

نقش انرژی مکانیکی بر بهینه سازی دما در سنتز حرارتی پودر نانو ساختار (کریستال) β -TCP

نیوشا رفیعی^۱ و ابراهیم کرمان^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

۲- دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

*ekaramian@pmt.iaun.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۱۴، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۰۷)

چکیده

در این تحقیق از فرایند فعال سازی مکانیکی و سنتز حرارتی (حالت جامد) برای تهیه پودر نانو ساختار بتا-تری کلسیم فسفات (β -TCP) با هدف بهینه سازی انرژی حرارتی استفاده شد. فرایند فعال سازی مکانیکی بر روی پودر کلسیت و پودر پنتا اکسید فسفر به ترتیب ۶۷ درصد وزنی و ۳۳ درصد وزنی توسط آسیاکاری گلوله ای سیاره ای به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. سپس نمونه های پودری فعال شده جهت عملیات سنتز حرارتی در دو دمای متفاوت 900°C و 1000°C به مدت ۲ ساعت در کوره قرار داده شد. همچنین یک نمونه شاهد از پودرهای مواد اولیه با نسبت های ذکر شده بدون فرایند فعال سازی مکانیکی در دمای 900°C به مدت ۲ ساعت در کوره قرار داده شد. ساختار نمونه های تهیه شده به وسیله مطالعات XRD و SEM مشخصه یابی شد. همچنین آنالیز عنصری پودر بتا-تری کلسیم فسفات توسط روش XRF انجام شد. به منظور تعیین اندازه دانه بلورک ها (کریستال ها) از روش شرر اصلاح شده استفاده شد. بررسی های ساختاری نشان داد که نمونه های فعال سازی شده در هر دو دما منجر به تشکیل فاز بتا-تری کلسیم فسفات شده با اندازه بلورک ها در محدوده ۴۰ تا ۷۰ نانومتر گزارش گردید. نتایج نشان داد مقدار انرژی مکانیکی انتقالی بر واحد وزن مواد اولیه 11.2 MJ/g منجر به کاهش دمای سنتز تا درجه حرارت های حدود 900°C گردید.

واژه های کلیدی:

نانو ساختار، بتا-تری کلسیم فسفات، فعال سازی مکانیکی، سنتز حرارتی.

۱- مقدمه

پزشکی و دندان پزشکی دارند. اولین ترمیم موفقیت آمیز نواقص

استخوانی توسط کلسیم فسفات ها، در سال ۱۹۲۰ به وسیله آلبی گزارش شد [۵]. آنها مواد پزشکی جذاب با اجزای شیمیایی با زیست سازگاری عالی^۱ و غیر سمی^۲ می باشند. کلسیم فسفات ها

کلسیم فسفاتها موادی هستند که نزدیک ترین شباهت شیمیایی و فازی (ساختاری) به بخش معدنی استخوان و دندان را دارند. به همین علت در سال های اخیر، از دیدگاه پژوهشگران بسیار مورد توجه بوده اند [۱-۴]. مواد کلسیم فسفات در اشکال مختلف، به عنوان سیمان، کامپوزیت و پوشش، کاربردهای بسیاری در

اضمحلال می شود. سرامیک های بتا-تری کلسیم فسفات به دلیل ترکیب شیمیایی با استخوان طبیعی و زیست سازگاری بالا، به طور گسترده برای جایگزینی بافت استفاده شده اند [۹]. از آن برای جانشینی استخوان در زمینه جراحی های دهانی و پلاستیک استفاده شده است [۱۰]. همچنین ساشیکو^{۱۴} و همکارانش نیز اثر ضد توموری^{۱۵} بتا-تری کلسیم فسفات را نشان داده اند. نتایج آنها پتانسیل بتا-تری کلسیم فسفات به عنوان داروی کمکی جدید ایمونوتراپی^{۱۶} برای درمان سرطان را نشان می دهد [۱۱].

روش های متعددی برای ساخت این ترکیب استفاده می شود که روش شیمی تر متداول ترین آن هاست. در این روش ابتدا ترکیب $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ تولید می شود. سپس CDHA، مطابق رابطه (۱) در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده می شود تا کاملاً تکلیس شده و به β -TCP تبدیل شود [۱]:



از دیگر روش های تولید، روش سنتز حالت جامد می باشد که در این پژوهش از آن استفاده شده است. پودر بتا-تری کلسیم فسفات توسط روش فعال سازی مکانیکی که نوعی فرایند آسیا کاری است که در آن مخلوط پودری تحت تأثیر برخورد های پراثری بین اجزاء آسیاب (گلوله ها و محفظه ها) قرار میگیرد، سنتز شده است. این فرایند اغلب در اتمسفر خنثی انجام می شود. فرایند فعال سازی مکانیکی در تولید انواع آلیاژها و ترکیبات بین فلزی و مواد آمورف کاربرد دارد. یکی از جالب ترین کاربردهای روش فعال سازی مکانیکی توانایی آن در تولید ساختارهای نانو بلور می باشد. در حین فرایند فعال سازی مکانیکی، نرخ بالای تغییر شکل پلاستیکی شدید باعث می شود همزمان پدیده های شکست و جوش مکرر ذرات و افزایش تجمع عیوب بلوری در آن ها ایجاد شود. در این راستا، پدیده های رایج افزایش چگالی نواقص بلوری، افزایش کرنش الاستیک در ذرات پودر، افزایش نفوذ متقابل عناصر در هم و کاهش اندازه دانه ها در حدود نانومتر است [۱۲]. افزایش میزان کرنش الاستیک در ذرات در حین فرایند فعال

متعلق به گروهی از مواد ترکیبی زیست فعال هستند که از این گروه اغلب هیدروکسی آپاتیت^۳ (HA) و بتا-تری کلسیم فسفات ها^۴ (β -TCP) مورد استفاده قرار می گیرند. این نوع معمولاً به علت استخوان سازی^۵، ساختار کریستالوگرافی و ترکیب شیمیایی شبیه به بافت اسکلتی، استفاده می شوند. آن ها با توجه به میزان جذب^۶ یا میزان تخریب در محیط بدن^۷ طبقه بندی می شوند. هیدروکسی آپاتیت به عنوان "غیر قابل جذب"^۸ و بتا-تری کلسیم فسفات به عنوان "قابل جذب"^۹ شرح داده شده است [۳-۴].

