

سنتر و شناسایی نانو کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت / زیر کونیای تثبیت شده با ایتریا HA/YSZ

سحر صالحی^۱، قدیر رجبزاده^۲، علی نعمتی^۱، مهران صولتی هشتجین^۳

^۱ دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی،

^۲ گروه فناوری نانو، پژوهشکده علوم و صنایع غذایی، مشهد،

^۳ گروه بیومتریال، دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

sah.salehi@gmail.com

چکیده: در این پژوهش نانو کامپوزیت HA/YSZ با استفاده از روش سل-ژل سنتز گردید. مطالعه حالت شیمیایی این ماده بوسیله طیف سنجی نشر الکترون اشعه ایکس (XPS^1) و طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ($FT-IR^2$) تشکیل پیوند میان HA و YSZ را تایید نمود. همچنین بررسی ساختاری بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD^3) تشکیل زیرکونیای تتراگونال و هیدروکسی آپاتیت را تایید نمود. بررسی رفتار حرارتی نانو کامپوزیت بوسیله آنالیز حرارتی همزمان (STA^4) نشان می‌دهد که حضور هیدروکسی آپاتیت در کنار زیرکونیا دمای تشکیل فاز تتراگونال را از $1100^\circ C$ به $400^\circ C$ کاهش می‌دهد. میکروسکوب الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که میانگین اندازه ذرات برای YSZ در حدود ۲۰ نانومتر و برای HA در حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد. همچنین تصویر TEM^5 نشان داد که ذرات YSZ به خوبی در شبکه HA پراکنده شده‌اند. **کلمات کلیدی:** سل-ژل، نانو کامپوزیت، ساختار شیمیایی، هیدروکسی آپاتیت.

۱- مقدمه

هیدروکسی آپاتیت ($HA, Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) یک ماده زیست فعال با خصوصیت استخوان سازی می‌باشد [۱]. نسبت کلسیم به فسفر در این ماده شبیه به ساختار آپاتیت استخوان و دندان انسان می‌باشد، بنابراین این ماده در کاربردهای پزشکی مصارف گسترده‌ای دارد [۲].

از روش‌های مختلفی برای سنتز سرامیک‌ها بر پایه HA استفاده شده که در این میان می‌توان به فرایندهای رسوب گیری [۳]، حالت جامد [۲] و سل-ژل [۴] اشاره نمود. مقایسه میان این فرایندها نشان می‌دهد که محصول ناشی از فرایند سل-ژل از لحاظ فیزیکی و شیمیایی نسبت به سایر متدها دارای یکنواختی بیشتری می‌باشد. همچنین این روش تقریباً در شرایط pH خنثی قابل انجام بوده و نیازی به عملیات حرارتی در دماهای بالا نداشته و محصول حاصل دارای سطح ویژه بالاتری می‌باشد [۵].

خواص مکانیکی ضعیف هیدروکسی آپاتیت استفاده از این ماده را در بافت سخت انسان با چالش جدی مواجهه باشد [۶]. استفاده از فازهای تقویت کننده نظیر زیرکونیا، آلومینا، فیبرهای فلزی و پلی‌مرها روش شناخته شده‌ای برای افزایش خصوصیات مکانیکی هیدروکسی آپاتیت می‌باشد [۲].

استحکام بالا، چقرمگی شکست و زیست سازگاری مناسب زیرکونیا از این ماده گزینه مناسبی بعنوان فاز تقویت کننده هیدروکسی آپاتیت ساخته است [۷]. زیرکونیای تتراگونال بعلت اتصال بهتر به هیدروکسی آپاتیت و عملکرد فوق‌العاده آناز اهمیت ویژه‌ای در بهبود خواص مکانیکی HA برخوردار است [۸].

