

5<sup>th</sup>

iMAT 2016




پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY

8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز





دانشگاه شیراز  
انجمن مهندسیین متالورژی ایران  
انجمن علمی ریخته گری ایران

**iMAT**  
Conference 2016

پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران  
۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵  
دانشگاه شیراز

کواهی ارائه مقاله


ضمن تشکر و قدردانی از ارائه مقاله با عنوان

**تأثیر روش ساخت بر ریز ساختار و رفتار تبلور شیشه های زیست فعال  $SiO_2-CaO-P_2O_5$**

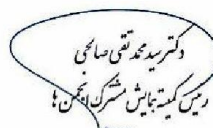
دو بهنمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران این کواهی به

**نگار فانی قاسم نیا، سحر ملازاده میدختی، علیرضا کانی رشید**

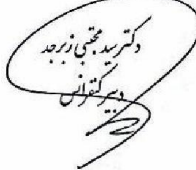
اعطای کرده. موفقیت روز افزون شما را در پیشرفت علم و فناوری از خداوند متعال خواستاریم.



دکتر امین آغاجانی  
رئیس کمیته تایید مشترک انجمن با



دکتر مهدی تهرانی  
رئیس کمیته تایید مشترک انجمن با



دکتر امیر ختایی  
رئیس کمیته تایید مشترک انجمن با

5<sup>th</sup>

iMAT 2016

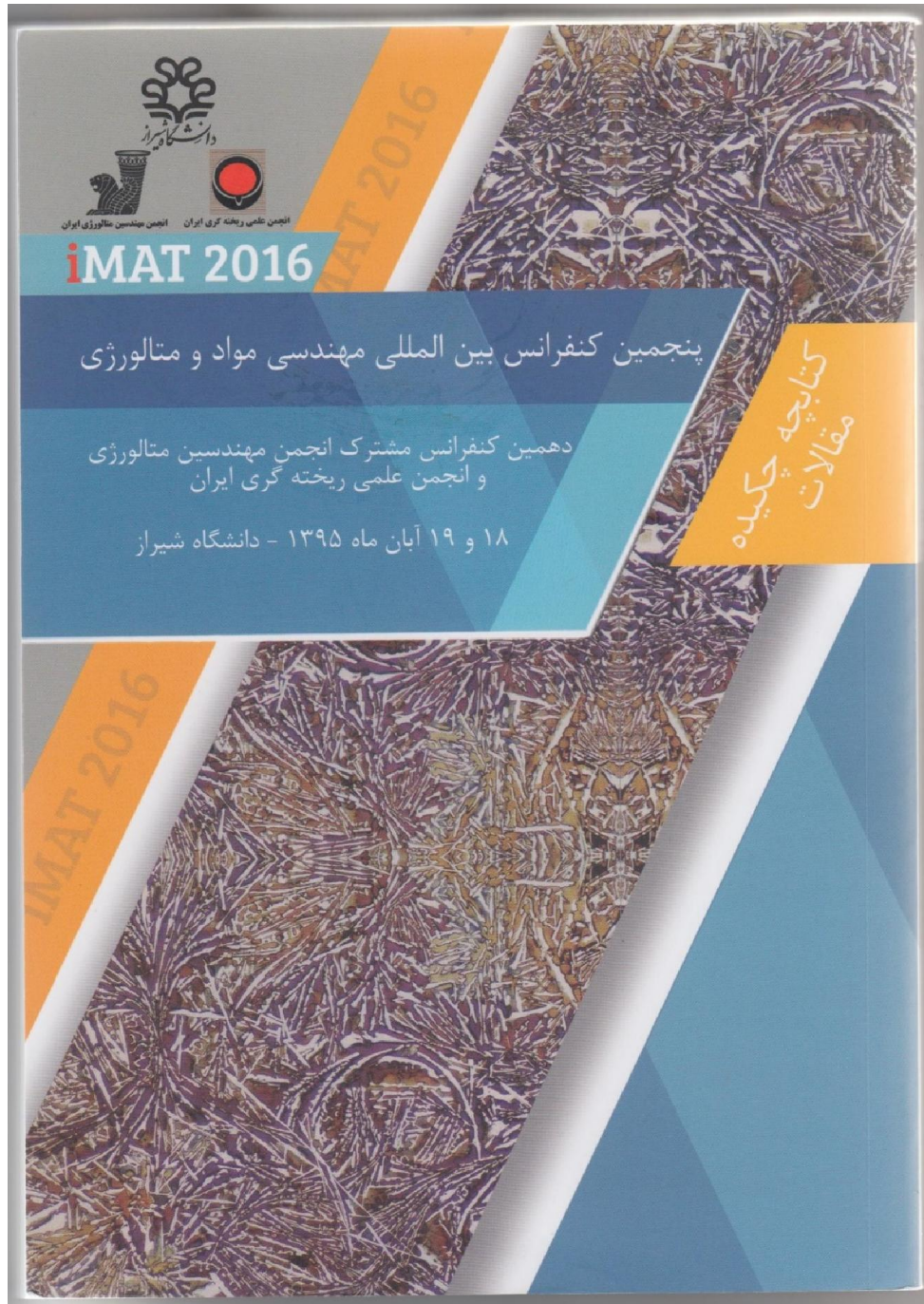


پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY

8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز





عده‌های موج پایین تر بودند به سمت چپ تغییر مکان داشتند که دلالت بر ایجاد پیوندهای شیمیایی بین سیلیس و ترکیبات کلسیم فسفات است. طبق نتایج XRD عملیات حرارتی در دماهای بالاتر و مدت زمان بیشتر منجر به تجزیه هیدروکسی آپاتیت به کلسیم فسفات و سیلیکات کلسیم می شود. نتایج SEM، نشان دهنده ی یکسان بودن مورفولوژی فازها در همه ی نمونه های سنتز شده بود، اما ابعاد فازهای کریستالین و مقدار فازهای بلورین به صورت ویژه ای در نمونه ها با یکدیگر تفاوت داشت. واژه‌های کلیدی: شیشه های زیست فعال، سل، *ex-situ*، *in-situ*

**ساخت پیش‌شکل‌های سرامیکی قابل استفاده برای تولید کامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شده با ذرات SiC به‌روش رخنه‌دهی مذاب تحت فشار گاز**

محمد حسین پیرحاجی و بهزاد نیرومند  
دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد

در این مقاله نتایج اولیه از ساخت کامپوزیت زمینه آلومینیومی تقویت شده با ذرات SiC به‌روش رخنه‌دهی مذاب تحت فشار گاز در پیش‌شکل متخلخل سرامیکی ارائه شده است. برای این کار ابتدا پیش‌شکل‌های متخلخل از ذرات SiC با قطر متوسط ۵۰ میکرومتر ساخته و سپس سعی شد آلومینیوم مذاب تحت فشار گاز آرگون درون آنها رخنه داده شود. برای ایجاد تخلخل در پیش‌شکل‌های سرامیکی مخلوط‌هایی از ذرات SiC با درصد‌های مختلفی از چسب سیلیکات سدیم، آب و خاک اره یا تفلون به‌صورت دوغاب تهیه و درون قالب‌های مسی ریخته شد. سپس

