

## بررسی و تعیین شرایط بهینه ریخته‌گری دوغابی پودر هیدروکسی آپاتیت با استفاده از روانساز تاپرون

تورج نویزی، اسماعیل صلاحی، اصغر کاظم‌زاده، مهران غفاری، ایمان مباشرپور

پژوهشگاه مواد و انرژی

Kesalahi@yahoo.com

**چکیده:** در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای تهیه بدنه‌های بیو سرامیکی با قابلیت ضریب اطمینان بالا شده است. هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک ماده زیستی به طور گسترده به عنوان جایگزین استخوان و بافت‌های سخت بدن انسان استفاده شده است. ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت از روش‌های مناسب ساخت قطعات با اشکال پیچیده با قابلیت ضریب اطمینان بالا می‌باشد. در این کار پژوهشی، با استفاده از پودر هیدروکسی آپاتیت با دانه‌بندی و ویژگی‌های مشخص، خواص جریان‌ی هیدروکسی آپاتیت در اثر افزودن پراکنده‌ساز تاپرون با درصدهای وزنی گوناگون توسط ویسکومتر ریزشی و رئومتر بررسی شد. ویژگی مورد توجه در این مرحله، رفتار بارهای سطحی در سوسپانسیون کلوییدی تشکیل شده می‌باشد که با اندازه‌گیری پتانسیل زتا در pH‌های مختلف، درصد بهینه پراکنده ساز و pH بهینه تعیین گردید. با توجه به نتایج به دست آمده ساخت دوغاب هیدروکسی آپاتیتی با غلظت ۵۰ درصد وزنی ماده جامد با ۲/۲۵ درصد وزنی تاپرون به عنوان پراکنده ساز در محدوده pH بازی برای ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت در قالب گچی پیشنهاد می‌شود.

**کلمات کلیدی:** ریخته‌گری دوغابی، هیدروکسی آپاتیت، پراکنده ساز، رئولوژی و گرانبوی.

### ۱- مروری بر منابع مطالعاتی

فاز بلورین استخوان طبیعی هیدروکسی آپاتیت (HAP) می‌باشد. در دهه‌های اخیر، استفاده از بیوسرامیک‌های هیدروکسی آپاتیتی در پزشکی و دندان پزشکی بسیار متداول شده و به طور گسترده به عنوان جانشین در پیوندهای استخوانی به کار می‌روند. هیدروکسی آپاتیت، به دلیل شیمی سطح خاص خود، استعداد جذب فیزیکی و شیمیایی داشته و به همین دلیل قابلیت استفاده از هیدروکسی آپاتیت به عنوان کاتالیست نیز وجود دارد. این سرامیک‌ها به صورت متراکم یا متخلخل و به شکل‌های گرانوله یا بلوکی موجود می‌باشند [۱-۳]. تکنیک‌های مختلفی برای ساخت بدنه‌های سرامیکی هیدروکسی آپاتیت استفاده می‌شود. ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت یکی از روش‌های مناسب برای ساخت بدنه‌های بیو سرامیکی با شکل‌های پیچیده می‌باشد. کنترل دوغاب ریختگی در این فرایند بسیار اهمیت دارد [۴]. به کمک بررسی رئولوژی دوغاب‌ها (رفتار ذرات جامد در محیط مایع، پایداری و...) می‌توان به شرایط بهینه کنترل دوغاب و در نتیجه محصول نهایی دست یافت [۵]. در ساخت دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیتی، آگلومره شدن ذرات پودر، به شدت به چشم می‌خورد که باعث غیر یکنواختی در ریزساختار مواد سینتر شده می‌شود و این امر سبب کاهش بیش از پیش خواص مکانیکی خواهد شد. در مراحل ساخت این دوغاب‌ها، سعی بر این است که حتی الامکان با استفاده از نیروهای دافعه الکترواستاتیکی، استریک یا الکترواستریک بین ذرات از آگلومره شدن آن‌ها اجتناب شود. پراکنده‌سازهای پلیمری برای جلوگیری از آگلومره شدن پودرهای سرامیکی از طریق ساز کار پایدارسازی الکترواستاتیکی موثر می‌باشند. پلی الکترولیت‌های آنیونی نیز از پراکنده‌سازهای موثر در رسیدن به توزیع یکنواخت پودر هیدروکسی آپاتیت است [۶-۸]. بهینه سازی نوع و مقدار پراکنده ساز، درصد ماده جامد، تعیین pH مناسب به همراه خواص رئولوژی دوغاب از پارامترهای مورد مطالعه می‌باشد. در این پژوهش با استفاده