¹ X-ray photo-emission spectroscopy

² Fourier transform infrared spectroscopy

³ X-ray diffraction

⁴ Simultaneous thermal analysis

⁵ Transmission electron microscopy

⁶ Solid state

در این پژوهش سنتز و شناسایی نانو کامپوزیت HA/YSZ مورد بحث قرار می‌گیرد.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

زیرکونیوم ایزوپروپوکساید (IV) و ایتریوم نیترات هگزاهیدرات از شرکت آلدریج (Aldrich) تهیه گردید. کلسیم نیترات تتراهیدرات (CNT)، پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KDP) و اسید استیک از شرکت مرک (Merck) خریداری گردیدند. در جدول ۱ مشخصات مواد مصرفی مشاهده می‌گردد.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه بکار رفته

نام ماده	درجه خلوص	کمپانی	کد ماده
زیرکونیوم ایزوپروپوکساید (IV)	محلول ۷۰٪ وزنی در پروپانول	الدريج	۳۳۳۹۷۲
ایتريوم نیترات هگزاهیدرات	۹۹/۸٪	الدريج	۳۳۷۹۵۷
نیترات تتراهیدرات (CNT)	۹۹٪	مرک آلمان	۱۰۲۱۲۱
پتاسیم دی هیدروژن فسفات	۹۹/۹۹۵٪	مرک آلمان	۱۰۵۱۰۸۰۰
۱-پروپانول	۹۹/۸٪	مرک آلمان	۱۰۲۴
اسید استیک	۹۹٪	مرک آلمان	۱۰۰۰۵۶

۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت HA/YSZ

در این پژوهش بعلت شباهت ساختاری HA سنتز شده به روش سانوش^۱ با ساختار دندان از این دستورالعمل برای سنتز HA استفاده گردید [۶]. کلسیم نیترات تتراهیدرات (CNT)(Ca(NO₃)₄H₂O) و پتاسیم دی هیدروژن فسفات (KDP)(KH₂PO₄) بعنوان منشاء کلسیم و فسفر استفاده شد و نسبت کلسیم به فسفر همانند نسبت آن در ترکیب HA، ۱/۶۷ انتخاب گردید. محلول یک مولار از کلسیم نیترات تتراهیدرات به طور قطره قطره به محلول ۰/۶ مولار پتاسیم دی هیدروژن فسفات در pH خنثی اضافه شد. سل حاصل به مدت یک شبانه‌روز در ظروف در بسته شیشه‌ای بشدت هم زده شد.

همچنین برای تهیه YSZ از دستور کار صالحی استفاده گردید [۵]. به این منظور زیرکونیوم پروپوکساید (محلول ۷۰٪ وزنی) در ۱- پروپانول رقیق گردید. سپس اسید استیک قطره قطره به محلول اضافه شد، تا یک ترکیب همگن حاصل شود. سپس ایتریوم نیترات (III) هگزاهیدرات (۳٪ مول) به ترکیب اضافه گردید. پس از افزودن آب یون‌زدایی شده به ترکیب محلول در pH خنثی به مدت ۲۴ ساعت به شدت هم خورد. نسبت‌های مولی بکار رفته در سنتز سل زیرکونیا در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- نسبت مولی مواد در سنتز نانو کامپوزیت

Element	Molar ratio
H ₂ O: Zr	10:1
1-Propanol:Zr	50:1
Acetic acid: Zr	5:1

سپس سل ZrO₂ به تدریج به سل HA اضافه گردید. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در محیط در بسته بشدت هم زده شد. سل HA/YSZ به مدت ۴ ساعت حاصل در دمای اتاق پیر سازی گردید. پس از آن به منظور انجام فرایند تبدیل سل به ژل و خشک شدن کامل نمونه سل HA/YSZ به داخل اوان انتقال یافت. ژل حاصل که در اثر به منظور کریستالی شدن به مدت یک ساعت در دمای ۷۵۰°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. درصد وزنی در ترکیب مورد بررسی YSZ ۳۰٪- HA ۷۰٪ می‌باشد.