نسبت کلسیم به فسفر، وجود آب، ناخالصی ها و درجه حرارت، تعیین کننده نوع تبلور یافتن کلسیم فسفات ها است. در محیط مرطوب و دمای پایین (کمتر از ۸۰۰ درجه سانتی گراد) تمایل به تشکیل هیدروکسی آپاتیت وجود دارد در حالی که در جو خشک و دمای بالاتر، بتا-تری کلسیم فسفات که به عنوان ویتلاکیت^{۱۰} نیز شناخته می شود، می تواند شکل بگیرد [۶]. با توجه به تحقیقات آقای کالیتا^{۱۱} و نیلن^{۱۲} بتا-تری کلسیم فسفات دارای محدوده پایداری ترمودینامیکی از ۷۰۰ درجه سانتی گراد تا حدود دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد است [۷-۸]. با افزایش دما به بیش از ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد ترکیب بتا با ساختار رومبوهدرال به آلفا-تری کلسیم فسفات^{۱۳} تبدیل می گردد. این ترکیب دارای ساختار مونوکیلینیک است و دارای سرعت تخریب بالاتری نسبت به فاز بتا-تری کلسیم فسفات است. به همین علت ترکیب آلفا-تری کلسیم فسفات، به عنوان یو ماده کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بیشترین استفاده آلفا-تری کلسیم فسفات در سیمان های استخوانی است [۷]. تف جوشی سرامیک های بتا-تری کلسیم فسفات در دماهای بالا مشکل است زیرا در دماهای بالاتر از استحاله فازی، بتا-تری کلسیم فسفات به آلفا-تری کلسیم فسفات تبدیل می شود [۹].

بتا-تری کلسیم فسفات (β -TCP) به علت زیست تخریب پذیری مناسبی که از خود نشان می دهد دارای کاربرد های زیستی پزشکی بسیاری به خصوص در زمینه ارتوپدی است. بتا-تری کلسیم فسفات متخلخل به دلیل خواص تخریب پذیری ویژه، ماده ای مناسب برای جایگزینی استخوان است و با رشد استخوان دچار

در جایکه d_b قطر متوسط گلوله (ساچمه ها) است. سرعت گلوله ها بعد از برخورد به دیواره ظرف چرخان از رابطه ذیل بدست خواهد آمد.

$$V_s = [(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - d_b/2)^2 + 2W_p W_v R_p (R_v - d_b/2)]^{1/2} \quad (۳)$$

بر اساس قوانین فیزیک مکانیک روابط انرژی جنبشی گلوله ها قبل و بعد از برخورد بصورت ذیل خواهد بود.

$$E = 1/2 m_b V_b^2$$

$$E = 1/2 m_b V_s^2$$

بنابراین اختلاف انرژی قبل و بعد از برخورد با دیواره می تواند مقدار انرژی باشد که به ذرات مواد موجود در ظرف چرخان است، منتقل شود که به آن انرژی مکانیکی انتقالی نیز گویند که از رابطه زیر گرفته شود.

$$\Delta E = E_b - E_s = -m_b [W_v^2 (R_v - d_b/2) / W_p + W_p W_v R_p] (R_v - d_b/2) \quad (۴)$$

مدل های مختلفی جهت محاسبه انرژی مکانیکی انتقالی به مواد که منجر به سنتز و تهیه پودر مواد نانو ساختار می گردد توسط افراد متعددی ارایه شده است که یکی از این مدل ها مدل آقای بورگیو^{۱۸} می باشد. براساس این مدل مقدار انرژی انتقالی به گرم پودر مواد بصورت ذیل می باشد.

$$Et/g = (N_b f_b K \phi_b m_b) [W_v^2 (R_v - d_b/2) / W_p + W_p W_v R_p] (R_v - d_b/2) t / m_{ch} = A (J/g) \quad (۵)$$

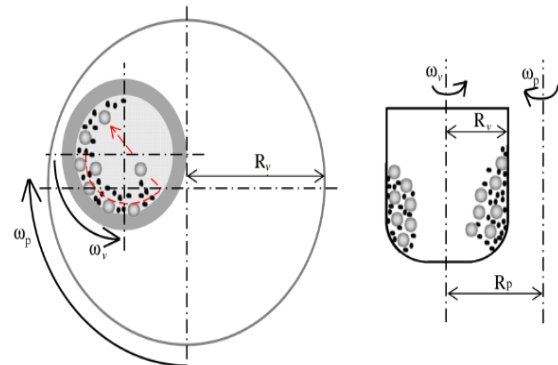
به علت فرض برخورد الاستیک $K_a = 1$ در جایکه مقدار ثابت در نظر گرفته می شود. m_{ch} وزن پودر مواد و t زمان سنتز (آسیاکاری) می باشد. همچنین ϕ_b پارامتری که میزان یا درجه پرشدن ظرف چرخان را نشان می دهد. و f_b فرکانس برخورد گلوله ها به دیواره ظرف را نشان خواهد داد. مقادیر این پارامترها بر اساس روابط ذیل بدست خواهد آمد.

$$\phi_b = 1 - \left(\frac{d_b^3 N_b}{\pi R_v^2 H_v} \right)^6 \quad (۶)$$

سازی مکانیکی در ابتدا زیاد و در زمان های طولانی فعال سازی مکانیکی کاهش می یابد. افزایش کرنش اساسا ناشی از افزایش چگالی نابه جایی ها در ذرات پودر است که باز آرایشی آن ها به صورت مرزهای فرعی در زمان های طولانی سبب کاهش کرنش می شود [۱۳]. در واقع با توجه به بررسی ها، روش حالت جامد شرایط تولید مقدار مواد زیادتری را فراهم می کند. (نسبت به روش های سنتز از طریق محلول). همچنین قیمت تمام شده برای سنتز را کاهش می دهد، از طرفی انرژی مکانیکی استفاده شده می تواند دمای سنتز حرارتی را کاهش داده و امکان تهیه ترکیبات نانو ساختار بیشتر فراهم را کند. در این پژوهش از انرژی مکانیکی و سنتز حرارتی استفاده گردید.