از پراکنده ساز مناسب، پراکندگی ذرات هیدروکسی آپاتیت در آب و همچنین رفتار بارهای سطحی سوسپانسیون تشکیل شده، مورد بررسی قرار گرفته و در حقیقت هدف از انجام این تحقیق بررسی و مطالعه خواص ریخته‌گری دوغابی پودر هیدروکسی آپاتیت برای تهیه قطعاتی با حداقل خواص مورد نیاز و شکل‌های پیچیده می‌باشد.

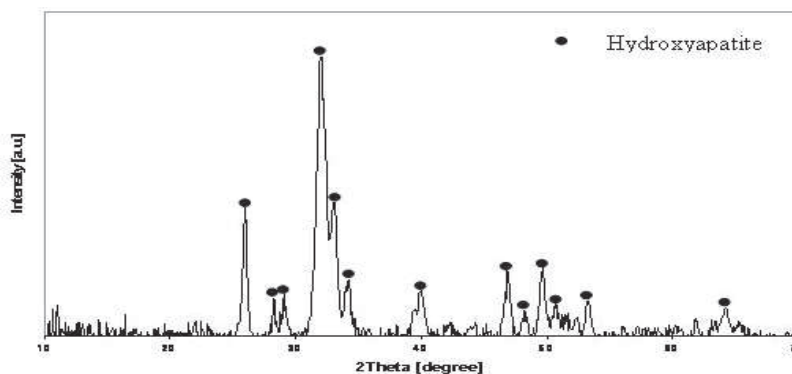
## ۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت عبارتند از:

- پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده از شرکت (MERCK(Art No.2196).
  - تایرون به عنوان عامل پراکنده ساز برای پایدار کردن دوغاب هیدروکسی آپاتیت، به کار رفت. تایرون دارای فرمول شیمیایی ( $C_6H_4Na_2O_8S_2$ ) بوده، توسط شرکت BDH تولید شده است.
- اولین گام جهت انجام این پژوهش، بررسی ساختار فازی و توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت تهیه شده بود. بدین منظور به ترتیب از روش‌های پراش پرتو ایکس و اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات با استفاده از لیزر استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ ۳۰Kv و جریان ۲۵mA صورت گرفت. در تمام آزمایش از پرتو ایکس با طول موج  $1/5405\text{\AA}$  استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام  $0/02$  درجه و محدوده روبش  $60-10$  درجه انتخاب شد. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک‌های XRD و میزان شدت مربوط با مقادیر ارائه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند. جهت بررسی توزیع اندازه ذرات، مقداری از پودر خریداری شده، به صورت سوسپانسیون تهیه شده در محفظه دستگاه Frisch Partical Sizer ریخته شده و توزیع اندازه ذرات پودر اولیه به صورت منحنی رسم شد. جهت بررسی رفتار رئولوژی دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت، دوغاب‌هایی مختلف از هیدروکسی آپاتیت و مقادیر متفاوت تایرون تهیه شد. میزان تایرون در محدوده  $1/75$  تا  $2/75$  درصد وزنی بود. پس از حل کردن تایرون در آب مقطر، هیدروکسی آپاتیت به آن اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از یک همزن سریع عمل اختلاط صورت گرفت. در این مرحله درصد بهینه تایرون جهت روانسازی تعیین گردید. در نهایت پتانسیل زتای دوغاب هیدروکسی آپاتیت بدون تایرون و نیز دوغاب با مقدار بهینه تایرون در pH های مختلف اندازه‌گیری شد. در ادامه، دوغاب‌هایی متفاوت با درصد وزنی از جامد و مقادیر مختلف تایرون ( $1/57-2/75$  درصد وزنی جامد) در ۹، ۱۰، ۱۱، pH تهیه شد. ۲۰ میلی لیتر از دوغاب هیدروکسی آپاتیت تهیه شده درون محفظه رئومتر ریخته شد. در هر مورد، ارتباط سرعت برش به گرانیوی با استفاده از دستگاه ویسکومتر Brookfield LV DV II Pro و با کمک نرم‌افزار Rheocalc 32، و در سرعت‌های برش از  $0/11/Sec$  تا  $561/Sec$  و در دمای  $25\pm 2^\circ C$  ترسیم شد. نرم افزار مزبور به گونه‌ای برنامه ریزی شد که هر پنج ثانیه یکبار سرعت RPM دستگاه به طور صعودی افزایش یابد و داده‌های مربوط به گرانیوی و سرعت برش هر پنج ثانیه، پس از ثابت شدن این عدد به طور خودکار ثبت شود.

