

ارزیابی غلظت مواد اولیه و زمان چرخش بر روی سنتز ذرات نانو کامپوزیت β -TCP/HAp به روش رسوب گذاری

سعید باغشاهی^۱، فاطمه میرجلیلی^{۲*}، صاحبعلی منافی^۳ و مؤده آقایی^۴

۱- دانشکده علم و مهندسی، دانشکده بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

۲- گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران

۳- گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۴- گروه مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۱۰/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۲/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۳/۰۲

چکیده

در این مطالعه، نانو کامپوزیت β -TCP/HA توسط روش رسوب شیمیایی ساخته شد. سپس تاثیر تغییر درصد وزنی و زمان چرخش بر پودر نانو کامپوزیت β -TCP/HAp بررسی شد. نمونه‌ها توسط روش‌های مختلفی مانند XRD، FTIR، میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و روبشی (TEM، FESEM)، آنالیز عنصری (EDS) و اندازه‌گیری اندازه ذره مشخصه‌یابی شدند. نتایج نشان داد که با استفاده از روش رسوب شیمیایی می‌توان به نانو کامپوزیت β -HAp-TCP با اندازه و توزیع اندازه ذرات یکنواخت دست یافت. تغییر غلظت محلول‌های نمک کلسیم و فسفات نشان داد که نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت با غلظت ۰/۳ مولار نمک کلسیم و ۰/۱۹۱ مولار نمک فسفات در مقایسه با غلظت‌های دیگر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه با آپاتیت معدنی موجود در بدن، بهینه‌ترین نمونه تشخیص داده شد. همچنین به منظور افزایش کریستالیت و کاهش اندازه ذرات زمان‌های چرخش مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. بطور کلی نمونه‌ها با $\text{pH}=10$ ، زمان چرخش ۲۴ h، دمای 1100°C و نمونه با غلظت ۰/۳ مولار نمک کلسیم و ۰/۱۹۱ مولار نمک فسفات بهینه تشخیص داده شدند.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، β -TCP/HAp، بیوسرامیک، روش رسوب شیمیایی.

۱- مقدمه

کاشتنی به دلیل عدم شناخت کافی در زمینه ضد عفونی و تکنیک‌های انجام آن بود. در نهایت در اواخر قرن هجدهم با شناخت بیشتر این تکنیک‌ها، دانشمندی بنام لیستر توانست، برای اولین از بیومتریال‌ها در درمان یک بیمار بهره بگیرد و نام خود را در تاریخ جاودانه سازد [۱-۳]. ترکیب سرامیکی زیست‌سازگار با بدن را بیوسرامیک‌ها می‌نامند. همان گونه که

تا اواسط قرن هجدهم به واسطه مشکلاتی زیادی که در پی استفاده از مواد زیستی در داخل بدن حادث می‌شد، استفاده از این مواد چندان معمول نبود. مهمترین مشکل استفاده از مواد زیستی در بدن، تشکیل عفونت در محل قرارگیری

* عهده‌دار مکاتبات: فاطمه میرجلیلی

نشانی: گروه مهندسی مواد، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد

تلفن: ۰۳۵۳-۲۳۷۰۶۰۰، دورنگار: ۰۳۵۳-۲۳۷۰۹۶۰، پست الکترونیکی: fm.mirjalili@gmail.com

رشد سلولی استخوان را کاهش داده و بنابراین کاربرد آن در موارد پزشکی محدود می‌شود. هنگامی که این دو فاز بطور مناسبی باهم مخلوط شد تا کلسیم فسفات‌های دو فازی (BCP) حاصل شود، قابلیت جذب زیستی به حداکثر رسید [۱۹-۲۳]. اخیراً تحقیقاتی انجام شده است تا با استفاده از راه‌های مختلف سنتز از جمله مخلوط کردن فسفات‌های کلسیم مختلف در واکنش‌های حالت جامدی، رسوب، روش‌های مخلوط مایعی، رفتار استخوان طبیعی، پیرولیز (گرماکافت)، مایکروبو و فرآیند احتراق، کلسیم فسفات‌های فازی متشکل از HAp و β -TCP بهبود بخشند [۷، ۱۲، ۲۴، ۲۵]. نانو ساختارهای β -TCP سازگاری زیستی بهتر و خواص مکانیکی مطلوب‌تری نسبت به نمونه‌های میکرومتری در محیط بدن از خود نشان می‌دهد. این کارایی مطلوب زمانی بهینه است که ذرات نانومتری β -TCP از اندازه و شکل یکنواخت و کمترین میزان توده شدن (به هم چسبیدن) برخوردار باشند [۱۵، ۱۷، ۲۶]. بنابراین ضروری است تا ذرات β -TCP به صورت نانو تهیه گردیده تا خواص فوق‌العاده را به قطعه جایگزینی در بدن ارائه دهد [۲۷-۲۹]. در این تحقیق ذرات کلسیم فسفات‌های دو فازی با استفاده از مواد اولیه دی‌آمونوم فسفات و نیتريد کلسیم (یا کلرید کلسیم) و روش رسوب‌گذاری تهیه گردید که مزایای فراوانی از جمله قابلیت انتخاب محدوده وسیع مواد اولیه مورد استفاده، سادگی و مقرون به صرفه بودن، کنترل اندازه و شکل و آگلومراسیون ذرات را فراهم می‌آورد. در ابتدا اثر تغییر غلظت مواد اولیه برای بدست آوردن نسبت‌های مختلف کامپوزیت‌های β -TCP/HAp مورد بررسی قرار گرفت و مقدار بهینه بدست آمد. در مرحله دوم با توجه به اینکه ذرات نانو بسیار ریز می‌باشند و مشکل توده شدن و چسبیدن ذرات به هم وجود دارد بنابراین با تغییر دادن زمان‌های متفاوت چرخش سعی شد زمان بهینه جهت دستیابی به کمترین آگلومراسیون و بهترین شکل ذرات محاسبه گردد.