**تأثیر روش ساخت بر ریز ساختار و رفتار تبلور شیشه های زیست فعال SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

نگار نمائی قاسم نیا، سحر ملازاده بیدختی،  
علیرضا کیانی رشید  
گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی،  
دانشگاه فردوسی

هدف از تحقیق حاضر تهیه ی شیشه ی بایواکتیو در سیستم SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به روش سل ژل و بررسی تأثیر روش ساخت بر خواص محصول نهایی است. در روش اول برای تهیه نمونه به صورت همزمان و در جا (*in-situ*)، تترااتیل اورتوسیلیکات در حضور اسید نیتریک در اتانول هیدرولیز شد. سپس تری اتیل فسفات و در انتها کلسیم نیترات حل شده در اتانول به آن اضافه شد. pH محلول به مقدار مناسب رسانده شد. در روش دوم به منظور تهیه نمونه به صورت مجزا (*ex-situ*)، هیدرولیز تترااتیل اورتوسیلیکات و تری اتیل فسفات به صورت جداگانه صورت گرفت و کلسیم نیترات به تری اتیل فسفات اضافه شد. پس از آن دو محلول به یکدیگر اضافه شدند. سل های به دست آمده از هر دو روش ابتدا ژل شدند و سپس با فرآیند مناسب خشک گردیدند. براساس نتایج آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)، نمونه های حاصل در دماهای متفاوت با نرخ ۵ °C/min تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. برای ارزیابی نمونه ها از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج به دست آمده از آنالیزهای XRD و FTIR حاکی از مؤثر بودن فرآیند تهیه بر ترتیب و نوع فازهای متبلور شده ی نهایی می باشد و در نمونه های *in-situ* باندهایی که در



## تأثیر روش ساخت بر ریز ساختار و رفتار تبلور شیشه های زیست فعال $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$

نگار نمائی قاسم نیا<sup>۱</sup>، سحر ملازاده بیدختی<sup>۲</sup>، علیرضا کیانی  
رشید<sup>۳</sup>

### چکیده

هدف از تحقیق حاضر تهیه ی شیشه ی بایواکتیو در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  به روش سل ژل و بررسی تأثیر روش ساخت بر خواص محصول نهایی است. در روش اول برای تهیه نمونه به صورت همزمان و در جا (*in-situ*)، تترااتیل اورتوسیلیکات در حضور اسید نیتریک در اتانول هیدرولیز شد. سپس تری اتیل فسفات و در انتها کلسیم نیترات حل شده در اتانول به آن اضافه شد. pH محلول به مقدار مناسب رسانده شد. در روش دوم به منظور تهیه نمونه به صورت مجزا (*ex-situ*)، هیدرولیز تترااتیل اورتوسیلیکات و تری اتیل فسفات به صورت جداگانه صورت گرفت و کلسیم نیترات به تری اتیل فسفات اضافه شد. پس از آن دو محلول به یکدیگر اضافه شدند. سل های به دست آمده از هر دو روش ابتدا ژل شدند و سپس با فرآیند مناسب خشک گردیدند. براساس نتایج آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)، نمونه های حاصل در دماهای متفاوت با نرخ  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. برای ارزیابی نمونه ها از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج به دست آمده از آنالیزهای XRD و FTIR حاکی از مؤثر بودن فرآیند تهیه بر ترتیب و نوع فازهای متبلور شده ی نهایی می باشد و در نمونه های *in-situ* باندهایی که در عددهای موج پایین تر بودند به سمت چپ تغییر مکان داشتند که دلالت بر ایجاد پیوندهای شیمیایی بین سیلیس و ترکیبات کلسیم فسفات است. طبق نتایج XRD عملیات حرارتی در دماهای بالاتر و مدت زمان بیشتر منجر به تجزیه هیدروکسی آپاتیت به کلسیم فسفات و سیلیکات کلسیم می شود. نتایج SEM، نشان دهنده ی یکسان بودن مورفولوژی فازها در همه ی نمونه های سنتز شده بود. اما ابعاد فازهای کریستالین و مقدار

۱- دانشجو، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران [namaee.negar@yahoo.com](mailto:namaee.negar@yahoo.com)

۲- استادیار، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۳- استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

5<sup>th</sup>

iMAT 2016



پنجمین کنفرانس بین‌المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY

8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز



فازهای بلورین به صورت ویژه ای در نمونه ها با یکدیگر تفاوت داشت.

کلمات کلیدی: شیشه های زیست فعال، سل ژل، *in-situ*، *ex-situ*



## مقدمه

مواد زیستی، موادی با کاربرد های پزشکی هستند که به منظور تعامل با سیستم های بیولوژیکی استفاده می شوند. مواد بایواکتیو، دسته ای از مواد زیستی هستند که توانایی چسبندگی شیمیایی به بافت ها را دارند [۱]. تشکیل استخوان و کنترل رشد معدنی و باکتریایی آن، از موضوعات چالش برانگیز از زمان ساخت مواد پزشکی است [۲]. شیشه های بایواکتیو به دلیل دارا بودن خواصی از جمله بایواکتیویته، قابلیت جذب مجدد، تولید و هدایت استخوان، محدوده ی وسیعی از کاربردها را از قبیل ایمپلنت ها برای نقایص استخوانی، ترمیم و جایگزینی بافت های آسیب دیده، آماده سازی داربست جهت پیوند استخوان و نیز به عنوان مواد پوشش روی ایمپلنت ها دارند [۱، ۲]. شیشه های کلسیم سیلیکات و سیستم های سه تایی  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$  با مقدار کم  $\text{P}_2\text{O}_5$ ، توجه زیادی را به عنوان مواد بایواکتیو به خود جلب کرده اند. این مواد قادر به تشکیل پیوندی محکم با استخوان های زنده هستند زیرا محصولات حاصل از تجزیه ی آن ها (یون های سیلیکا و کلسیم قابل حل) توانایی شبیه سازی استخوان سازی در محل ایمپلنت و ترویج رشد بافت استخوان دارند [۳]. سنتز شیشه های بایواکتیو به دو روش عمده صورت می گیرد: روش ذوب و ریخته گری و فرآیند سل ژل. شیشه های بایواکتیو تهیه شده به روش سل ژل خاصیت بایواکتیو بودن بیشتری را نسبت به روش ذوب و ریخته گری در یک ترکیب مشابه نشان می دهند. شیشه های بایواکتیو تهیه شده به روش ذوب، از طریق مخلوط کردن مواد معدنی به دست می آیند و این مخلوط به یک مایع ذوب شده ی همگن تبدیل می شود. این روش معایبی دارد از جمله دسترسی به خلوص بالا که مربوط به درجه حرارت بالا به منظور ذوب و اختلاط است [۴]. شیشه هایی که به روش سل ژل تهیه می شوند نسبت به روش متداول ترکیبات ساده تری دارند و هم بندی با استخوان در این شیشه ها به علت ساختار متخلخل آن ها بیشتر است [۵]. قابلیت واکنش های سطحی شیشه های بایواکتیو با یون های حاضر در مایعات بیولوژیکی، منجر به شکل گیری یک لایه از کربنات آپاتیت که از نظر شیمیایی و ساختاری معادل با فاز معدنی استخوان است، می شود که فصل مشترکی مناسب جهت اتصال با استخوان را فراهم می کند. اگر چه این لایه ی آپاتیت می تواند در حین ساخت شیشه متبلور شود [۴، ۶]. هیدروکسی آپاتیت یکی از مهم ترین مواد مطرح در اورتوپدی و