انرژی مکانیکی انتقالی

شکل (۱) شماتیک یک دستگاه آسیا گلوله ای سیاره ای پرانرژی را نشان می دهد.



شکل (۱): شماتیک دستگاه و ظرف آسیا سیاره ای پر انرژی

همانطوریکه ملاحظه می گردد، W_p و W_v به ترتیب سرعت چرخش صفحه چرخان دستگاه و ظرف چرخان و R_p و R_v به ترتیب شعاع صفحه و ظرف چرخان می باشد. بقیه مشخصات فنی دستگاه و ظرف در شکل آورده شده است. بر اساس قوانین و روابط حاکم در فیزیک مکانیک می توان سرعت برخورد گلوله ها قبل و بعد از بدست آورد که در روابط ذیل آورده شده است.

$$V_b = [(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - d_b/2)^2 (1 - 2W_v/W_p)]^{1/2} \quad (۲)$$

بررسی تغییرات ساختاری و مطالعه فازها با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (XRD, Philips, X'Pert) انجام شد. برای آنالیز از تابش پرتو $\text{CuK}\alpha$ استفاده شد. نرخ روبش معادل ۱ درجه بر دقیقه، زمان روبش ۱ ثانیه، ولتاژ اعمالی برابر ۴۰ کیلوولت، جریان معادل ۳۰ میلی آمپر بود و زاویه پراش (2 θ) از ۱۰ تا ۹۰ درجه انتخاب گردید. پس از حصول الگوی پراش پرتو ایکس، هر یک فازها و اجزاء سازنده آن از طریق مقایسه زاویه و شدت پیک‌های پراش با اطلاعات موجود در کارت‌های استاندارد مشخص و تعیین شد. همچنین برای محاسبه اندازه بلورک‌ها از روش شرر اصلاح شده، که به طور دقیق تر به محاسبه اندازه بلورک می پردازد، استفاده شده است.

به منظور بررسی و مشاهده مورفولوژی پودرها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Philips XL30) استفاده شد. به این منظور ابتدا نمونه‌ها بر روی چسب گرافیتی قرار داده شده و بر روی پایه نگهدارنده قرار گرفت. سپس پوشش بسیار نازک طلا به وسیله سیستم رسوب فیزیکی بخار بر روی پودر اعمال شد. ولتاژ مورد استفاده برای اجرای آزمون‌ها بین ۵ تا ۲۰ کیلوولت بود. بدین صورت نمونه کاملاً رسانا و آماده گذاشتن داخل محفظه دستگاه SEM گردید.

آنالیز عنصری پودر بتا-تری کلسیم فسفات توسط روش طیف سنج فلورسانس پرتو ایکس به وسیله دستگاه Bruker, S4 XRF (pioneer) انجام گرفت.

۲-۱- روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک

به منظور تعیین اندازه دانه فاز بتا-تری کلسیم فسفات می توان از روش شرر استفاده کرد، در این روش از عرض پیک موجود در الگوی پراش پرتو ایکس استفاده می شود. به این منظور چند پیک از هر فاز در الگوی پراش پرتو ایکس انتخاب می شود و میزان پهنای پیک برای آن‌ها محاسبه می شود. رابطه شرر برای تعیین اندازه دانه، عبارتست از:

$$L=K \frac{0.89\lambda}{B\cos\theta} \quad (9)$$

$$f_b = \frac{K(W_p - W_v)}{2\pi} \quad (7)$$

$$m_b = \frac{\pi\rho_b d_b^3}{6} \quad (8)$$

در جایکه H_v , ρ_b وزن مخصوص گلوله‌ها و ارتفاع ظرف چرخان می باشد و از طرفی K ثابت تجربی است که معمولاً ۱ در نظر گرفته می شود و ϵ را ضریب توزیع گلوله‌ها گویند که وابسته به قطر گلوله‌ها دارد [۱۴].

به همین منظور پودر کلسیت و پودر پنتا-اکسید فسفر جهت فرایند فعال سازی مکانیکی درون آسیاب گلوله ای سیاره ای قرار گرفت. بعد از فعال سازی مکانیکی مخلوط پودر تحت عملیات حرارتی در دماهای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C به مدت ۲ ساعت قرار می گیرد.

۲- مواد و روش تحقیق

برای سنتز پودر نانو ساختار بتا-تری کلسیم فسفات از پودر کلسیت (شرکت Rankem India با درصد خلوص ۹۹/۵) و پودر پنتا-اکسید فسفر (Merck با درصد خلوص ۹۹/۶) به ترتیب ۶۷ درصد وزنی و ۳۳ درصد وزنی توسط فرایند فعال سازی مکانیکی از آسیاب گلوله ای سیاره ای پر انرژی پرسلانی با گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا و اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹، برای جلوگیری از اکسید شدن و آلودگی پودر در حین تولید استفاده شد. نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰، سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه و زمان چرخش ۱۰ ساعت در نظر گرفته شد. سپس عملیات حرارتی در دماهای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C به مدت ۲ ساعت بر روی نمونه‌های پودری فعال سازی شده، انجام گرفت. نمونه شاهد از مواد اولیه با نسبت ذکر شده بدون عملیات فعال سازی مکانیکی در دمای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت درون کوره قرار گرفت. سپس مواد سنتز شده بعد از عملیات حرارتی، جهت یکنواختی اندازه حدود ۲۰ دقیقه آسیاب، الک و دانه بندی گردید.