از نام این ترکیبات برمی‌آید، بیوماده‌های از جنس سرامیک هستند. بیوسرامیک‌ها به واسطه در برداشتن ویژگی‌های چون زیست‌سازگاری می‌توانند جایگزین یک بافت یا اعضای از بدن گردند و یا در بهتر کردن عملکرد آن‌ها تاثیرگذار باشند [۴-۶]. ترکیب شیمیایی بسیار نزدیک کلسیم فسفات‌ها به استخوان طبیعی در کنار ویژگی‌های چون سبکی و پایداری شیمیایی در محیط‌های فیزیولوژیک، عدم تولید پادتن و رقابت در هدایت سلول‌های استخوانی، سبب شده تا این دسته از بیوسرامیک‌ها در مهندسی پزشکی، به ویژه در ترمیم بافت سخت کاربردی موفقیت‌آمیزی داشته باشند. از جمله این ترکیبات می‌توان به تری کلسیم فسفات، دی کلسیم فسفات، دی کلسیم دی هیدرات و اکتا کلسیم فسفات اشاره داشت [۷، ۸]. با پیشرفت نانو فناوری، ثابت شده است که آپاتیت استخوانی حاوی بلورهای کلسیم فسفات در اندازه‌های نانویی می‌باشد. تحقیقات بسیار نشان داده‌اند که بطور معمول سلول‌های تشکیل دهنده استخوان با سطوح در مقیاس نانویی مواد زیستی در کنش هستند و این ویژگی نانویی در مواد کاشته شده برای جلوگیری از پس زدن آن‌ها بسیار مهم است [۹-۱۱]. به خاطر ساختار شبه آپاتیت که بافت‌های سختی مانند استخوان‌ها، مینای دندان و غیره دارند از فسفات‌های کلسیم در پزشکی استفاده گسترده‌ای می‌شود. علاوه بر این بلورهای هیدروکسی آپاتیت با فرمول $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ که نسبت به Ca/P برابر ۱/۶۷ است [۱۲-۱۴]. بطور کلی می‌تواند ۶۹٪ وزن استخوان طبیعی را تشکیل دهند [۱۳، ۱۵]. آزمایشات انحلال در آزمایشگاه و در بدن موجود زنده نشان دادند که سرعت انحلال هیدروکسی آپاتیت (HAp) در بدن انسان بعد از ایمپلنت کردن، آنقدر پایین است که شکل‌گیری حداکثر بافت استخوان منتهی نمی‌شود [۱۶-۱۸]. از طرف دیگر، هنگامی که β -TCP در معرض مایعات فیزیولوژیکی قرار می‌گیرد، به سرعت یون‌های Ca^{2+} و PO_4^{3-} آزاد می‌شوند. این انحلال سریع، به شدت سطح مورد نیاز برای

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد اولیه مورد

در این تحقیق پودر نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات به روش رسوب گذاری سنتز شده است. مواد اولیه برای این سنتز در جدول ۱ مشخص شده است.

جدول ۱: مواد اولیه مورد نیاز برای سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت.

کد	فرمول شیمیایی	ماده
Merck prolabo 0308821142	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	کلسیم نترات ترا هیدرات
Merck prolabo A0143307037	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	دی آمونیوم هیدروژن فسفات
Sigma-Aldrich 2923.90.0090	$\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$	Aliquat336
Sigma-Aldrich 1338.39.2	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$	SPAN20
Merck ZU 282722 850	NH_4	آمونیاک
Merck 00100 199	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	استون