دندان پزشکی است و در پزشکی به صورت های مختلفی از جمله پودر، کامپوزیت و حتی پوشش کاربرد دارد [۷]. واکنش سل ژل توسط پارامتر های زیادی از جمله ساختار و غلظت واکنش دهنده ها، حلال ها، کاتالیزور و همچنین نرخ حذف حلال تحت تأثیر قرار می گیرد. به عنوان مثال خواص ماده به انتخاب کاتالیست وابسته است [۳]. لازم به ذکر است که خاصیت بایواکتیو بودن شیشه ها به اندازه ی ذرات، مورفولوژی، خصوصیات سطح و ریز ساختار ماده بستگی دارد [۸]. تحقیقات زیادی بر روی مشخصات خواص بیولوژیکی این دسته از مواد به خصوص ارتباط بین ساختار و این خواص متمرکز شده است. عملیات حرارتی روی ساختار شیشه و خواص بیولوژیکی آن تأثیر می گذارد به طوری که دماهای بالا منجر به تشکیل ولاستونیت، تری کلسیم فسفات و سایر فازهای کلسیم سیلیکات/ فسفات می شود [۳]. وجود مقادیر زیاد سیلیس در شیشه های بایواکتیو، علاوه بر این که باعث بهبود چسبندگی سلولی می شود، پایداری شیمیایی را افزایش می دهد. علی رغم تحقیقات وسیع صورت گرفته در مورد خواص زیستی و شیمیایی این دسته از شیشه ها، تاکنون تأثیر روش ساخت بر روند تبلور آنها مورد بررسی قرار نگرفته است. به همین علت در این تحقیق ۳ ترکیب متفاوت از شیشه های بایو حاوی مقادیر قابل توجه سیلیس انتخاب گردید و تأثیر جزئیات روش سل - ژل و دمای عملیات حرارتی بر روند تبلور آنها مطالعه گردید.

### مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از TEOS (تترااتیل اورتو سیلیکات  $(C_4H_{10}O)_4Si$ ) (Merck)، TEP (تری اتیل فسفات  $C_2H_5O_3P$ ) (Merck) و کلسیم نیترات  $(CaN_2O_8 \cdot 4H_2O)$  (Merck) به ترتیب به عنوان منبع  $SiO_2$ ،  $P_2O_5$  و  $CaO$  استفاده شد. برای تهیه نمونه های نهایی مقادیر مختلف تئوس به ازای یک نسبت ثابت کلسیم به فسفر ( $Ca/P=1.67$ ) به کار رفت. جدول شماره (۱) مقدار مصرفی تئوس و کد نمونه های تهیه شده را نشان می دهد. به منظور بررسی تأثیر روش ساخت بر روی خواص و ریز ساختار، نمونه ها به دو صورت *in-situ* و *ex-situ* آماده شدند. در ساخت نمونه های *in-situ* منبع کلسیم به سل حاصل از مخلوط TEOS و TEP اضافه شد سپس برای فراهم کردن شرایط تشکیل هیدروکسی آپاتیت، pH به ۱۱ رسانده شد. اما در نمونه های *ex-situ* سل های TEOS و TEP به



صورت مجزا هیدرولیز و آماده شدند و منبع کلسیم به سل TEP اضافه شد و افزایش pH صورت گرفت و در نهایت سل ها با هم مخلوط شدند. در هر دو نوع نمونه جهت هیدرولیز از اتانول و مقداری آب دیونیزه و اسید نیتریک به عنوان کاتالیزور به منظور سرعت بخشیدن به واکنش استفاده شد. به منظور هیدرولیز TEOS نسبت حجمی اتانول به آن ۳ به ۱ و در نمونه های ex-situ برای انجام هیدرولیز مجزای TEP، نسبت حجمی اتانول به TEP، ۱۰ به ۱ در نظر گرفته شد. در هر دو روش ساخت، سل های حاصل به ژل تبدیل شدند. برای age نمونه ها ۱۲ روز در نظر گرفته شد. سپس نمونه ها یک روز در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و یک روز هم در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. پودر های حاصل در دماهای ۵۰۰ و ۷۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شدند. برنامه عملیات حرارتی به صورت دو مرحله ای در نظر گرفته شد و کلیه نمونه با سرعت گرمایش مشخصی تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شدند و پس از ۳ ساعت نگهداری در این دما تا دمای نهایی حرارت داده شده و سپس تا دمای اتاق در کوره سرد شدند. با توجه به نوع دمای عملیات حرارتی زمان نگهداری نمونه در دمای نهایی ۳، ۶ و ۱۲ ساعت انتخاب گردید. تست های XRD، DTA و FTIR انجام شد. آزمون XRD جهت آنالیز فازی، توسط دستگاه پرتو پراش (PHILIPS PW۱۷۳۰) (x-ray Tube:Cu LFF  $\lambda=1/040598^{\circ}A$ )، آنالیز حرارتی افتراقی (NETZSCH Gerätebau) (Selb, Germany) DTA به منظور تعیین دمای تحولات و دستیابی به برنامه ی مطلوب عملیات حرارتی انجام شد. جهت بررسی مورفولوژی فازها و تعیین گروه های ساختاری حاصله به ترتیب از میکروسکوپ روبشی (Oxford) و آنالیز FTIR (Bruker) استفاده گردید.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی و کد نمونه های تهیه شده

روش ساخت (کد نمونه)		ترکیب (درصد مولی)	حجم مصرفی تنوس (میلی لیتر)
in-situ (۱in)	ex-situ (۱ex)	SiO <sub>2</sub> =۵۰%، CaO=۳۹%، P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =۱۱%	۸
in-situ (۱۲in)	ex-situ (۱۲ex)	SiO <sub>2</sub> =۵۸%، CaO=۳۲%، P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =۱۰%	۱۲