فسفات در کنار فازهای دیگر کلسیم فسفاتی نظیر $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ و $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ تشکیل شده است همچنین در این الگو زمینه تقریباً هلالی شکل نشانگر حضور فاز شیشه ای علاوه بر فازهای کریستالی در این ساختار می باشد. شکل ۳ پراش پرتو ایکس مواد اولیه فعال سازی شده به مدت ۱۰ ساعت را نشان می دهد که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شده است. در این شکل با توجه به عملیات فعال سازی، فازهای شیشه ای و فاز کلسیم فسفاتی ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) حذف شده است. شکل ۴ پراش پرتو ایکس بتا-تری کلسیم فسفات فعال سازی شده به مدت ۱۰ ساعت را نشان می دهد که در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت مورد عملیات حرارتی قرار گرفته است، در این فرایند فاز بتا-تری کلسیم فسفات با خلوص بالاتر سنتز شده است و فازهای دیگر حذف شده اند. اطلاعات الگوی پراش نمونه ها با کارت های استاندارد (۰۱۶۹-۰۰۹) β -TCP: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (۰۶۸۱-۰۰۳) و $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (۰۶۰۵-۰۰۳) JCPDS $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ بررسی شد. در هر سه دما سنتز حرارتی منجر به تشکیل فاز بتا-تری کلسیم فسفات گردید.

فاکتور شکل پذیری است که برای مواد سرامیکی برابر با ۰/۸۹ می باشد که در رابطه ۹ قرار داده شده است. L اندازه دانه ها بر حسب نانومتر، λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر با ۰/۱۵۴۲ nm)، B عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. رابطه شرر برای تمامی پیک های یک فاز اندازه بلورک دانه ثابتی را نمی دهد. تاکنون جهت گزارش اندازه بلورک های دانه، از میانگین اندازه های بدست آمده از یک یا چند پیک شاخص استفاده شده است. بنابراین روش اصلاح شده شرر توسط دکتر منشی ارائه شد [۱۵-۱۶].

۲-۲- روش اصلاح شده شرر

این روش بسیار دقیق تر برای محاسبه اندازه بلورک ها می باشد. در این پژوهش، از روش شرر اصلاح شده، که به طور دقیق تر به محاسبه اندازه بلورک می پردازد، استفاده شده است. برای این منظور، با توجه به معادلات (3)، ابتدا با استفاده از تک تک θ ها و β (پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع) مخصوص به آن θ ، نمودار $\text{Ln } \beta$ بر حسب $\text{Ln}(1/\text{Cos } \theta)$ را رسم نموده و با به دست آوردن خطی با کمترین مربعات خطا و شیب تئوری نزدیک به ۱ و استفاده از عرض از مبدا خط به دست آمده، که برابر با $\text{Ln}(K\lambda/L)$ می باشد و با داشتن $K=0/89$ و $\lambda=0/154051$ nm، یعنی L اندازه بلورک محاسبه گردید [۱۵].

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \Rightarrow \beta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \Rightarrow \beta = \frac{K\lambda}{L} \cdot \frac{1}{\cos \theta} \quad (10)$$

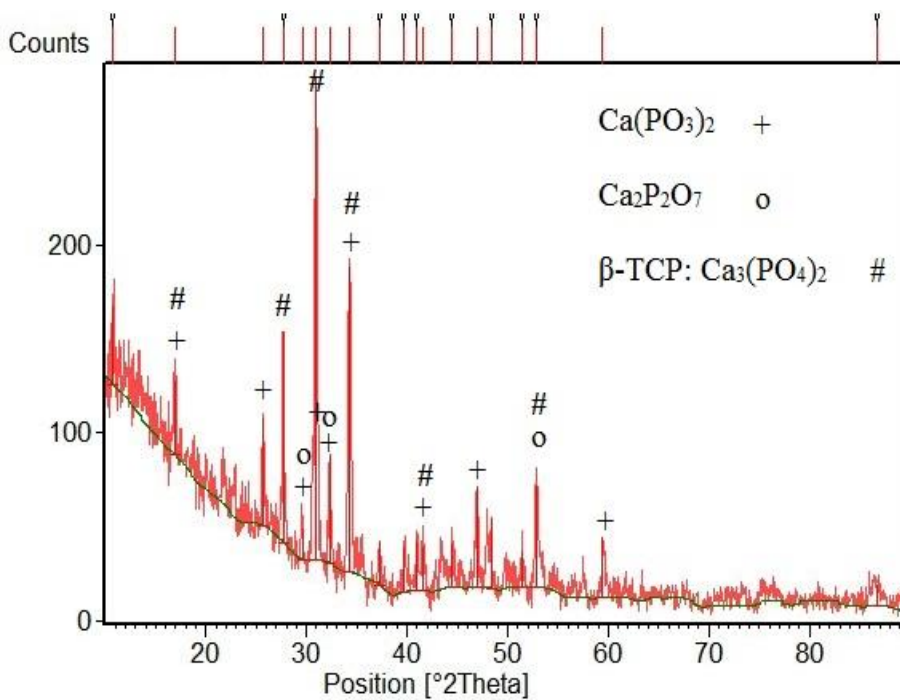
$$\text{Ln } \beta = \text{Ln} \frac{K\lambda}{L} + \text{Ln} \frac{1}{\cos \theta}$$