¹ Sanosh

۲-۳- شناسایی نانو کامپوزیت HA-YSZ

رفتار حرارتی ژل خشک شده بوسیله دستگاه STA Bahar 503 در بازه دمایی 1200°C - 200°C با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مورد سنجش قرار گرفت. تعیین نوع فاز کریستالی با استفاده از پراش اشعه ایکس XRD از نوع XMD-300(Unisantis) با لامپ $\text{CoK}\alpha$ (فیلتر Mn) در محدوده زوایای 10° تا 70° درجه انجام گرفته است. طیفسنجی FT-IR با دستگاه Nicolet FT-IR صورت گرفت. برای XPS از دستگاه VG Microtech مدل Twinanode XR3E2 با منبع پرتو ایکس $\text{Al K}\alpha=1486.6\text{eV}$ استفاده گردید. TEM مورد استفاده در این پژوهش دستگاه Zeiss مدل 440i leo 912AB می باشد.

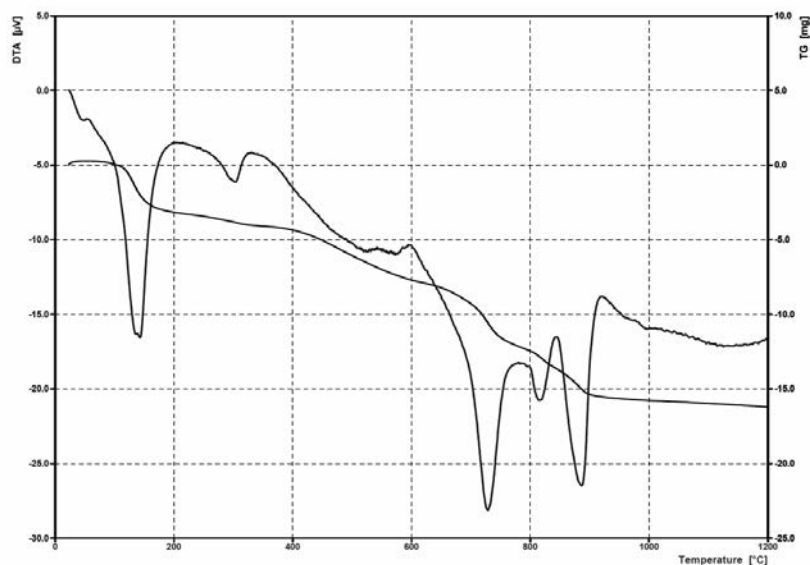
۳- نتایج

۳-۱- شناسایی نانو کامپوزیت خام HA/YSZ

در شکل ۱ رفتار حرارتی همزمان (TG - DTA) نانو کامپوزیت HA/YSZ مشاهده می گردد. منحنی TG نانو کامپوزیت HA/YSZ شامل شش مرحله کاهش وزن در رنج های دمایی $25-100^{\circ}\text{C}$ ، $110-300^{\circ}\text{C}$ ، $300-600^{\circ}\text{C}$ ، $600-800^{\circ}\text{C}$ و $800-1200^{\circ}\text{C}$ می باشد. مطالعات نشان می دهد که اولین مرحله افت وزنی (۲٪ افت وزن) در محدوده دمای $25-100^{\circ}\text{C}$ بعلت تبخیر آب سطحی نانو ذرات رخ می دهد. این فرایند با حضور پیک گرماگیر در منحنی DTA تایید می گردد [۷].

دومین مرحله کاهش وزن نانو کامپوزیت به میزان ۱۵٪ وزنی در بازه دمایی $110-300^{\circ}\text{C}$ مشاهده می گردد، در این مرحله تبخیر آب مقید و ترکیبات آلی نظیر ۱- پروپانول دلیل افت وزنی نانو کامپوزیت می باشد که این کاهش وزن با حضور پیک گرمازا در حوالی 300°C در نمودار DTA همخوانی دارد. دو پیک گرمازا در دماهای 550°C و 600°C که به ترتیب معرف تشکیل هیدروکسی آپاتیت و زیرکونیا با فاز تتراگونال^۱ ($t\text{-ZrO}_2$) می باشند در منحنی DTA مشاهده می گردد [۵]. با توجه به نمودار TG در این مرحله نانو کامپوزیت HA/YSZ با ۲۰ درصد افت وزنی مواجه می گردد.