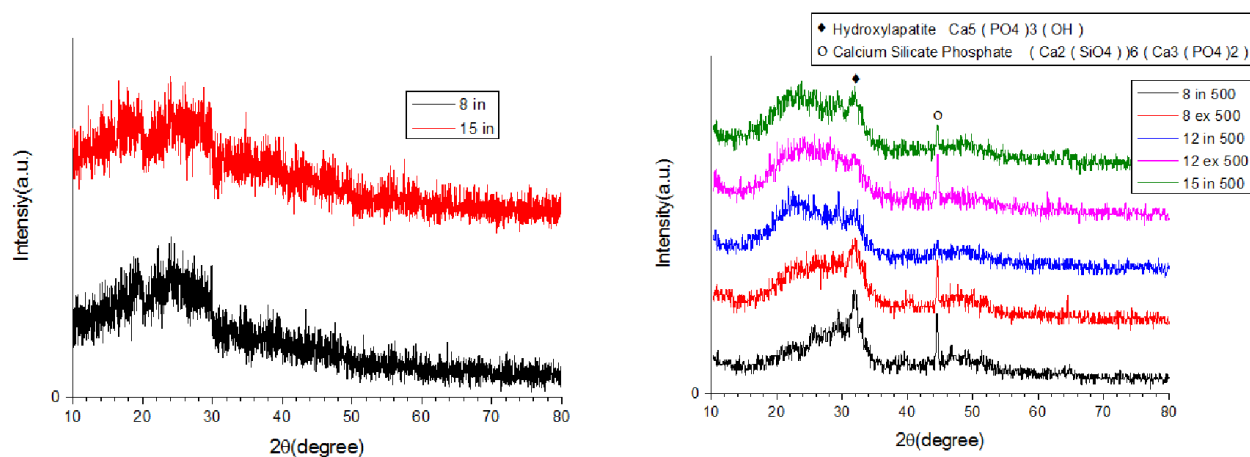




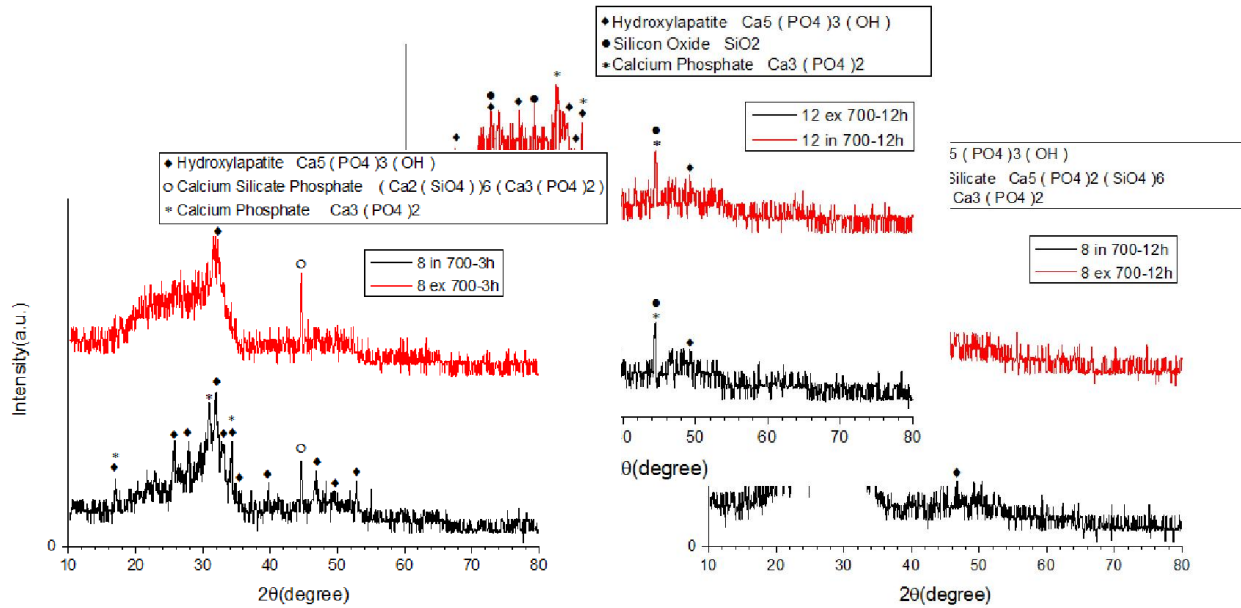
in-situ (۱°in)	ex-situ (۱°ex)	SiO <sub>2</sub> =۶۴% ، CaO=۲۸% ، P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> =۸%	۱۵
----------------	----------------	--	----

## نتایج و بحث

طبق شکل (۱) براساس نتایج XRD، نمونه های خام کاملاً آمورف هستند و شکل (۲) نشان می دهد که عملیات حرارتی نمونه ها در دمای ۵۰۰ درجه ی سانتی گراد سبب تبلور جزئی در نمونه ها می شود و فاز غالب آمورف است. در شکل های (۳) و (۶) مشاهده می شود که پس از ۳ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۷۰۰ درجه ی سانتی گراد، فاز هیدروکسی آپاتیت متبلور شده است. به منظور بهبود مقدار فاز بلورین، زمان عملیات حرارتی افزایش داده شد اما براساس شکل های (۴)، (۵) و (۷) نگهداری به مدت ۱۲ ساعت در این دما، باعث افزایش فاز آمورف شده است. طبق شکل های (۳) و (۴) در نمونه ی ۸ (حجم مصرفی تئوس) سیستم in-situ تبلور بهتری را نسبت به سیستم ex-situ از خود نشان می دهند. اما همان طور که در شکل (۵) مشاهده می شود، در نمونه ی ۱۲ (حجم مصرفی تئوس) تفاوت چندانی بین سیستم های in-situ و ex-situ وجود ندارد. از مقایسه ی شکل های مربوط به نمونه هایی که در ۷۰۰ درجه ی سانتی گراد عملیات حرارتی شده اند، واضح است که هر چه مقدار تئوس بیشتر می شود، تبلور کاهش می یابد که در نمونه ی ۱۵ (حجم مصرفی تئوس)، شکل های (۷) و (۸)،



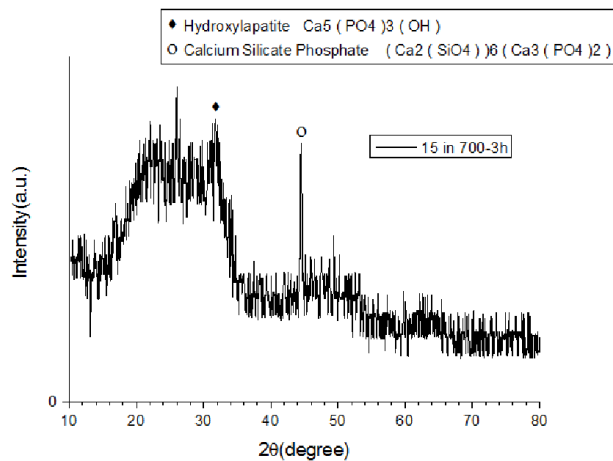
کاملاً مشهود است.