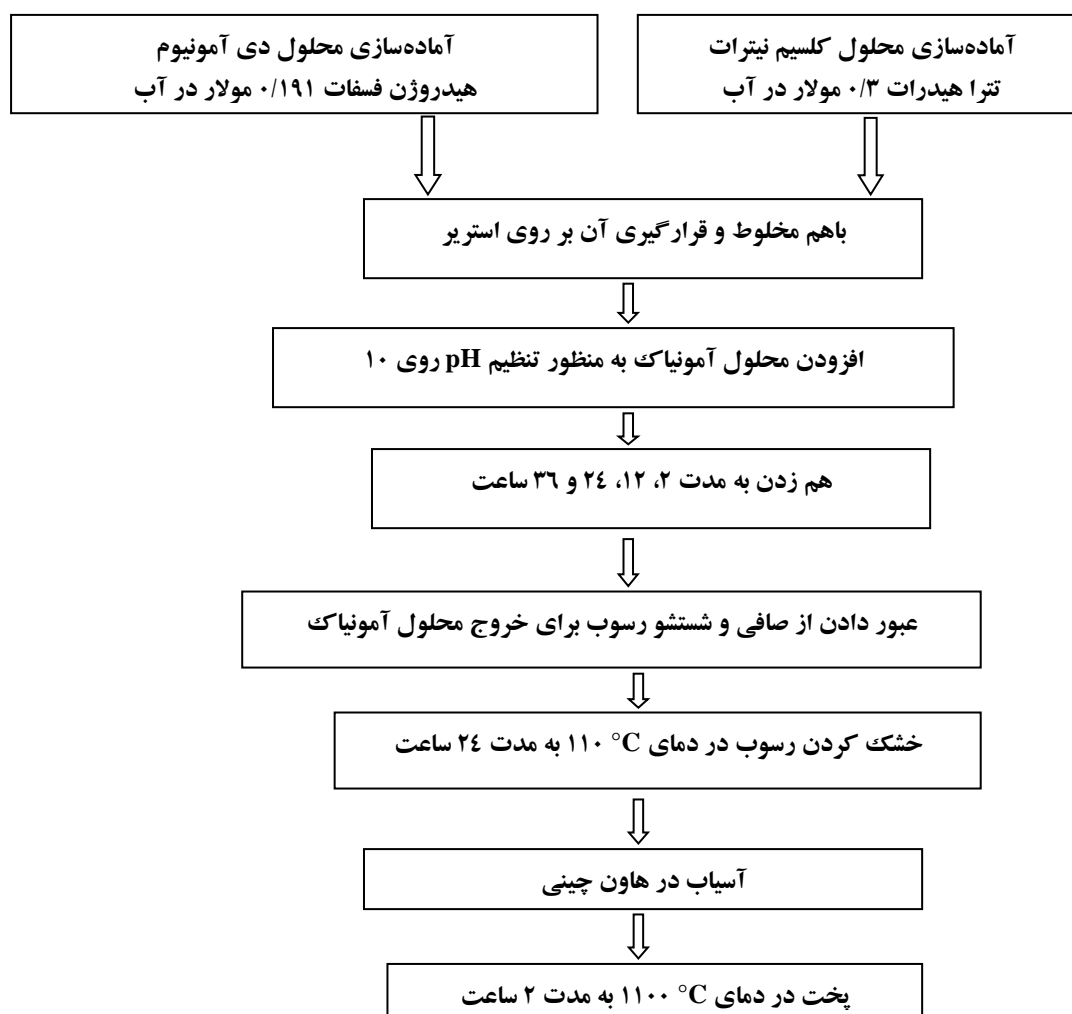
۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت

در این پژوهش، نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت به روش رسوب شیمیایی با تغییر پارامترهای غلظت مواد اولیه و زمان چرخش سنتز شد. برای رسیدن به استوکیومتری و نسبت کلسیم به فسفر مناسب مشابه با HAp و β -TCP غلظت‌های متغیر استفاده شد تا به غلظت مناسب رسیده شود. بدین منظور برای سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت، محلول‌های آبی نمک کلسیم با غلظت ۰/۳ مولار و نمک فسفات با غلظت‌های ۰/۲۲۵، ۰/۱۹۸، ۰/۱۹۱، ۰/۱۸۳ و ۰/۱۷۹ مولار به صورت جداگانه تهیه شد و در آب مقطر حل شد. سپس دی آمونیوم هیدروژن فسفات به صورت قطره قطره به مدت ۱ h

به محلول کلسیم نترات ترا هیدرات اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت بر روی هم‌زن مغناطیسی مخلوط گردید تا کاملاً یکنواخت گردد و به مدت ۲۴ ساعت پیرسازی شد. سپس دو محلول آبی حاصل باهم مخلوط شدند و محلول‌های حاصل بوسیله یک مگنت متوسط با دور ۱۰۰۰ rpm به هم زده شد [۵،۳۰]. در حین به هم زدن محلول واکنش با هم‌زن مغناطیسی، محلول آمونیاک به صورت قطره قطره به سیستم افزوده شده تا pH بر روی ۱۰ تنظیم شد و نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت با محلول‌های با غلظت ۰/۳ مولار نمک کلسیم و ۰/۱۹۱ مولار نمک فسفات بدست آمده است. بعد از انتخاب غلظت مناسب با تغییر زمان چرخش مورد بررسی خواهد شد. برای جلوگیری از ورود ذرات گرد و غبار به داخل محلول واکنش، روی آن توسط یک لایه فویل آلومینیومی پوشانده شده است. در ادامه برای جدایش از محلول واکنش، از کاغذ صافی عبور و با آب مقطر شسته شد. رسوب پودر بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت بدست آمده در این مرحله به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C در خشک کن، خشک شده و در نهایت به منظور ریزدانه‌گی بیشتر در هاون سرامیکی آسیاب شده است. سپس در دمای 1100°C به منظور دستیابی به ترکیب فازی و ساختار مناسب به مدت ۲ ساعت کلسینه شده است [۵].