در حوالی $600-800^{\circ}\text{C}$ چهارمین مرحله افت وزن نمودار TG با افت وزنی ۱۰٪ مشاهده می گردد. علت این امر را می توان شروع تجزیه هیدروکسی آپاتیت و تشکیل تری کلسیم فسفات و CaZrO_3 دانست. این فرایند با ظهور دو پیک گرماگیر در دماهای 750°C و 800°C در منحنی DTA تایید می گردد [۹].



شکل ۱- منحنی STA نانو کامپوزیت HA/YSZ

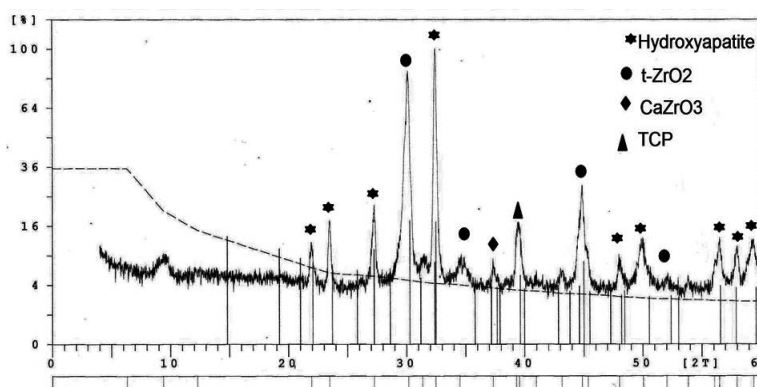
¹ Tetragonal zirconia



آخرین مرحله کاهش وزن نانو کامپوزیت شامل افت وزنی ناچیزی با شیب تند در محدوده دمایی $800-900^{\circ}\text{C}$ می‌باشد، که این کاهش وزن با ظهور پیک گرما گیر در منحنی DTA در 900°C همخوانی دارد. این پیک معرف وقوع استحالته فاز تتراگونال به مونوکلینیک در نانو کامپوزیت HA/YSZ می‌باشد [۱۰]. با افزایش دما در حوالی 1000°C بعلت تجزیه کامل هیدروکسی آپاتیت و تشکیل تری کلسیم فسفات و تتراکلسیم فسفات سطح زیر پیک منحنی DTA افزایش می‌یابد [۱۱]. با توجه به نتایج STA به نظر می‌رسد که دمای مناسب کلسیناسیون نانو کامپوزیت 750°C می‌باشد.

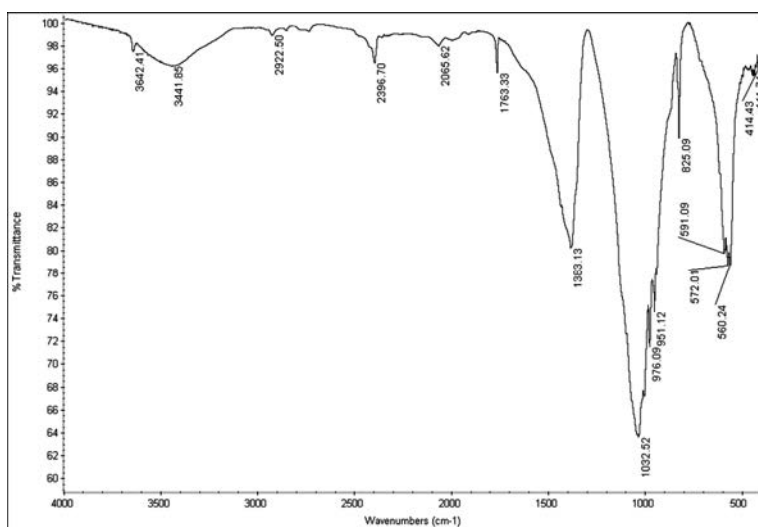
۳-۲- شناسایی نانو کامپوزیت پخته HA/YSZ

در شکل ۲ XRD نانو کامپوزیت کلسینه شده در دمای 750°C مشاهده می‌گردد.