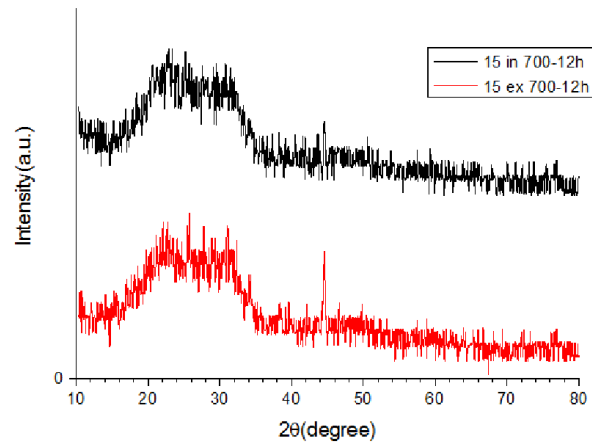
شکل ۳. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۷۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۲ ساعت حاوی ۸ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ

شکل ۴. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۷۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت حاوی ۸ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ

شکل ۵. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۷۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت حاوی ۸ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ

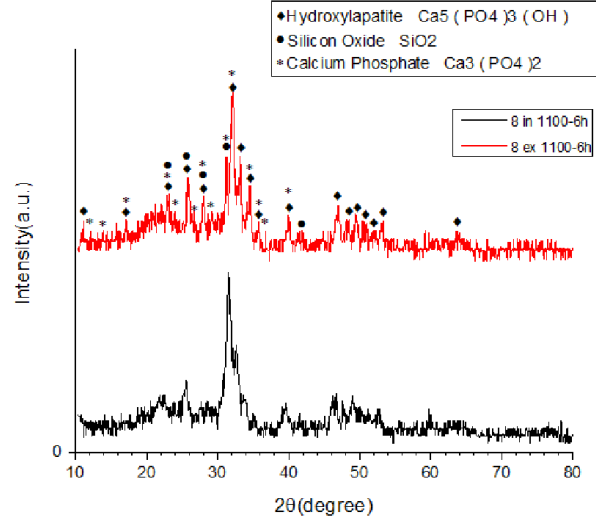
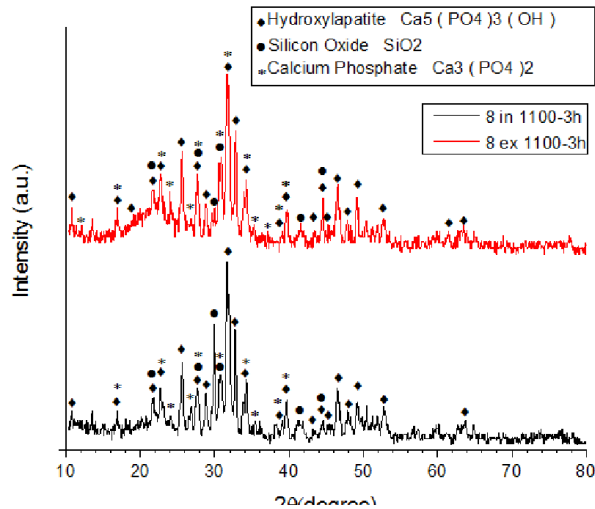


شکل ۶. XRD نمونه‌ی عملیات حرارتی شده در ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت حاوی ۱۵ میلی‌لیتر *in-situ* تنوس-سیستم



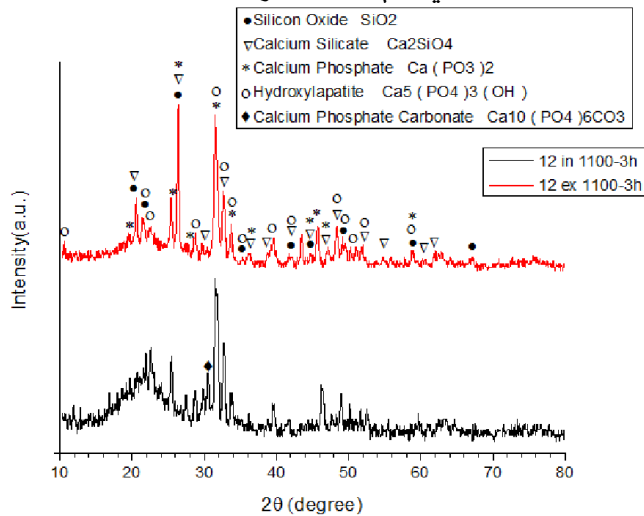
شکل ۷. XRD نمونه‌های عمیق‌تر حرارتی شده در ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت حاوی ۱۵ میلی‌لیتر *in-situ* و *ex-situ* تنوس-سیستم

بدیهی است که با افزایش دمای عملیات حرارتی، مقدار تبلور افزایش می‌یابد. این موضوع را می‌توان از بررسی نتایج XRD هر نمونه در دو دمای مختلف عملیات حرارتی (۷۰۰ و ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) دریافت. شکل ۸ نشان می‌دهد که تفاوت در میزان تبلور در سیستم‌های *in-situ* و *ex-situ* نمونه‌ی ۸ (حجم تنوس مصرفی) نسبت به شکل ۳، کاهش یافته است. شکل‌های ۱۰ و ۱۱ تفاوت تبلور در دو سیستم نمونه‌ی ۱۲ را نشان می‌دهد و بیانگر تمایل بیشتر سیستم *ex-situ* به تبلور است اما طبق شکل‌های ۱۲ و ۱۳، طی عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در نمونه‌ی ۱۵، سیستم *in-situ* تمایل تبلور بیشتری را از خود نشان می‌دهد. بر اساس مقایسه‌ی شکل‌های ۸ و ۹، در دمای ۱۱۰۰ و زمان ۶ ساعت سیستم *ex-situ* در نمونه‌ی ۸ پایداری حرارتی بهتری را نسبت به سیستم *in-situ* نشان می‌دهد.