$$Y = ax \pm b$$

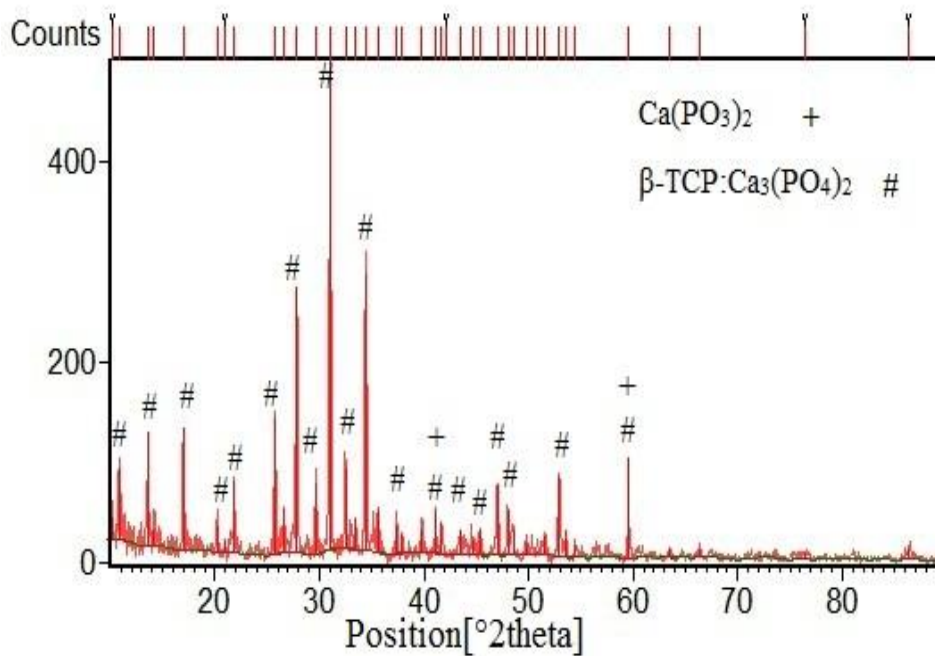
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج پراش پرتو ایکس (XRD)

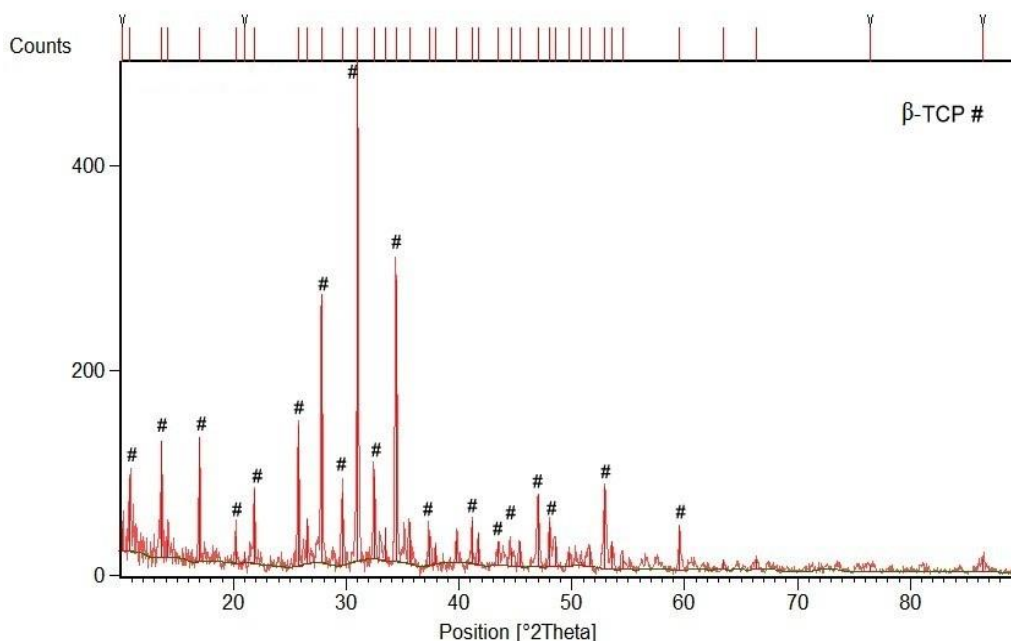
پراش پرتو ایکس پودر شاهد بتا-تری کلسیم فسفات (β -TCP) سنتز شده در در دماهای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت، بدون فعال سازی مواد اولیه در شکل ۲ آورده شده است که به علت حذف عملیات فعال سازی مکانیکی در این ساختار فاز بتا-تری کلسیم



شکل (۲): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه شاهد بدون فعال سازی مکانیکی عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد (۲ ساعت)



شکل (۳): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه فعال سازی شده به مدت ۱۰ ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد (۲ ساعت) جهت سنتز بتا-تری کلسیم فسفات