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس نانو کامپوزیت HA/YSZ کلسینه شده در دمای 750°C

با توجه به شکل ۲ زیرکونیا در حضور ۳٪ مولی ایتریا در فاز تتراگونال پایدار گردیده است. این نتیجه با توجه به دیگرام فازی زیرکونیا- ایتریا تایید می‌گردد. عدم حضور ایتریا در طیف XRD، نشان دهنده تشکیل محلول جامد ایتریا در زیرکونیا می‌باشد [۵]. اکسید ایتریا، جاهای خالی ساختار زیرکونیا را پر کرده و در نتیجه سبب کاهش سرعت دیفوزیون اکسید کلسیم به داخل ساختار ZrO_2 می‌گردد در نتیجه همانگونه که در XRD مشاهده می‌گردد، فقط مقدار کمی از ترکیب CaZrO_3 در سطح اکسید زیرکونیوم تشکیل می‌گردد [۵]. همچنین بررسی الگوی پراش نشان می‌دهد که فاز هیدروکسی آپاتیت تاحدودی تجزیه گردیده است و درصد بسیار کمی از آن به فاز TCP تبدیل گردیده است. تشکیل زیرکونیا در فاز تتراگونال در دماهای پایین‌تر از انتظار را می‌توان مربوط به اثر گروه‌های هیدروکسیل در ساختار HA دانست [۱۲].



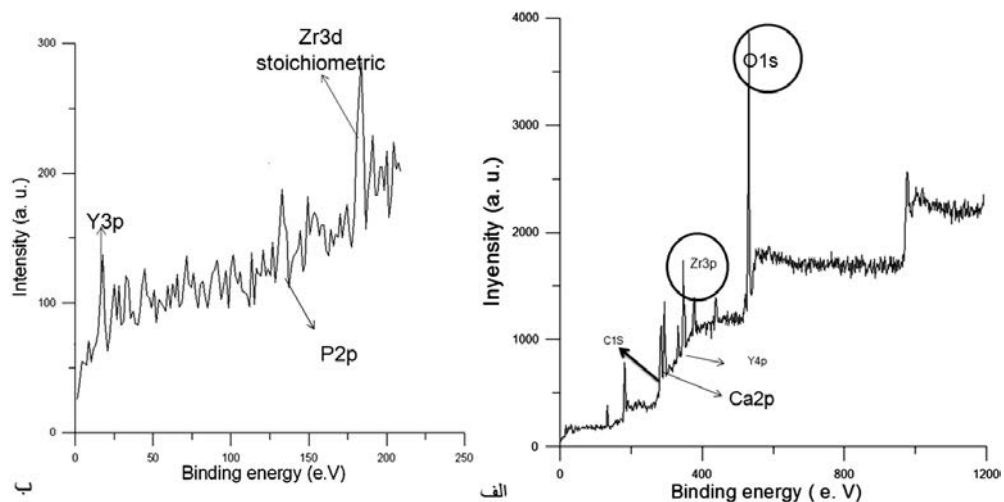
شکل ۳- طیف FT-IR نانو کامپوزیت HA/YSZ



پیوندهای شیمیایی نانو کامپوزیت HA/YSZ در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. در این شکل باند جذبی مربوط به کشش گروه‌های هیدروکسیل مربوط به HA علیرغم انتظار ظهور باند در 3575 cm^{-1} بعلت وجود ZrO_2 در ترکیب در 3441 cm^{-1} ظاهر می‌گردد [۵].