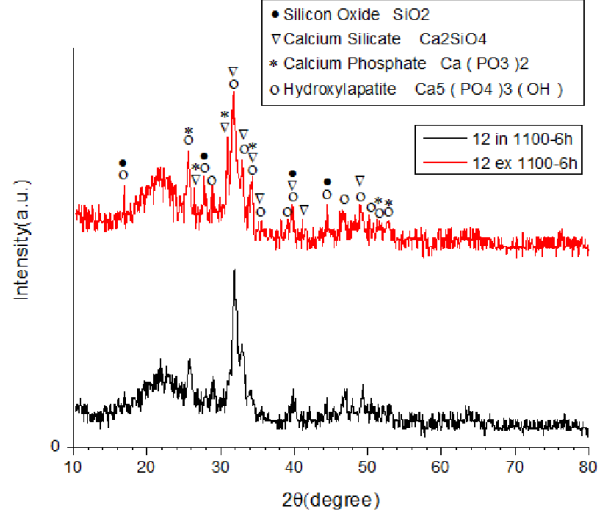


شکل ۸. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۳ ساعت حاوی ۸ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ

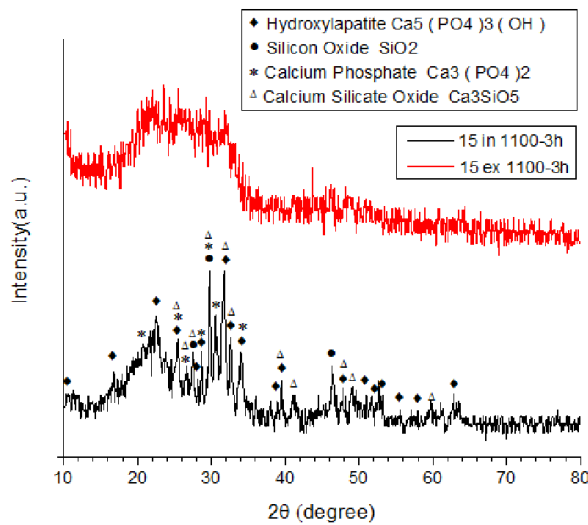
شکل ۹. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۶ ساعت حاوی ۸ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ



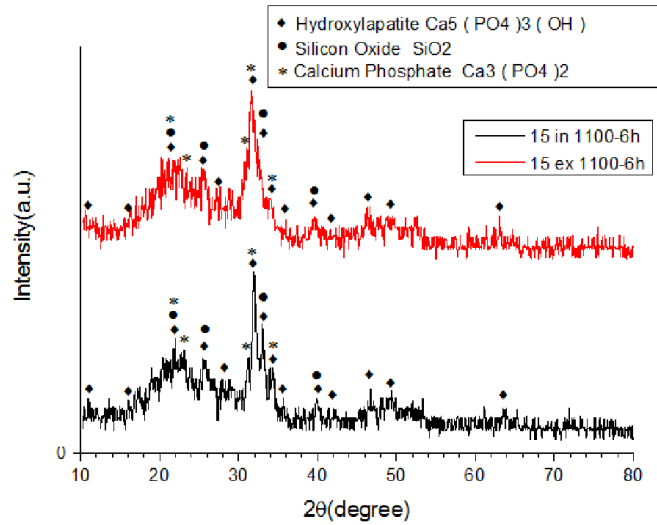
شکل ۱۰. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۳ ساعت حاوی ۱۲ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ



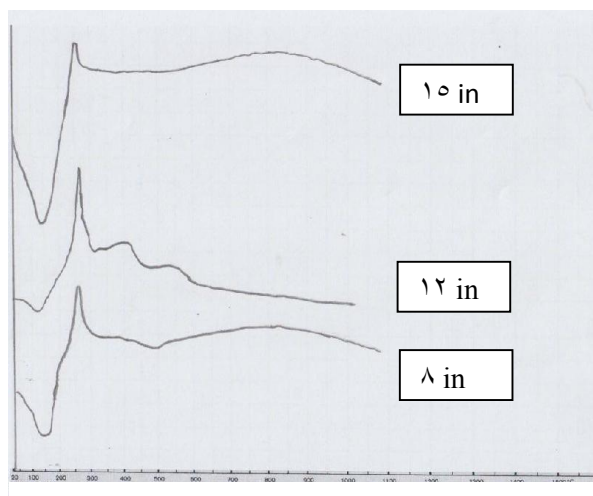
شکل ۱۱. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۶ ساعت حاوی ۱۲ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ



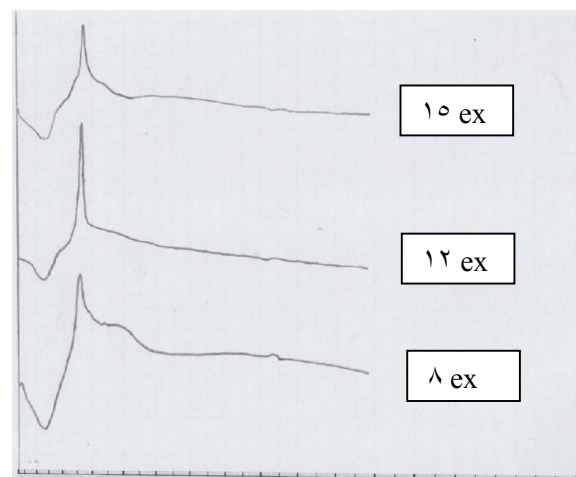
شکل ۱۲. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۳ ساعت حاوی ۱۵ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ



شکل ۱۳. XRD نمونه های عملیات حرارتی شده در ۱۱۰۰ درجه ی سانتی گراد به مدت ۶ ساعت حاوی ۱۵ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ و ex-situ



شکل ۱۴. DTA نمونه های حاوی ۸، ۱۲ و ۱۵ میلی لیتر تئوس- سیستم in-situ

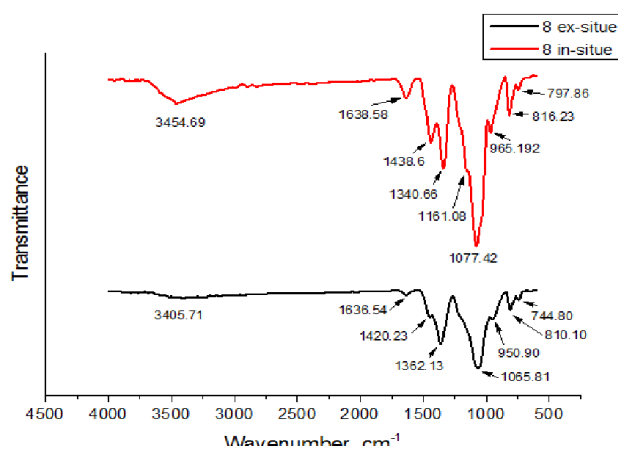


شکل ۱۵. DTA نمونه های حاوی ۸، ۱۲ و ۱۵ میلی لیتر تئوس- سیستم ex-situ

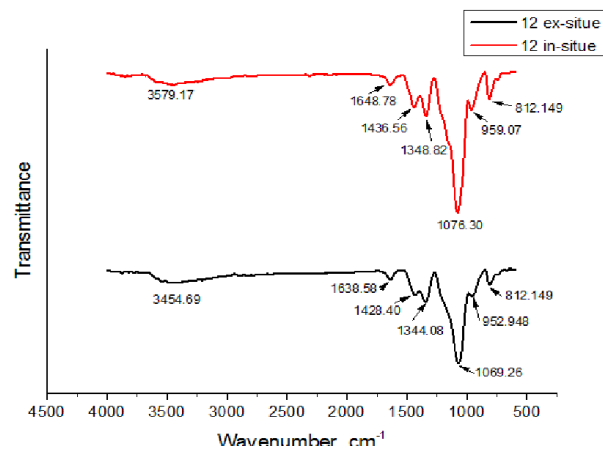
نتایج DTA در شکل های (۱۴) و (۱۵) نشان می دهد که روند تبلور در مقادیر کمتر تئوس، در سیستم ex-situ راحت تر است. اما در نمونه ی ۸ in یک پیک تقریباً پهن که در بازه ی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه ی سانتی گراد دیده می شود، می تواند حاکی از