۲-۳- سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت با زمان‌های چرخش مختلف

برای سنتز نانو کامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت با زمان‌های چرخش مختلف محلول آبی نمک کلسیم با غلظت ۰/۳ مولار و نمک فسفات با غلظت ۰/۱۹۱ مولار (A3) تهیه شد (شکل ۱). شرایط سنتز در این مرحله آزمایش دقیقاً مشابه مرحله قبلی بوده و pH بر روی ۱۰ تنظیم شد و زمان چرخش طبق جدول ۲ متغیر بود.



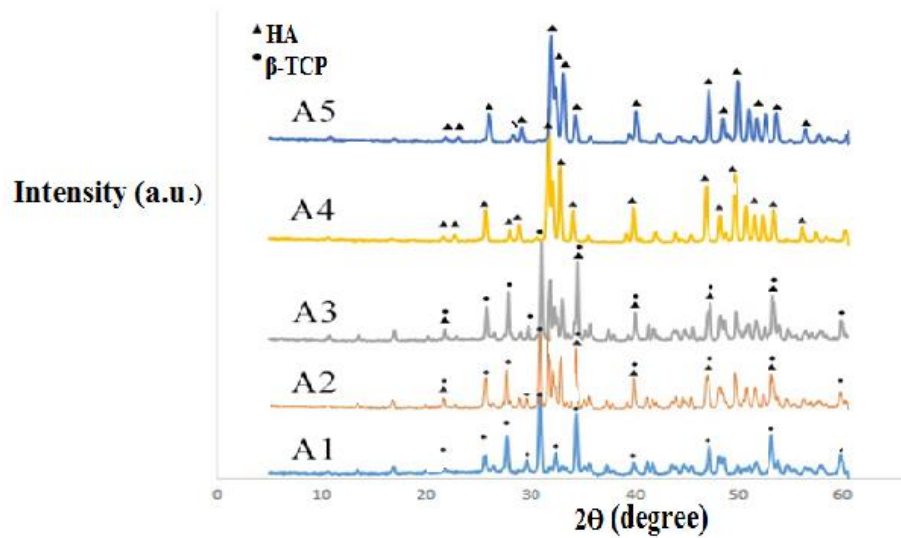
شکل ۱: نمودار کلی روش ساخت نانوذرات بتا تری کلسیم فسفات (نمونه‌های D1 تا D4) به روش رسوب شیمیایی.

شناسایی فازها، میزان بلورینگی و در نهایت اندازه بلورک‌ها به روش پرتو X (XRD) به کمک دستگاه پراش پرتو ایکس مدل PW1800 ساخت شرکت Philips با استفاده از پرتو $\text{CuK}\alpha$ در ۴۰ و ۳۰ میلی‌آمپر در محدوده زوایا ۶۰-۰ درجه بررسی شده است. آنالیزهای انتقال فوریه فرو سرخ (FTIR) در محدوده موج $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ (در حالت عبوری) به منظور تکمیل و تایید نتایج بدست آمده از آنالیز XRD با استفاده از دستگاه Thermo Nicolet Nexus انجام شده است. برای بررسی اندازه و مورفولوژی ذرات و آگلومراسیون پودرهای بدست آمده در این بخش از کار، از مشاهدات میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM208 ساخت شرکت Philips آلمان استفاده شده است.

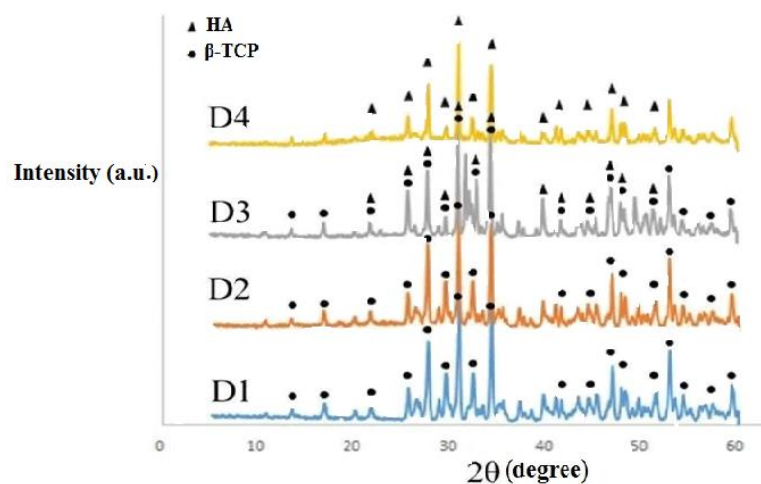
سپس رسوب بر جای مانده بر روی صافی با آب مقطر شسته شد و بعد از خشک در دمای 110°C به مدت ۲۴ h عملیات پخت در دمای 1100°C به مدت ۲ h انجام گردید که با کدهای (D1-D2-D3-D4) نمایش داده شده است (جدول ۲).

جدول ۲: نسبت کلسیم به فسفر نمونه‌های A1-A5.

نمونه	Ca/P
A1	۱/۳
A2	۱/۵۱
A3	۱/۵۶
A4	۱/۶۳
A5	۱/۶۷



شکل ۲: الگوی پراش پرتو X از نمونه‌های سنتز شده (A1 الی A5).