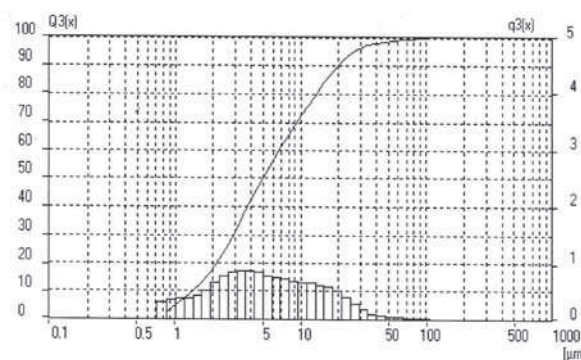
## ۳- نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس پودر تهیه شده در دمای محیط در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش این پودر قبل از هرگونه عملیات حرارت دهی و سینتر کردن بوده که مشابه با الگوی پراش پرتو X هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری است، اما پهن و ناواضح بودن نسبی پیک‌ها، نشانه آشکاری از میزان بلورینگی کمتر این ترکیب است. توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت تهیه شده نیز در شکل ۲ نشان داده شده است که بر اساس آن اندازه ذرات در محدوده  $d_{100} \leq 105.520\mu m$  و  $d_{10} \leq 1.374\mu m$  بوده و متوسط اندازه ذرات بر اساس نمودار در حدود  $d_{50} \leq 4.979\mu m$  می‌باشد.



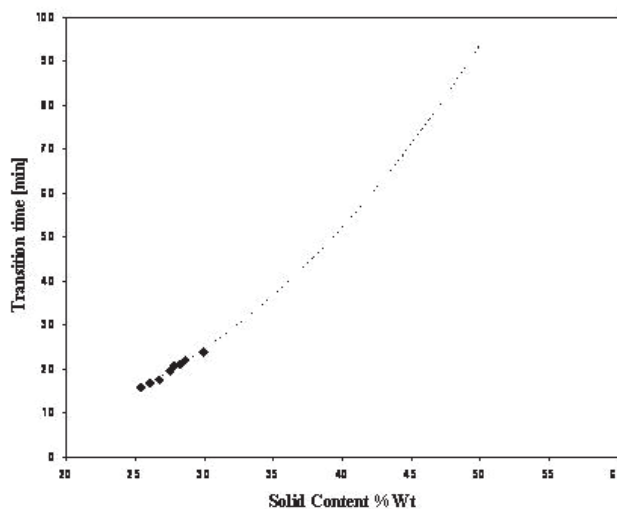
شکل ۱- الگوی پراش پرتو X پودر هیدروکسی آپاتیت در دمای محیط