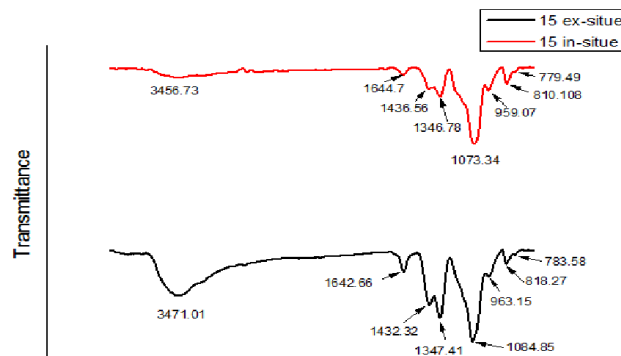
این مسئله باشد که تبلور چندین فاز به صورت همزمان در این سیستم و محدوده‌ی دمایی امکان‌پذیر است. لازم به ذکر است که جهت تعیین دقیق فاز(های) متبلور در این محدوده، بررسی‌های بیشتری لازم است. افزایش مقدار تئوس منجر می‌شود که در سیستم‌های *in-situ* روند برعکس گردد و تبلور و هیدرولیز در سیستم‌های *in-situ* راحت‌تر پیش رود به گونه‌ای که در نمونه‌های *in* ۱۲ و *in* ۱۵ به ترتیب در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و محدوده‌ی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، پیک‌هایی دیده می‌شود که مربوط به تحولات فازی و تغییرات کریستالوگرافی در این سیستم‌ها می‌باشد.



شکل ۱۶. FTIR نمونه‌های حاوی ۸ میلی لیتر تئوس- سیستم *in-situ* و *ex-situ*



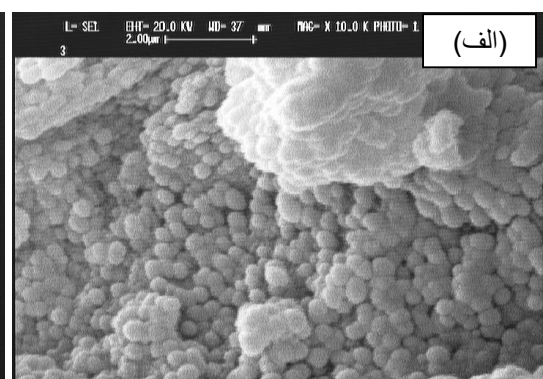
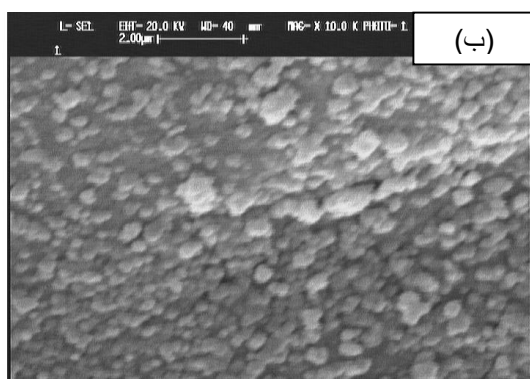
شکل ۱۷. FTIR نمونه‌های حاوی ۱۲ میلی لیتر تئوس- سیستم *in-situ* و *ex-situ*



شکل ۱۸. FTIR نمونه‌های حاوی ۱۵ میلی لیتر تئوس- سیستم *in-situ* و *ex-situ*



در طیف FTIR باندهای مربوط به محدوده  $1022$  ( $1033$ )  $\text{cm}^{-1}$  و  $1052$  ( $1063$ )  $\text{cm}^{-1}$  همراه با باندهای  $479$  ( $485$ )  $\text{cm}^{-1}$  می‌توانند به ارتعاش پیوند  $\text{Si-O-Si}$  اختصاص داده شوند. جذب پیوندهای نزدیک به  $900$  و  $950$   $\text{cm}^{-1}$  به پیوندهای  $\text{V}_{\text{as}} \text{SiO}$  در واحدهای تتراهدران سیلیکات با ۲ و ۳ اکسیژن غیر پل ساز اختصاص داده شده است. از طرف دیگر، جذب پیوند در فرکانس  $1200$   $\text{cm}^{-1}$  به خوبی در فرکانس‌های پایین‌تر برای پلی‌مریزاسیون شبکه سیلیکات تعریف شده است. حضور جذب پیوند در  $910$   $\text{cm}^{-1}$  با شدت کم می‌تواند منسوب به حضور ساختار  $\text{Si-O}$  با توجه به داده‌های XRD باشد.  $932$  ( $939$ )  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند  $\text{SiOH/Si-O-Ca}$  است. جذب باندهای  $472$  و  $965$   $\text{cm}^{-1}$  به حالت‌های ارتعاشی  $\text{v} \square \text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{v} \square \text{PO}_4^{3-}$  مربوط می‌شود. در مورد پودرهای HA تجاری این جذب‌های پیوند مشاهده شده است. (ارجاع داده شده توسط Rehman و همکارانش)  $\text{V} \square \text{PO}_4^{3-}$  مربوط به جذب در  $1052$  و  $1022$   $\text{cm}^{-1}$  است. حالت‌های کشش متقارن ( $\text{v} \square$  و  $\text{v} \square$ ) از  $\text{PO}_4^{3-}$  همچنین در اطراف  $972$   $\text{cm}^{-1}$  مشاهده شده است که این قله یک مشخصه از ساختار HA است. پیوند‌های واقع در  $666$  ( $671$ )  $\text{cm}^{-1}$  و  $1632$  ( $1630$ )  $\text{cm}^{-1}$  با گروه‌های هیدروکسیل همراه بوده است. باندهای وسیع در  $1296$   $\text{cm}^{-1}$  می‌تواند به حضور گروه  $\text{CO}_3^{2-}$  مربوط باشد. نوارهای جذب کوچک در  $875$  ( $870$ )  $\text{cm}^{-1}$  و  $1058$  ( $1060$ )  $\text{cm}^{-1}$  می‌تواند به حضور  $\text{HPO}_4^{2-}$  در آپاتیت‌های بیولوژیکی و مصنوعی اختصاص داده شود [۹]. نتایج آنالیز SEM نمونه‌های *in-situ* حاوی ۸ و ۱۵ میلی‌لیتر TEOS که به مدت ۶ ساعت در دمای  $1100$  درجه‌ی سانتی‌گراد عملیات حرارتی شده‌اند، در شکل (۱۹) به ترتیب در قسمت‌های (الف) و (ب) نمایش داده شده است. دقت در این تصاویر نشان می‌دهد که مورفولوژی فاز(های) متبلور شده در هر دو نمونه کاملاً کروی می‌باشد. علاوه بر این اندازه ذرات در نمونه (ب) به طور قابل توجهی کوچکتر می‌باشد.