شکل ۳: الگوی پراش پرتو X از نمونه‌های سنتز شده (D1 الی D4).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها با

استفاده از XRD

از XRD برای مطالعه فازهای تشکیل دهنده نانوپودرهای A1، A2، A3، A4 و A5 سنتز شده بعد از کلسیناسیون در دمای 1100°C به مدت ۲ h استفاده شد (شکل ۲).

به منظور مشخصه‌یابی مورفولوژی و ترکیب شیمیایی عناصر نمونه‌های سنتز شده ابتدا قابلیت رسانایی نمونه‌ها با استفاده از پوشش طلا فراهم گردید. سپس از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-FESEM) مدل PEG200GM ساخت شرکت Philips آلمان در جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های استفاده شد.

[۷،۳۲]. پیک‌های موجود در طول موج‌های 630 cm^{-1} و 3576 cm^{-1} معرف حرکات کششی یون‌های هیدروکسیل موجود در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. پیک‌های موجود در 962 cm^{-1} ، 1043 cm^{-1} و 1088 cm^{-1} نشان دهنده حرکات کششی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت است [۳۲]. باندهای ظاهر شده در نواحی تقریبی 1650 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} مربوط به حرکات ارتعاشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده می‌باشد. اغلب به دلیل سطح ویژه بالایی که پودرهای آپاتیتی دارد، مقداری آب در سطح آنها جذب می‌شود. این آب جذب شده با قله 1650 cm^{-1} مشخص شده است.

پیک‌های مشاهده شده در نواحی 1989 cm^{-1} و 2076 cm^{-1} می‌تواند مربوط به گروه‌های HPO_4^{2-} و پیک‌های 1650 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} مربوط به حرکات ارتعاش گروه هیدروکسیل آب جذب شده می‌باشد [۶،۳۲]. علاوه بر این با مقایسه نمودارها مشاهده می‌شود که شدت و تیزی پیک‌ها با تشکیل نانو کامپوزیت β -TCP و HAp کاهش می‌یابد و پیک‌ها پهن می‌شود.

در حالی که در نمونه‌های خالص پیک‌ها باریکتر و تیزتر می‌شود. این نتایج نشان دهنده تشکیل فاز β -TCP و HAp در نمونه‌های A2 و A3 می‌باشد که مطابق نتایج XRD می‌باشد و باندهای جذبی در نمونه A4 و A5 نشان دهنده تشکیل HAp است که این نتایج نیز مطابق با نتایج XRD می‌باشد. با این توصیف، در بین نمونه‌های فوق، نمونه A3 به دلیل نسبت کلسیم به فسفر مناسب و دارا بودن هر دو فاز HAp (۵۶٪) و β -TCP (۴۴٪) به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

از آنالیز FTIR به عنوان آنالیز مکمل برای تشخیص فازها استفاده شده است. شکل ۵ طیف FTIR مربوط به نمونه‌های D1، D2، D3 و D4 بعد از کلسیناسیون در دمای 1100°C به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز نشان می‌دهد باندهای جذبی در نواحی تقریبی 570 cm^{-1} و 600 cm^{-1} مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت هستند.

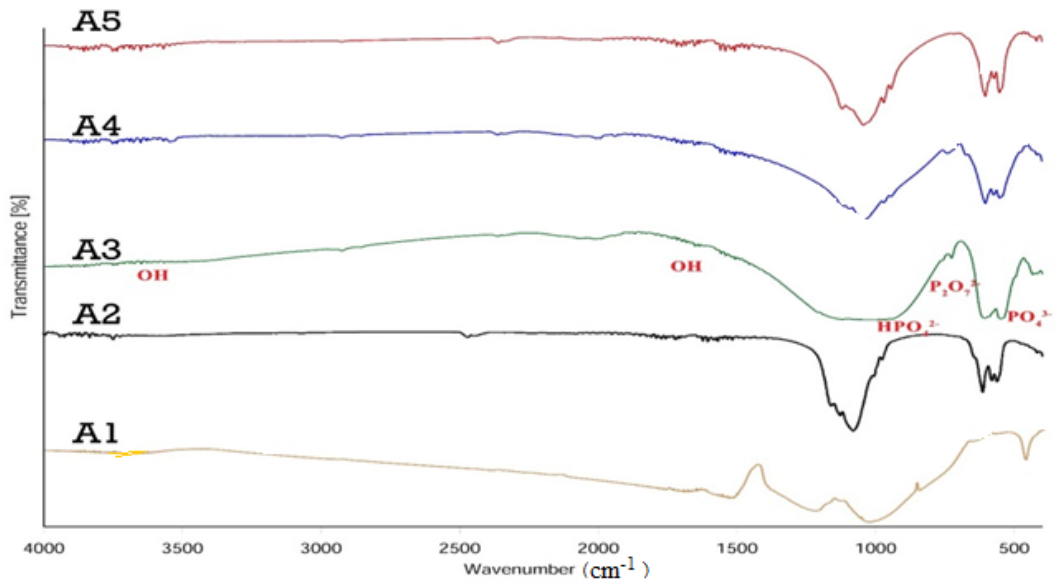
با مقایسه پیک‌های موجود در این الگو با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد (JCPDS09-432) و (JCPDS09-169) مشخص شد که بر اساس شرایط سنتز در نمونه‌های A2 و A3 فاز β -TCP (JCPDS09-169) و HAp (JCPDS09-432) تشکیل شده است.

