ و ۹۷۰ درجه سانتیگراد است. حضور هیدروکسی آپاتیت در نمونه های تهیه شده نشان دهنده این مسئله است که علیرغم انتخاب غلظت های مناسب مواد اولیه، واکنش ها به طور کامل پیش نرفته است و در نتیجه فلوروآپاتیت تنها فاز متبلور شده نمیباشد. افزایش دمای عملیات حرارتی به ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد منجر به کاهش شدت پیک های مربوط به فازهای آپاتیت در اثر تجزیه این فازها و تشکیل فازهای اکسید کلسیم و کلسیم فلوراید فسفات میگردد. با توجه به میزان بلورینگی فازها و عدم حضور فازهای سمی همانند CaO بررسی های SEM فقط در مورد نمونه های عملیات حرارتی شده در دمای ۹۷۰ درجه سانتیگراد انجام شد. نتایج بررسی های SEM ذرات سنتز شده در pH های متفاوت پس از عملیات حرارتی شده در دمای ۹۷۰ درجه سانتیگراد در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. ذرات از مورفولوژی یکنواختتر و کروی تری برخوردار هستند. افزایش pH و دمای عملیات حرارتی منجر به غیر یکنواختتر شدن شکل ذرات میگردد.

جدول های ۲ و ۳ مقدار یونهای رها شده را در طول زمان نگه داری این نمونه ها در محیط شبیه سازی شده با بدن نشان می دهد. این نتایج نشان می دهد رهایش یونهای فسفاتی و یا قلیایی حاکی در اثر حضور آب در مراحل ابتدایی مهم ترین مرحله در خوردگی سطوح ذرات سرامیکی می باشد [۱۲، ۱۱]. در این مرحله یونهای فسفر، فلورید و یا قلیایی حاکی از ذرات خارج شده و آب و یا مولکول های وابسته به آب (یونهای پروتون  $(H^+)$  و یا هیدرونیوم  $(H_3O^+)$ ) جای آنها را می گیرند. تعویض یونی مسیری را برای نفوذ آب به داخل ذرات فراهم می کند و این مسئله خود منجر به تعویض یونی بیشتر می گردد [۱۱-۱۲].





شکل ۱. نمودار XRD نمونه های سنتز شده

جدول ۲. مقدار و نوع یونهای رها شده از ذرات سنتز شده پس از قرار گرفتن به مدت ۱ هفته در محیط آبی

یون $F^-$	یون $PO_4^{3-}$	یون $Ca^{2+}$	نوع یون کد نمونه
$4.0 \pm 2$ ppm	$0.0 \pm 4$ ppm	$1.0 \pm 1$ ppm	۲
$13 \pm 1$ ppm	$17 \pm 3$ ppm	$4 \pm 1$ ppm	۵
$3.0 \pm 3$ ppm	$0.0 \pm 0$ ppm	$12 \pm 3$ ppm	۸

جدول ۳. مقدار و نوع یونهای رها شده از ذرات سنتز شده پس از قرار گرفتن به مدت ۳ هفته در محیط آبی

یون $F^-$	یون $PO_4^{3-}$	یون $Ca^{2+}$	نوع یون کد نمونه
$57 \pm 4$ ppm	$52 \pm 7$ ppm	$11 \pm 3$ ppm	۲
$9 \pm 3$ ppm	$24 \pm 1$ ppm	$0.1 \pm 0.1$ ppm	۵
$48 \pm 4$ ppm	$40 \pm 7$ ppm	$14 \pm 1$ ppm	۸

### نتیجه گیری:

ذرات هیدروکسی فلوروآپاتیت به روش شیمی تر در pH های متفاوت سنتز شدند. ذرات سنتز شده در  $pH = 9$  از خلوص بالاتری برخوردار بودند. زینتریگ در دماهای بالاتر از  $970$  درجه سانتی گراد منجر به تجزیه حرارتی ذرات آپاتیت سنتز شده گردید. افزایش pH منجر به از بین رفتن مورفولوژی تقریباً کروی ذرات میگردد.

### References

1. Wei M, Evans JH. Synthesis and characterization of hydroxyapatite and fluorapatite. Key Engineering Materials 2002; 218-220: 35-38.
2. Lugscheider E, Knepper M, Heimberg B, Dekker A, Kirkpatrick CJ. Cytotoxicity investigations of plasma sprayed calcium phosphate coatings. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1994; 5: 371-375.
3. Adolfsson E, Nygren M, Hermansson L. Decomposition mechanisms in aluminum oxide-apatite systems. J. Am. Ceram. Soc. 1999; 82: 2909-2912.
4. Downes S, Clifford CJ, Scotchford C, Klein CPAT. Comparison of the release of growth hormone from titanium. J. Biomed. Mater. hydroxyapatite, heat-treated hydroxyapatite, and fluoroapatite coatings on titanium. Res. 1995; 29: 1053-1060.
5. Dhert WJA, Klein CPAT, Wolke JGC, van der Velde EA, de Groot K, Rozing P M. Mechanical properties in investigation of fluorapatite, magnesiumwhitlockite, and hydroxylapatite plasma-sprayed coatings. J. Biomed. Mater. Res. 1991; 25: 1183-1200.
6. Wong LH, Tio B, Miao X. Functionally graded tricalcium phosphate/fluoroapatite composites. Materials Science and Engineering C 2002; 20: 111-115.
7. Wei M, Vellinga D, Leavesley D, Evans J, Upton Z. Cell attachment and proliferation on hydroxyapatite and ion substituted hydroxyapatites. Key Engineering Materials 2003; 240-242: 671-674.
8. Jha LJ, Best SM, Knowles JC, Rehman I, Santo JD, Bonfield W. Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites. J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1997; 8: 185-191.
9. Rodriguez-Lorenzo LM, Hart JN, Gross KA. Influence of fluorine in the synthesis of apatites of solid solutions of hydroxy-fluoroapatite. Biomaterials 2003; 24: 3777-3785.



- types of Okazaki M, Tohda H, Yanagisawa T, Taira M, Takahashi J. Differences in solubility of two .۱۰  
.heterogeneous fluoridated hydroxyapatite. Biomaterials ۱۹۹۸; ۱۹: ۶۱۱-۶۱۶
- using a Okazaki M, Miake Y, Tohda H, Yanagisawa T, Takahashi J. Fluoridated apatite synthesized .۱۱  
.multi-step fluoride supply system. Biomaterials ۱۹۹۹; ۲۰: ۱۳۰۳-۱۳۰۷
- Okazaki M, Miake Y, Tohda H, Yanagisawa T, Matsumoto T, Takahashi J. Functionally graded .۱۲  
.fluoridated apatites. Biomaterials ۱۹۹۹; ۲۰: ۱۴۲۱-۱۴۲۶