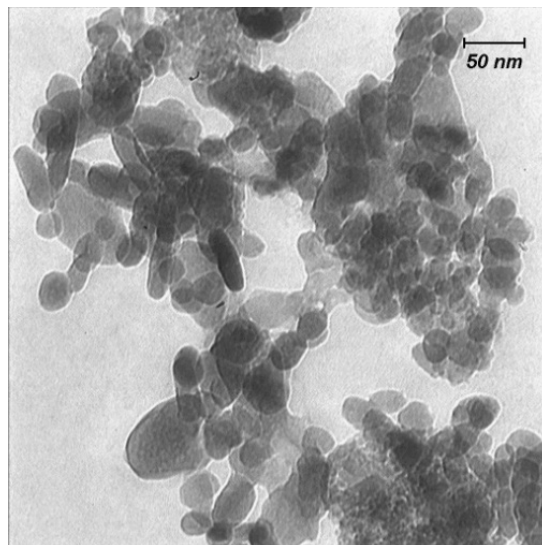
باند جذبی مربوط به کشش O-H ترکیب زیرکونیا، بدلیل وجود همزمان ZrO_2 و CaZrO_3 مشاهده نمی‌شود. این امر با نتایج حاصل از طیف XRD هم‌خوانی دارد. همچنین مودهای ارتعاشی P-O و O-H به ترتیب در 414 cm^{-1} و 560 cm^{-1} از طیف IR دیده می‌شوند [۱۱].

زیرکونیای پایدار شده در فاز تتراگونال با ظهور پیک در 590 cm^{-1} در طیف IR تایید می‌گردد [۱۳]. برای مطالعه بیشتر ترکیب و حالت شیمیایی نانو کامپوزیت HA/YSZ، XPS استفاده گردید. منحنی نمایش داده شده در شکل ۴ بر اساس انرژی اتصال الکترون C1s که در 285 eV قرار دارد تفسیر می‌گردد. مقادیر O1s برای ZrO_2 و گروه‌های OH مربوط به هیدروکسی آپاتیت به ترتیب برابر با 530 eV و $531/85\text{ eV}$ می‌باشند. جذب Zr(3d) برای حالت استوکیومتری در $182/16\text{ eV}$ مشاهده می‌گردد [۱۳].



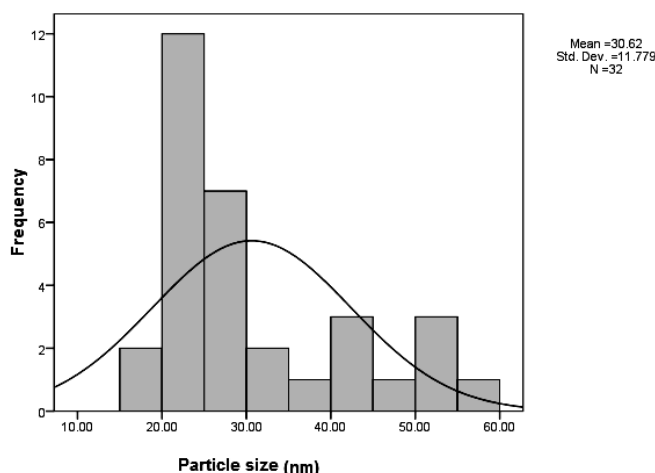
شکل ۴- منحنی XPS نانو کامپوزیت HA/YSZ در بازه $0-1200\text{ eV}$ (الف) و $0-200\text{ eV}$ (ب)

ظهور پیک‌های نواحی $132/8\text{ eV}$ ، $134/2\text{ eV}$ ، $347/2$ و $351/03$ که به ترتیب مربوط به انرژی هسته $\text{P}2\text{p}1/2$ ، $\text{P}2\text{p}3/2$ ، $\text{Ca}2\text{p}3/2$ و $\text{Ca}2\text{p}1/2$ می‌باشند، موید حضور HA در ساختار نانو کامپوزیت می‌باشد. وجود پیک‌های انرژی اتصال در $16/16\text{ eV}$ را می‌توان به انرژی هسته Y4p نسبت داد [۱۳].



شکل ۵- TEM نانو کامپوزیت HA/YSZ

در شکل ۵ تصویر TEM نانو کامپوزیت HA/YSZ مشاهده می‌گردد. به نظر می‌رسد که نقاط کروی تیره‌تر مربوط به زیرکونیا و ذرات مکعبی روشن‌تر مربوط به هیدروکسی آپاتیت باشد [۵]. همچنین تصویر TEM نمایانگر توزیع یکنواخت ذرات ZrO_2 در ساختار HA می‌باشد.