از الگوی XRD شکل ۳ برای مطالعه فازهای تشکیل دهنده نانوپودرهای D1، D2، D3 و D4 بعد از کلسیناسیون در دمای 1100°C به مدت ۲ ساعت استفاده شد. با مقایسه پیک‌های موجود در این الگو با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد (JCPDS09-432) و (JCPDS09-169) مشخص شد که بر اساس شرایط سنتز در نمونه‌های D1 و D2 فاز β -TCP تشکیل شده و در نمونه‌های D3 و D4 فاز HAp و β -TCP تشکیل شده است، اما در نمونه D4 فاز هیدروکسی آپاتیت غالب بوده است در حالی که در نمونه D3 هر دو فاز تقریباً بطور یکسان وجود داشته است [۳۱]. بنابراین با توجه به این که زمان‌های چرخش ۲، ۱۲، ۲۴ و ۳۶ h مورد ارزیابی قرار گرفتند در این بین زمان چرخش ۲۴ ساعت به دلیل تشکیل نانو کامپوزیت دو فازی HAp/ β -TCP با اندازه ذرات نانومتری و نسبت کلسیم به فسفر مناسب بهینه تشخیص داده شد (نمونه D3 که همان نمونه A3 است).

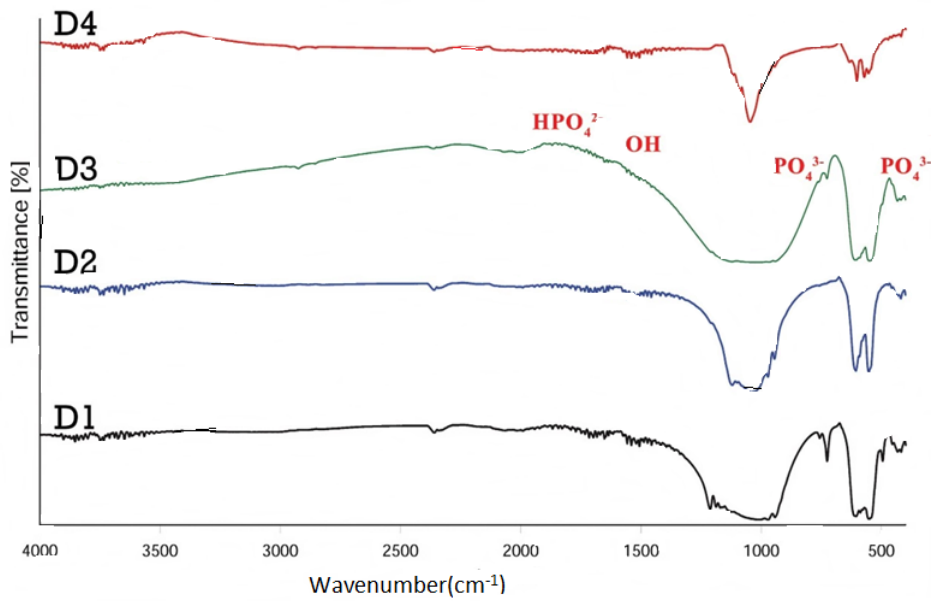
۳-۲- بررسی پیوندهای تشکیل شده در ساختار

نمونه‌ها بوسیله FTIR

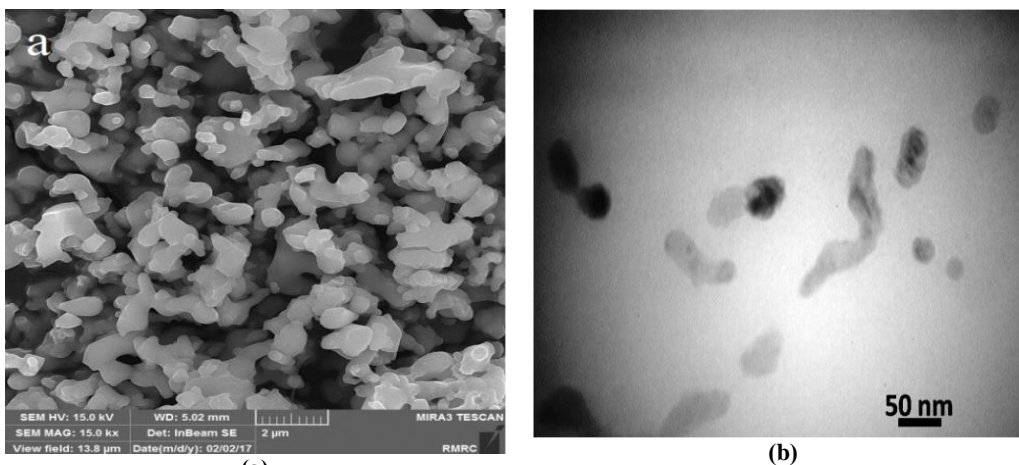
به منظور تایید تشکیل پیوندها در ساختار نانوپودر، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه‌ها انجام شد (شکل ۴). طیف FTIR مربوط به پودرهای A1 تا A5 بعد از کلسیناسیون در دمای 1100°C به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز نشان می‌دهد در نمونه A2 و A3 باندهای جذبی در محدوده $800-1000 \text{ cm}^{-1}$ (HPO_4^{2-})، $730-700 \text{ cm}^{-1}$ (باند فسفات $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$) و $480-600 \text{ cm}^{-1}$ (باند فسفات PO_4^{3-}) نمایانگر گروه‌های فسفات و نشان دهنده β -TCP و در نواحی تقریبی 570 cm^{-1} و 600 cm^{-1} مربوط به حرکات خمشی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت می‌باشند



شکل ۴: طیف‌سنجی FTIR از نمونه‌های سنتز شده (A1 الی A5).