شکل ۱۹. نتایج SEM نمونه های حاوی (الف) ۸ میلی لیتر و (ب) ۱۵ میلی لیتر تئوس-سیستم in-situ پس از ۶ ساعت عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد

سایز، سیرعت، حجم سد، سن سی-سد، سوح، سبم آزمایش بر روند و ترتیب تبلور فازها تأثیر گذار است. نتایج آنالیز SEM نشان می دهد که صرف نظر از نحوه ی انجام واکنش هیدرولیز و دیگر واکنش های مرتبط با آن، فاز های متبلور شده در همه ی سیستم ها مورفولوژی کروی دارند. افزایش مقدار تئوس علاوه بر آن که دمای تبلور فازها را افزایش می دهد، منجر به کاهش اندازه ی ذرات بلورین می گردد. طبق نتایج XRD تبلور فازهای بلورین در سیستم های in-situ در دماهای پایین تری اتفاق می افتد اما با افزایش مقدار تئوس، تأثیر ex-situ و in-situ بودن بر روند تبلور فازی کاهش می یابد. نتایج FTIR حاکی از این مسئله است که طی انجام فرآیند به صورت in-situ، ماهیت پیوندهای Si-O-Si و P-O-P تغییر می یابد، در صورتی که در سیستم های ex-situ، سیستم شامل مناطق غنی از SiO<sub>2</sub> و غنی از P-O-CaO است.

## مراجع

- [۱] N. Letaief, A. Lucas-Girot, H. Oudadesse, P. Meleard, T. Pott, J. Jelassi, R. Dorbez-Sridi, Effect of aging temperature on the structure, pore morphology and bioactivity of new sol-gel synthesized bioglass, Journal of Non-Crystalline Solids, ۴۰۲ (۲۰۱۴:۱۹۹-۱۹۴)
- [۲] I. Atkinson, E. Anghel, L. Predoana, O. Mocioiu, L. Jecu, I. Raut, C. Munteanu, D. Culita, M. Zaharescu, Influence of ZnO addition on the structural, in vitro behavior and antimicrobial activity of sol-gel derived CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> bioactive glasses, Ceramics International, ۴۲ (۲۰۱۶) ۳۰۳۳-۳۰۴۵.
- [۳] M. Catauro, F. Papale, L. Sapio, S. Naviglio, Biological influence of Ca/P ratio on calcium phosphate coatings by sol-gel processing, Materials Science and Engineering: C, ۶۵ (۲۰۱۶) ۱۸۸-۱۹۳.
- [۴] D. Ungureanu, N. Angelescu, D. Avram, A. Catangiu, V. Bratu, E. Stoian, SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND IN VITRO BIOACTIVITY OF SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> SOL-GEL GLASSES HIGHLIGHTED BY XRD TECHNIQUE.

[۵] و.ت.ز. توفیقی، تهیه و مشخصه یابی نانو پودر شیشه-سرامیک زیست فعال و مطالعه ی زیست فعالی آن، مجله مواد نوین جلد ۳، شماره ۳، بهار ۹۲



5<sup>th</sup>

iMAT 2016



پنجمین کنفرانس بین المللی مهندسی مواد و متالورژی و دهمین کنفرانس مشترک انجمن مهندسیین متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری

INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS ENGINEERING AND METALLURGY

8, 9 Nov. 2016 Shiraz University

۱۸ و ۱۹ آبان ماه ۱۳۹۵ - دانشگاه شیراز



- [۶] S.C. Santos, L.S. Barreto, E.A. dos Santos, Nanocrystalline apatite formation on bioactive glass in a sol-gel synthesis, *Journal of Non-Crystalline Solids*, ۴۳۹ (۲۰۱۶) ۳۰-۳۷.
- [۷] B. CHAHKANDI, M. CHAHKANDI, THE EFFECTS OF SOL-GEL PROCESS PARAMETERS ON THE PHASE PURITY OF HYDROXYAPATITE, (۲۰۱۰).
- [۸] B. Li, W. Luo, Y. Wang, H. Wu, C. Zhang, Bioactive SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hollow nanospheres for drug delivery, *Journal of Non-Crystalline Solids*, ۴۴۷ (۲۰۱۶) ۹۸-۱۰۳.
- [۹] L. Radev, V. Hristov, I. Michailova, B. Samuneva, Sol-gel bioactive glass-ceramics Part II: Glass-ceramics in the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO system, *Central European Journal of Chemistry*, ۷ (۲۰۰۹) ۳۲۲-۳۲۷.

## The effects of in-situ and ex-situ methods on microstructure and crystallization behavior of sol – gel synthesis SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioglasses

Negar Namaei ghasem nia\*, Sahar Mollazadeh Beidokhti, Ali Reza Kiani-Rashid

*Department of Metallurgy and Materials Science, faculty of engineering, Ferdowsi*

*University of Mashhad, Mashhad, Iran*

*namaee.negar@yahoo.com*

### Abstract

The objective of this work has been to develop sol-gel bioactive glasses based on SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> systems and investigate the influence of synthesis method on final properties. In the first method, for synthesizing an in-situ glass, tetraethyl orthosilicate hydrolysis is favored by nitric acid catalysis in ethanol. Triethyl phosphate and in the final stage dissolved calcium nitrate were added which then brought the pH of solution to the appropriate value. In the other method, tetraethyl orthosilicate and triethyl phosphate were hydrolyzed separately and calcium nitrate was added to the hydrolyzed triethyl phosphate. After wards two solutions were mixed together. The obtained sols from each method were gelled and then dried with a suitable process. According to the DTA analyses, samples were heat treated at the different temperatures with the °C/min heating rate. The sample's features were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The results of XRD and FTIR inhibited the effects of synthesis process on the arrangement and type of the final crystalline phases. In each sample, the SEM results demonstrated identical morphology but the size and amount of the crystalline phases varied.

**Keywords:** bioactive glass, sol-gel, in-situ, ex-situ