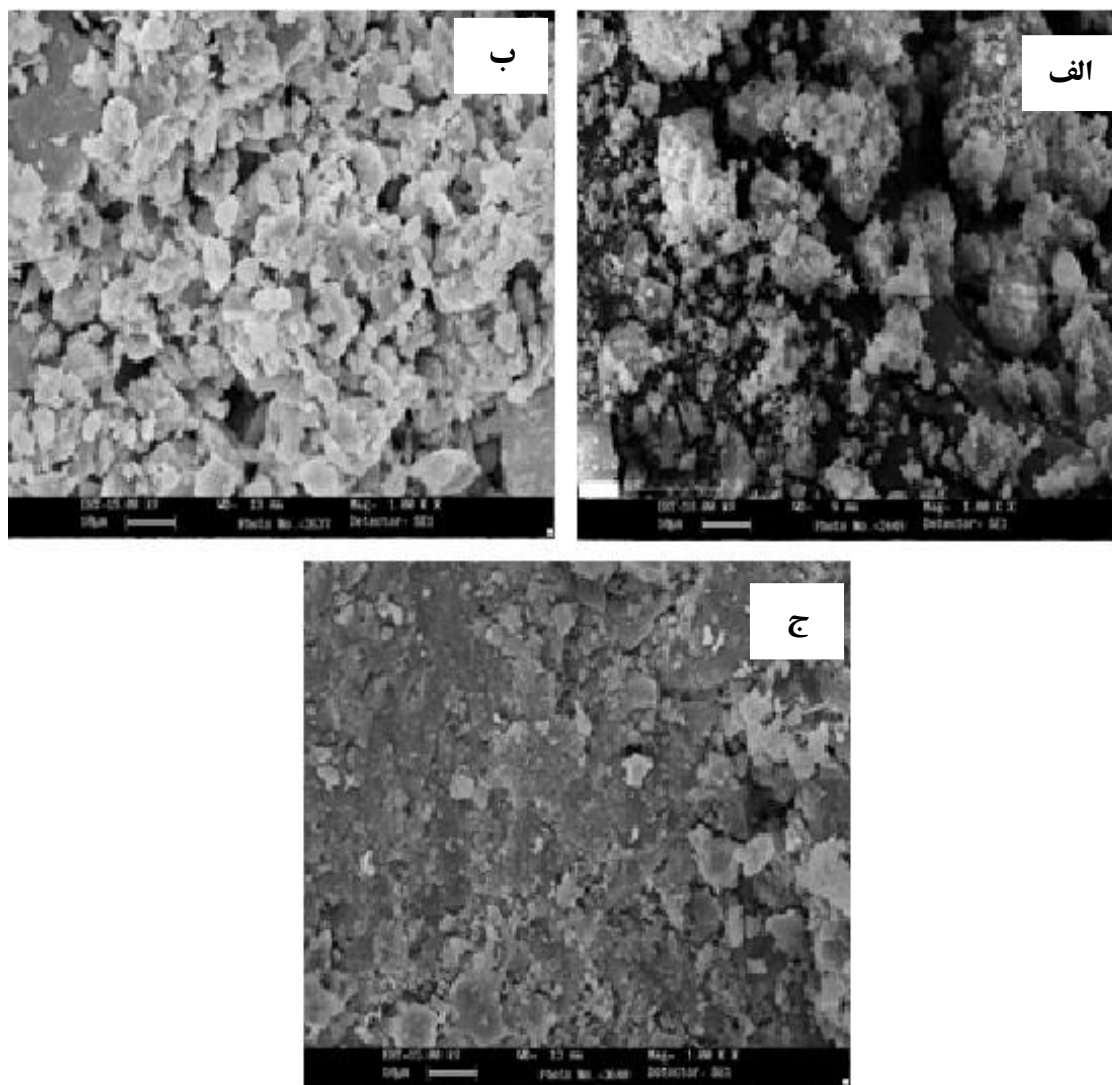


شکل (۴): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه فعال سازی شده به مدت ۱۰ ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد (۲ ساعت) جهت سنتز بتا-تری کلسیم فسفات

منجر به کلوخه ای و آگلومره شدن (توده ای شدن) ذرات گردیده است.

۳-۱- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

بررسی و مشاهده مورفولوژی پودرها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM Philips XL30) انجام شد. شکل ۵-a تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را از نمونه های آسیا کاری شده قبل از حرارت دهی نشان می دهد. با توجه به این تصویر اندازه ذرات در حد میکرون عمدتاً آگلومره (کلوخه ای) شده اند. همچنین اشکال ۴-b و ۵-c به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی را از نمونه های آسیا کاری شده به مدت ۱۰ ساعت و عملیات حرارتی شده در دماهای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C به مدت ۲ ساعت را نشان می دهد. بررسی این تصاویر نشان می دهد ذرات نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰°C، عمدتاً زینتر و جوش خورده اند که نشان گر دمای بالای سنتز می باشد. البته با افزایش دما، میزان زینترینگ (تف جوشی) ذرات بیشتر دیده می شود. همان طوری که در شکل شماره ۵-a ملاحظه می گردد اندازه ذرات در حد میکرون و زیر میکرون است و این موضوع



شکل (۵): (الف): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه های آسیا کاری شده به مدت ۱۰ ساعت، قبل از حرارت دهی، (ب): از نمونه های آسیا کاری شده به مدت ۱۰ ساعت، سپس عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد (۲ساعت) و (ج): از نمونه های آسیا کاری شده به مدت ۱۰ ساعت، سپس عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد (۲ساعت)

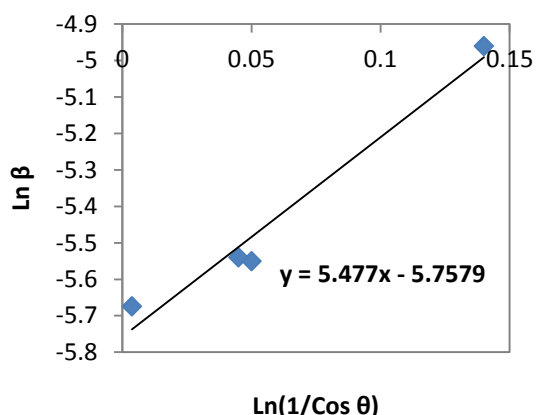
مدت ۲ ساعت در جدول شماره ۱ آورده شده است، همان طوری که ملاحظه می گردد نسبت وزنی کلسیم به فسفر حدود ۱/۹ می باشد که با نسبت وزنی استوکیومتری این ترکیب تقریباً نزدیک است این موضوع بیانگر سنتز بتا-تری کلسیم فسفات با نسبت استوکیومتری آزمایشگاهی می باشد.