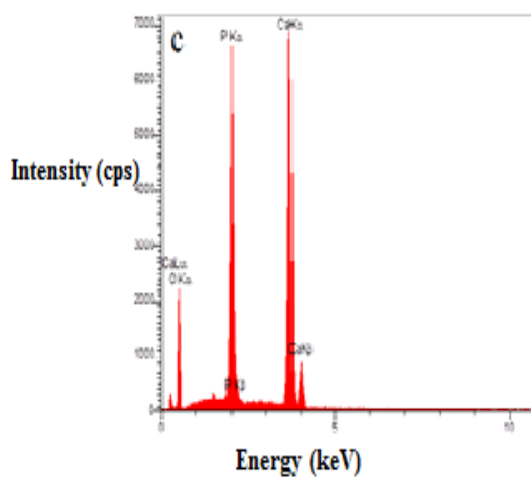


شکل ۵: طیف‌سنجی FTIR از نمونه‌های سنتز شده (D1 الی D4).

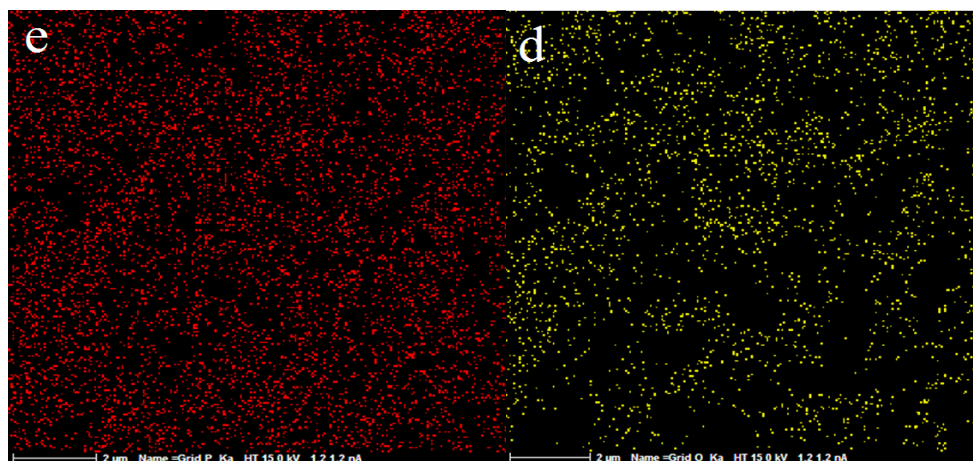


(a)

(b)



(c)



(e)

(d)

شکل ۶: (a) تصاویر FESEM، (b) TEM، (c) EDS و (d و e) MAP از نمونه D3.

کامپوزیت و پراکندگی مناسب آن‌ها می‌باشد (شکل‌های ۶d و ۶e).

۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت HAp/ β -TCP با استفاده از روش رسوب شیمیایی تهیه گردید و مشاهده شد که تغییر غلظت محلول‌های نمک کلسیم و فسفات نشان داد که نانوکامپوزیت بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت با غلظت ۰/۳ مولار نمک کلسیم و ۰/۱۹۱ مولار نمک فسفات در مقایسه با غلظت‌های دیگر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی مشابه با آپاتیت معدنی موجود در بدن، بهینه‌ترین نمونه تشخیص داده شد. سنتز نمونه‌های نانوکامپوزیتی در pHهای مختلف نشان داد که در pH=۱۰ و زمان ۲۴ ساعت امکان تشکیل همزمان بتا تری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت با نسبت کلسیم به فسفر نزدیک به بخش معدنی استخوان فراهم می‌شود.