شکل ۶- توزیع اندازه ذرات HA/YSZ

در شکل ۶ توزیع اندازه ذرات نانو کامپوزیت HA/YSZ مشاهده می‌گردد. این منحنی بر اساس با توجه به اندازه ذرات در تصویر TEM استخراج شده است. با توجه به شکل ۶ اندازه ذرات نانو کامپوزیت HA/YSZ در محدوده ۱۵ تا ۶۰ نانومتر می‌باشد دونوع ذره با محدوده مشخص وجود دارد محدوده ۱۵ الی ۳۰ نانومتر که مربوط به اندازه ذرات YSZ می‌باشد و محدوده ۳۰ الی ۶۰ نانومتر را که به HA نسبت می‌دهند.

۴- نتیجه‌گیری

نانو کامپوزیت HA/YSZ با روش سل-ژل سنتز گردید. با توجه به STA کلسیناسیون در دمای $750^{\circ}C$ به مدت یک ساعت انجام گرفت.

نتایج نشان می‌دهد که در این روش هیدروکسی آپاتیت در کنار زیرکونیای تتراگونال تشکیل شده است. میانگین اندازه ذرات برای YSZ در حدود ۳۰ نانومتر و برای HA در حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد.

مراجع

1. F. Chen, Z. C. Wang, C. J. Lin, "Preparation and characterization of nanosized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nanocomposite for use in biomedical materials". Mater. Lett., vol. 57 (2002), pp. 858-861.
2. C. Y. Chiu, H. C. Hsu, W. H. Tuan, "Effect of zirconia addition on the microstructural evolution of porous hydroxyapatite", Ceram. Int., Vol. 33 (2007), pp. 715-718.
3. Y. M. Sung, Y. K. Shin and J. J. Ryu, "Preparation of hydroxyapatite/zirconia bioceramic nanocomposites for orthopedic and dental prosthesis application", Nanotechnology, Vol. 18 (2007), pp. 065602.
4. W. Feng, L. M. Sena, L. Y. Penga and Q. B. D. Y. Xin, "A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders", Mater. Lett., Vol. 59 (2005), pp. 916-919.
5. S. Salehi and M. H. Fathi, "Fabrication and characterization of sol-gel derived hydroxyapatite/zirconia composite nanopowders with various yttria contents", Ceram. Int., Vol. 36 (2010), pp. 1659-1667.
6. K. P. Sanosh, M-C. Chu, A. Balakrishnan, Y-J. Lee, T.N. Kim and S-J. Cho, "Synthesis of nano hydroxyapatite powder that simulate teeth particle morphology and composition", Curr. Appl. Phys., Vol. 9 (2009), pp 1459-1462.
7. A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, et al "Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications". Ceram. Int., vol. 33 (2007), pp. 605-614.



8. I. Bogdanoviciene, A. Beganskiene, T. Kaia, "Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 41 (2006), pp. 1754-1762.
9. V. V. Silva, F. S. Lameiras, "Synthesis and characterization of composite powders of partially stabilized zirconia and hydroxyapatite", *Mater. Charact.*, Vol. 45 (2000), 51-59.
10. J. Chandradassa, K-S Hanb, D-S Baea, "Synthesis and characterization of zirconia- and silica-doped zirconia nanopowders by oxalate processing", *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 206 (2008), pp. 315-321.
11. A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel and S. Rajeswari, "In vitro biological, chemical and electrochemical evaluation of titania reinforced hydroxyapatite sol-gel coatings on surgical grade 316L SS", *Mat. Sci. Eng. C.*, Vol: 27 (2007), pp. 162-171.
12. Z. Zhan, H. C. Zeng, "A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxide", *J Non-Cryst Solids.*, Vol. 243 (1999), pp. 26-38.
13. J. Chandradass, K-S. Han and D-S. Bae, "Synthesis and characterization of zirconia-and silica-doped zirconia nanopowder by oxalate processing" *J. Mater. Process. Tech.*, Vol. 206 (2008), pp.315-321.