۲-۳- طیف سنج فلورسانس پرتو ایکس (XRF)

آنالیز عنصری بتا-تری کلسیم فسفات توسط روش طیف سنج فلورسانس پرتو ایکس به وسیله دستگاه Bruker, S4 XRF (pioneer) انجام گرفت. آنالیز عنصری از نمونه آسیا کاری شده به مدت ۱۰ ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۰۰°C به

جدول (۱): طیف سنج فلورسانس پرتو ایکس (XRF) تری کلسیم فسفات فعال شده به مدت ۱۰ ساعت و سپس عملیات حرارتی شده در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت

COMPOUND	CONCENTRATION(% W)
CAO	51.16
P ₂ O ₅	43.89
NA ₂ O	1.07
SO ₃	0.972
MGO	0.952
SIO ₂	0.625
CL	0.416
H ₂ O	0.399
AL ₂ O ₃	0.18
SRO	0.149
k ₂ O	0.080
FE ₂ O ₃	0.069
CUO	0.037
ZNO	0.033
TIO ₂	0.027
Loi*	
CA/P	1.90
TOTAL	100.06
LOSS ON IGNITION(1000 °C, 2 H)	



شکل (۶): نمودار $\ln\beta$ بر حسب $\ln(1/\cos\theta)$ بر اساس داده های XRD نمونه فعال سازی مکانیکی شده به مدت ۱۰ ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای 900°C (۲ ساعت) جهت سنتز بتا-تری کلسیم فسفات

مقادیر اندازه بلورک های فاز تری کلسیم فسفات در سایر پودرها با رسم نمودار مشابه و محاسبات اشاره شده بدست خواهد آمد که نتایج و مقایسه آن در جدول شماره ۲ آورده شده است. در این

۳-۳- تعیین اندازه بلورک ها به کمک روش شرر اصلاح شده

به منظور تعیین اندازه دانه بلورک ها از روش شرر اصلاح شده استفاده گردید. طبق محاسبات صورت گرفته، نتیجه گرفته شد که می توان با استفاده از رسم نمودار $\ln\beta$ در مقابل $\ln(1/\cos\theta)$ روش کمترین مربعات خطا و استفاده از عرض از مبدأ این نمودار (با استفاده از معادله شرر) اندازه دانه دقیق تری را گزارش کرد (با استفاده از معادلات ۱۰).

به همین دلیل برای بررسی اندازه بلورک پودر نانو ساختار بتا-تری کلسیم فسفات از روش شرر اصلاح شده استفاده شد. شکل شماره ۶ نموداری برای نمونه فعال سازی مکانیکی شده به مدت ۱۰ ساعت و عملیات حرارتی شده در دمای 1000°C به مدت ۲ ساعت را نشان می دهد که محاسبات مبتنی بر آن به شرح زیر می باشد:

$$y = 5.477x - 5.7579 \quad (11)$$

$$\text{Eq1} \Rightarrow e^{-5.7579} = e^{\ln \frac{K\lambda}{L}} \Rightarrow 0.0031 = \frac{0.89 \times 1.54051}{L} \Rightarrow L = 441.9 \text{ \AA} = 44 \text{ nm}$$

جدول اندازه بلورک های بتا-تری کلسیم فسفات سنتز شده در دماهای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت از مواد اولیه فعال مکانیکی (پودر شاهد) و کلسیم فسفات سنتز شده در دماهای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C به مدت ۲ ساعت از مواد اولیه فعال سازی مکانیکی شده برای ۱۰ ساعت، به ترتیب برابر ۴۲، ۴۴ و ۶۳ نانومتر است.

جدول (۲): مقادیر اندازه بلورک های بتا-تری کلسیم فسفات در نمونه های مختلف

توضیحات	اندازه بلورک TCP(nm)	کد نمونه
بدون فعال سازی مکانیکی مواد اولیه، عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت ($E_{t/g} = 0 \text{ MJ/g}$)	۴۲	TCP9002Z
با فعال سازی مکانیکی شده مواد اولیه (۱۰ ساعت) و عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰°C به مدت ۲ ساعت ($E_{t/g} = 11.20 \text{ MJ/g}$)	۴۴	TCP9002
با فعال سازی مکانیکی مواد اولیه (۱۰ ساعت) و عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ۲ ساعت ($E_{t/g} = 11.20 \text{ MJ/g}$)	۶۳	TCP10002

جدول (۳): مشخصات فنی دستگاه آسیاگلوله ای سیاره ای پر انرژی و مقادیر پارامترهای مربوطه

Symbol	Milling parameters	Optimized values
N_b	Number of balls	3
d_b	Balls diameter (m)	0.01
R_v	Vial radius (m)	0.035
H_v	Vial height (m)	0.07
ϵ	Ball size distribution coefficient	0.398
W_p	Velocity of the plate (rad.s^{-1})	62.8
W_v	Velocity of vial (rad.s^{-1})	82.89
R_p	Distance between the center of the plate and the center of the vial (m)	0.2

۴- نتیجه گیری

با توجه به تحلیل های آورده شده نتایج زیر بدست می آید:
۱- سنتز پودر نانو ساختار بتا-تری کلسیم فسفات (β -TCP) با اندازه بلورک ۶۷ نانومتر در شرایط بهینه، از ۱۰ ساعت فعال سازی مواد اولیه و حرارت دهی در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ۲ ساعت، بدست آمد.

۳-۴- مقدار انرژی انتقالی

با توجه به اینکه در شرایط بهینه رابطه بین سرعت چرخش صفحه و ظرف چرخان $W_v = 1.32 W_p$ است. و از طرفی ضریب توزیع معمولاً ۴۰٪ یا ۴۰.۰ در نظر گرفته می شود. و با توجه به سایر مشخصات فنی دستگاه که در جدول ۳ آورده شده است کلیه پارامترها بر اساس روابط ارایه شده قابل محاسبه می باشد. که ضمن جایگذاری در مدل بورگیو (رابطه ۵) می توان انرژی انتقالی بر واحد وزن (گرم) مواد اولیه را بدست آورد. که برای زمان ۱۰ ساعت آسیاکاری به قرار ذیل می باشد.

$$E_{t/g} = 11.2 \text{ MJ/g}$$

در واقع بخشی از این انرژی مکانیکی (11.2 MJ/g) منجر به ایجاد عیوب کریستالی مانند افزایش دانسیته مرزدانه ها، مرزهای فرعی و نابه جایی ها و... می گردد. این مناطق پر انرژی به عنوان مسیرهای نفوذ اتمی سریع عمل نموده و منجر به تشدید واکنش ها بین اتم های عناصر در مواد اولیه می گردد. به طوریکه سنتز و تشکیل محصول را افزایش می دهد. به عبارت دیگر منجر به کاهش دمای سنتز می گردد.