برای تعیین درصد بهینه ماده جامد، از آزمایش پیش روانسازی استفاده شد. بدین منظور، دوغابی با ۲۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت تهیه و زمان عبور آن از ویسکومتر ریزشی اندازه‌گیری شد. در ادامه، با افزودن میزان جامد، درصد وزنی افزایش یافته و به تناوب زمان عبور دوغاب جدید از ویسکومتر ریزشی اندازه‌گیری می‌شد. پس از تعیین ۸ نقطه، نموداری بر حسب زمان عبور از ویسکومتر ریزشی بر حسب درصد ماده جامد، رسم و بر طبق استاندارد، درصد ماده جامد حدود ۵۰ درصد وزنی معادل با زمان عبور ۹۰ ثانیه به عنوان درصد بهینه ماده جامد تعیین شد.



شکل ۲- منحنی توزیع اندازه ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت

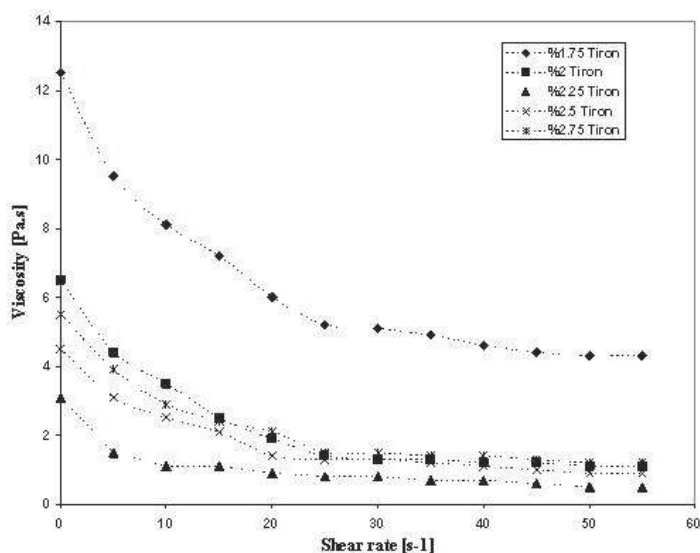
در شکل ۳ نمودار تعیین درصد بهینه ماده جامد دیده می‌شود. به منظور تعیین درصد بهینه پراکنده ساز، افزایش تدریجی تایرون بر حسب هیدروکسی آپاتیت در نظر قرار گرفت. دوغاب شامل ۵۰ درصد وزنی



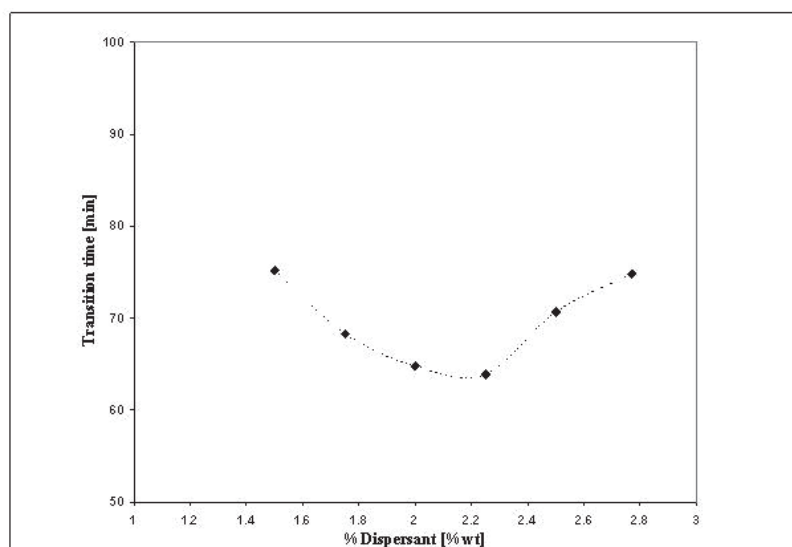
هیدروکسی آپاتیت بود. بر اساس منحنی‌های گرانی بر حسب سرعت برشی و زمان عبور در ویسکومتر ریزشی که در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است، میزان بهینه تایرون برای دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت ۲/۲۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. با مقایسه شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود که میزان تایرون بهینه به دست آمده از هر دو آزمایش ویسکومتر ریزشی و رئومتر تطابق خوبی با یکدیگر دارند.