مراجع

- [1] A. Misions, T. Vaimakis, *Ceramics International*, **36**, 2010, 623.
- [2] T. Thamaraiselvi, S. Rajeswari, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, **18**, 2004, 9.
- [3] T. Kim, Y. Park, D. Kim, H. Jin, K. Shin, J. Jung, H. Park, S. Yoon, *Ceramics International*, **38**, 2012, 1965.
- [4] H. Boyang, C. Guilherme, *Materials*, **11**, 2018, 129.
- [5] S. Yamada, D. Heymann, J. Bouler, *Biomaterials*, **18**, 1994, 1037.
- [6] J. Bouler, R. Legeros, G. Daculsi, *Journal of Biomedical Materials Research*, **51**, 2000, 680.
- [7] S. Xiaolan, J. Nan, L. Yukun, X. Dayu, Q. Guanzhou, *Journal of Rate Earths*, **25**, 2007, 428.
- [8] D. Andrescu, E. Matijevic, D. Goia, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **29**, 2006, 93.
- [9] E. Nery, K. Lunch, W. Hirthe, U. Mueller, *Journal of Periodontology*, **46**, 1975, 328.
- [10] L. Ming, X. Pan, *Bioactive Materials*, **3**, 2018, 1.
- [11] H. Aoki, L. Kato, M. Tabata, *J. Dent. Eng.*, **18**, 1977, 86.
- [12] M. Kay, R. Young, A. Posner, *Nature*, **204**, 1964, 1050.
- [13] R.S. Pillai, M. Frasnelli, V. Sglavo, *Ceramics International*, **44**, 2018, 1328.
- [14] B. Heimann, *Materials Science of Crystalline Bioceramics*, **1**, 2002, 23.
- [15] J. Kim, H.J. Lee, *Key Engineering Materials*, **361**, 2007, 155.
- [16] J. Han, H. Song, F. Saito, *Materials Chemistry and Physics*, **99**, 2006, 235.

پیک‌های موجود در طول موج‌های 630 cm^{-1} و 3576 cm^{-1} معرف حرکات کششی یون‌های هیدروکسیل موجود در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت می‌باشد.

پیک‌های موجود در 962 cm^{-1} ، 1043 cm^{-1} و 1088 cm^{-1} نشان‌دهنده حرکات کششی گروه فسفات در شبکه بلوری هیدروکسی آپاتیت است [۵،۳۰]. باندهای ظاهر شده در نواحی تقریبی 1650 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} مربوط به حرکات ارتعاشی گروه هیدروکسیل آب جذب شده می‌باشد. اغلب به دلیل سطح ویژه بالایی که پودرهای آپاتیتی دارد، مقداری آب در سطح آنها جذب می‌شود. این آب جذب شده با قله 1650 cm^{-1} و 3420 cm^{-1} مشخص شده است. پیک‌های مشاهده شده در نواحی 1989 cm^{-1} و 2076 cm^{-1} می‌تواند مربوط به گروه‌های HPO_4^{2-} باشد [۶،۳۲].

۳-۳- بررسی ساختار و پراکندگی فازها در نمونه بهینه

تصاویر شکل ۶ (a و b) به ترتیب تصاویر FESEM و TEM از پودر کامپوزیتی زینتر شده A3 و D3 در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد که به روش رسوب شیمیایی تهیه شده را نشان می‌دهد. با دقت در تصویر FESEM مشاهده می‌شود که بلورها دارای ساختار چند ضلعی (که خود نشان‌دهنده تکمیل رشد بلورک‌های کلسیم فسفات است) و تا حدودی به صورت کروی شکل هستند که بطور یکنواختی پراکنده شده است. همچنین آنالیز EDS بر روی نمونه مورد نظر انجام شد. نتایج حاصل از آن در شکل ۶c قابل مشاهده است. نتایج آنالیز EDS نشان‌دهنده حضور درصد بالایی از عناصر کلسیم و فسفر با نسبت استوکیومتری نزدیک به β -TCP و HAp می‌باشد. از طرفی این نتایج می‌تواند تشکیل فازهای کلسیم فسفات را در زمان چرخش ۲۴ ساعت پیش‌بینی کند. نمونه A3 که همان نمونه D3 می‌باشد تایید کننده حضور فازهای کلسیم فسفات در زمان چرخش ۲۴ ساعت می‌باشد. آنالیز MAP نیز به خوبی نشان‌دهنده وجود کلسیم و فسفات در

- [25] E. Fidancevska, G. Ruseska, L. Min, A. Boccaccini, *Materials Chemistry and Physics*, **103**, 2007, 95.
- [26] S. Pushpakanth, B. Sreedhar, T. Sastiy, *Materials Chemistry and Physics*, **107**, 2008, 492.
- [27] F. Oktar, *Materials Letters*, **60**, 2006, 2207.
- [28] S. Nath, R. Tripathi, *Materials Science and Engineering C*, **29**, 2009, 97.
- [29] A. Ruksudjarit, *Current Applied Physics*, **8**, 2008, 270.
- [30] J. Earl, D. Wood, S. Milne, *Journal of Phys.*, **26**, 2006, 268.
- [31] S. Lee, Y.C. Yoon, *J. Ceram. Proc. Res.*, **8**, 2007, 427.
- [32] M. Nagit, T. Nishino, *Sensors and Actuators*, **15**, 1988, 145.
- [17] Y. Li, W. Weng, *Acta Biomaterialia*, **3**, 2007, 251.
- [18] W. Habraken, J. Wolke, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **59**, 2007, 234.
- [19] S. Kalita, A. Bhardwaj, *Materials Science and Engineering C*, **27**, 2007, 441.
- [20] G. Myung, H. Geun, *Chemistry of Materials*, **24**, 2012, 903.
- [21] L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1991, 1487.
- [22] R. Zhu, R. Yu, J. Wang, D. Ke, *J Alloys and Compounds*, 2008, 555.
- [23] S. Lilian, G. Cynthia, *Materials Research*, **20**, 2017, 973.
- [24] O. Albayrak, *Materials Characterization*, **113**, 2016, 82.