[۶] پ. رضوانیان، پایان نامه، تولید و مشخصه یابی فوم نانوکامپوزیت بتا-تری کلسیم فسفات-فورستریت، دانشگاه صنعتی، دانشکده مواد، ۱۳۹۱.

[7] S. J. Kalita, B. Cium, A. hardwaj & H. B. hatt, A. Science, "Nanocrystalline calcium phosphates ceramics in biomedical engineering", Material Science and engineering, Vol. 27C, pp. 441-449, 2007.

[8] R. W. N. Nilen & P. W. Richter, "The thermal stability of hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceamics", Journal of Materials:Material in Medicine, Vol. 19, No. 4, pp. 1693-1702, 2008.

[9] B. Chen, Z. Zhang, J. Zhang, Q. Lin & D. Jiang, "Fabrication and Mechanical properties of β -TCP piees by Gel-Casting method", Mechanical science and engineering, Vol. 28C, pp. 1052-1056, 2008.

[10] K. De Groot, "Clinical applications of Calcium phosphate biomaterials: A review", Ceramic International, Vol 19, pp. 363-366, 1993.

[11] S. Tai, J. Y. Cheng, H. Ishii, Sh. Akimoto, T. Satoh, K. Yamamoto, T. Nakajima, S. Karaki, E. Suzuki, K. Yamaguchi & K. Maruyam, "Characterization of beta-tricalcium phosphate as a novel immunomodulator", International Immunopharmacology, Vol. 19, pp. 45-51, 2014.

[۱۲] م. خرازی ها، پایان نامه، تهیه و مشخصه یابی پودر نانومتری فورستریت به روش آلیاژسازی مکانیکی سل-ژل، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، ۱۳۸۷.

[13] M. S. Eskandarany, "Mechanical alloying for fabrication of advanced materials, Norwich, New York", William Andrew publishing, pp. 35-41, 2001.

[14] M. Abdellshi & M. Bahmanpour, "A novel Technology Minimizing the Synthesis time of Nano structured powders in planetary Mills", Materials Research, Vol. 17, No. 3, pp. 7-22, 2014.

[۱۵] ا. منشی و س. سلطان عطار، "به کارگیری روشی نوین در اندازه گیری نانو ذرات با استفاده از رابطه شرر و پراش پرتو ایکس"، فصلنامه علمی تخصصی مهندسی مواد مجلسی، سال دوم، شماره ششم، ص. ۱۸-۹، پاییز ۱۳۸۷.

۲- در نمونه β -TCP سنتز شده در دمای 900°C بدون عملیات فعال سازی مکانیکی مواد اولیه ($E_{1/g} = 0 \text{ MJ/g}$) علاوه بر فاز β -TCP تعدادی فازهای کلسیم فسفاتی دیگر مشاهده شده است در حالیکه در نمونه مواد اولیه فعال سازی شده $E_{1/g} = 11.2 \text{ MJ/g}$ و سنتز شده در همین دما، این فازها کمتر است لذا می توان نتیجه گرفت که فعال سازی مواد اولیه شرایط سنتز را بیشتر فراهم می کند.

۳- افزایش اندازه بلورک های β -TCP که در دمای 900°C نسبت به 1000°C از ۴۴ نانومتر به ۶۳ نانومتر است، بیانگر تاثیر حرارت در رشد کریستال ها می باشد.

۴- مقدار انرژی مکانیکی انتقالی بر واحد وزن مواد اولیه که منجر به کاهش دمای سنتز تا درجه حرارت های حدود 900°C درجه سانتی گراد گردید، 11.20 مگا ژول بر گرم بود. البته تشکیل کامل با افزایش دما به 1000°C انجام خواهد گردید. در واقع علاوه بر انرژی مکانیکی انرژی حرارتی در سنتز تاثیر گذار است.

۵- مراجع

[1] M. Epple, K. Ganesan & R. Heumann, "Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine," Journal of Materials Chemistry, View at Publisher View at Google Scholar View at Scopus, Vol. 20, No. 1, pp. 18-23, 2010.

[2] L. L. Hench & J. Wilson, "An Introduction to Bioceramics", World Scientific, 1993.

[3] R. Z. LeGeros, "Calcium phosphate materials in restorative dentistry: a review", Advances in Dental Research, View at Scopus, Vol. 2, No. 1, pp. 164-180, 1988.

[4] L. L. Hench, "Bioceramics: from concept to clinic," Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, pp. 1487-1510, 1991.

[۵] ن. رفیعی و ابراهیم کرمان، "بررسی زیست فعالی نانو کامپوزیت آپاتیت طبیعی_دیوپساید متراکم سازی شده به روش سینترینگ دو مرحله ای جهت مصارف پزشکی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرایند های نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۵، صفحه ۹۷-۱۰۳.

[۱۶] م. جلالی، ا.ع. نوریخس و ا. منشی، "اثر افزودنی نانو اسپینل آلومینا- منیزیا بر مقاومت هیدراتاسیون جرمهای ریختنی بدون سیمان منیزیایی"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۲، صفحه ۶۷-۷۶، تابستان ۱۳۹۴.

۶- پی نوشت

- [1] biocompatibility
- [2] nontoxicity
- [3] Hydroxy apatite
- [4] β -Tricalcium phosphate
- [5] Osteoconductivity
- [6] resorbability
- [7] In vivo
- [8] non-resorbable
- [9] resorbable
- [10] Whitlockite
- [11] Kalita
- [12] Nilen
- [13] (α -TCP)
- [14] Sachiko
- [15] Antitumor
- [16] immunotherapy
- [17] Ca-deficient hydroxyapatite (CDHA)
- [18] Burgio