شکل ۳- نمودار تعیین درصد بهینه ماده جامد برای ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت





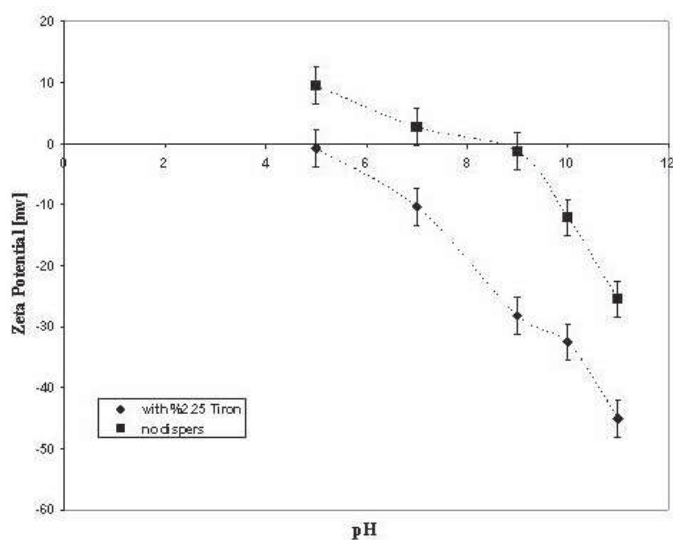
شکل ۴- تاثیر میزان پراکنده ساز بر رفتار رئولوژی دوغاب ۵۰ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت



شکل ۵- نمودار زمان عبور از ویسکومتر ریزشی برحسب درصد پراکنده ساز ۵۰ درصد وزنی دوغاب هیدروکسی آپاتیت

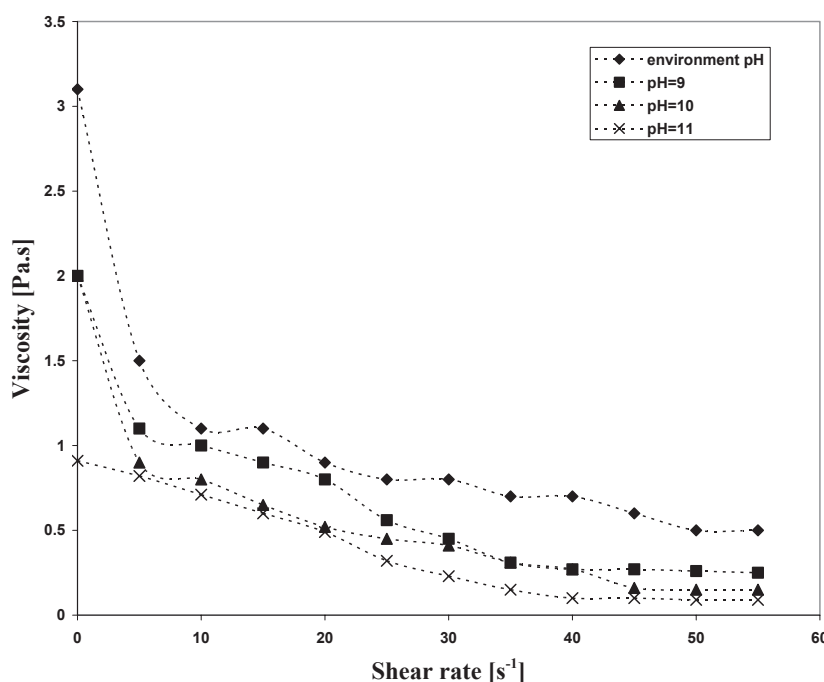
با افزایش میزان تایرون تا درصد بهینه، گرانروی دوغاب کاهش یافته و با افزایش بیشتر آن گرانروی به تدریج افزایش می‌یابد. در دوغاب با میزان تایرون کمتر از بهینه، میزان پراکنده ساز برای پوشش‌دهی سطح ذرات کافی نبوده و جاذبه بین ذرات موجب تشکیل آگلومره درون دوغاب می‌شود. در این حالت، مقداری از آب سیستم درون آگلومرها حبس شده و گرانروی بالا می‌رود. چنانچه از میزان پراکنده‌ساز بیشتر از مقدار بهینه استفاده شود، تایرون اضافی به عنوان الکترولیت عمل کرده و ضخامت لایه دوگانه الکتریکی کاهش می‌یابد. در این صورت نیز نیروی جاذبه بین ذره‌ای موجب تشکیل ساختارهایی در درون دوغاب شده و گرانروی افزایش می‌یابد. در شکل ۴ گرانروی دوغاب بر حسب سرعت برشی در غلظت‌های مختلف تایرون بررسی شده است. این شکل نشان می‌دهد که در غلظت‌های کمتر از ۲ درصد وزنی تایرون، سوسپانسیون رفتار تیکسوتروپی دارد. این موضوع می‌تواند با حالت فلوکوله شدن دوغاب مرتبط شود که ممکن است ناشی از عدم چسبندگی کافی ماده پراکنده‌ساز باشد. هنگامی که میزان پراکنده‌ساز به بیش از ۲ درصد وزنی افزایش پیدا می‌کند، پایداری دوغاب بهبود یافته و رفتار دوغاب از حالت تیکسوتروپی به شبه نیوتنی میل می‌کند و این امر می‌تواند دلیلی بر دستیابی به دوغاب پایدار باشد. شکل ۵ نمودار زمان عبور دوغاب

هیدروکسی آپاتیتی از ویسکومتر ریزشی بر حسب درصد پراکنده ساز را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار تایرون تا درصد بهینه، گرانروی دوغاب کاهش یافته و با افزایش بیشتر آن گرانروی به تدریج افزایش می‌یابد. در شکل ۶ تغییرات پتانسیل زتا بر حسب pH برای دو نوع دوغاب بدون پراکنده ساز و دوغاب با درصد بهینه پراکنده ساز نشان داده شده است. در نقطه IEP<sup>1</sup> (pH=۹) میزان بار بر روی سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت صفر است. در این نقطه هیچ دافعه‌ای بین ذرات وجود نداشته و جاذبه وان در والس موجب چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود. با دور شدن از IEP، پتانسیل زتا افزایش یافته و در نتیجه سد انرژی لازم جهت فلوکوله شدن، بیشتر می‌شود. pH محیط پراکنده‌گی تاثیر زیادی بر روی پایداری دوغاب دارد. زیرا یون‌های هیدروژن و هیدروکسی قابلیت جذب بالایی بر روی سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت داشته و شعاع کوچک آن‌ها، شرایط نزدیک شدن و در نتیجه اتصال آن‌ها به سطح را فراهم می‌سازد. با توجه به شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که تایرون باعث انتقال IEP از pH حدود ۹ به ۵ می‌شود. این بدان معناست که در pH=۵ بار مثبت سطح هیدروکسی آپاتیت با بار منفی تایرون خنثی می‌شود. تایرون، یک پراکنده ساز آنیونی است که با ایجاد بار منفی بر سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت مانع از آگلومره شدن آن‌ها می‌شود. مقدار گروه‌های فعال سطحی باز شده پراکنده ساز تابعی از pH محیط، شرایط ماده و حلال است. به محض اینکه گروه‌های سطحی تایرون از هم جدا شود، بار سطحی آن از حالت خنثی به منفی تغییر می‌یابد. ذرات باردار منفی تایرون، بر روی سطوح ذرات هیدروکسی آپاتیت، جذب شده و مقدار بار سطحی آن را تغییر می‌دهد. همچنین در محدوده pH ۹ تا ۱۱ دوغاب از پایداری بالایی برخوردار می‌باشد که این پایداری به علت ایجاد بار سطحی بالا بر روی ذرات هیدروکسی آپاتیت و پایداری از طریق سازکار الکترواستاتیک می‌باشد. در محدوده pH اسیدی مولکول‌های تایرون، به خوبی در سطح دوغاب توزیع نشده‌اند و بار سطحی ذرات بالا نمی‌باشد، ضمن این که در pH‌های کمتر از ۵، به دلیل انحلال هیدروکسی آپاتیت در سوسپانسیون، دوغاب ناپایدار است. مقدار جذب پراکنده ساز در پودرهای سرامیکی تابعی از pH است. به عبارت دیگر مقدار گروه‌های از هم باز شده ماده پراکنده ساز تابعی از pH است. به همین دلیل رفتار رئولوژی دوغاب با درصد بهینه تایرون در محیط‌های، بازی و خنثی بررسی شد تا pH مناسب تعیین شود. در شکل ۷ تاثیر pH‌های مختلف محیط بازی بر گرانروی دوغاب دارای درصد بهینه تایرون نشان داده شده است. به طور کلی در حضور تایرون، با افزایش pH پایداری دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت افزایش می‌یابد.



شکل ۶- نمودار پتانسیل زتا بر حسب pH برای دو دوغاب بدون پراکنده‌ساز و دارای درصد بهینه ماده پراکنده‌ساز

<sup>1</sup> Isoelectric Point



شکل ۷- اثر pH بر خواص رئولوژی دوغاب هیدروکسی آپاتیت با درصد بهینه پراکنده‌ساز تایرون

#### ۴- نتیجه گیری

در ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت، میزان ماده جامد در دوغاب از اهمیت بالایی برخوردار است، افزودن ماده جامد در دوغاب، بیش از مقدار بهینه باعث تیکسوتروپی شدید در دوغاب می‌شود، به همین جهت با توجه به نتایج بیشینه درصد جامد برای دوغاب هیدروکسی آپاتیت با اندازه ذرات در محدوده  $d_{10} \leq 1.374 \mu\text{m}$  و  $d_{50} \leq 4.979 \mu\text{m}$  حدود ۵۰ درصد وزنی جامد است. از سوی دیگر تایرون به عنوان پراکنده‌ساز در محدوده pH بازی برای پایدار کردن دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیتی با ۲۵ درصد حجمی جامد استفاده شد و مشخص شد با افزودن ۲/۲۵ درصد وزنی تایرون به دوغاب هیدروکسی آپاتیت در اطراف pH=۱۱ می‌توان دوغاب پایداری تهیه کرد. همچنین مشاهده گردید که پایداری دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت در حضور تایرون با افزایش pH افزایش می‌یابد. این پایداری از طریق سازوکار الکترواستاتیکی صورت می‌گیرد و افزودن تایرون در حالت بهینه باعث انتقال نقطه IEP از pH ۹ به ۵ می‌گردد.

#### مراجع

1. M. Yaszemski, "Biomaterials in Orthopedics", Mayo Clinic Rochester Minnesota, U.S.A., 2004.
2. "ساخت قطعات هیدروکسی آپاتیت به روش ریخته‌گری دوغابی"، تورج نویزی، پروژه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی (۱۳۸۷).
3. "بررسی اثر عامل PH بر تهیه پودر بیوسرامیک کلسیم فسفاتی" اسماعیل صلاحی، پروژه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی (۱۳۷۵).
4. U.S. Patent. No.3, 175, 919.
5. Annual Book, More solution to sticky problem, Brookfield Engineering Labs, Inc. (2005).
6. C. R. Masson, S. G. Whiteway, and C. A. Collings, "Slip Casting Calcium Fluoride and Lime- Stabilized Zirconia", American Ceramic Society. Bull., Vol. 42, No. 12, pp. 745-47, (1963).
7. J. A. Lewis, "Colloidal processing of ceramic", American Ceramic Society, publisher, 2004.
8. S. Voyutsky, "Colloid Chemistry", Mir Publishers, 1978.

