

ساخت و بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های آلومینا - زیرکونیا به منظور استفاده به عنوان ابزار برش و تراش

پرستو کیوانفر^۱، اسماعیل صلاحی^۱، مهران صولتی هاشجین^۲ و محمد پازوکی^۱

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، تهران، صندوق پستی ۴۷۷۷-۱۴۱۵۵

^۲ دانشگاه صنعتی امیرکبیر

Parasto-k@Yahoo.com

چکیده: موادی که در حال حاضر به عنوان ابزارهای برش و تراش استفاده می‌شوند عبارتند از: فلزات مانند فولادهای تندبر، سرت‌ها و سرامیک‌ها. در این میان، مواد سرامیکی با توجه به ویژگی‌های خود، مانند مقاومت بالا به سایش، استحکام فشاری و خمشی مناسب و پایداری شیمیایی می‌توانند به عنوان ابزار برش و تراش به کار روند. در کامپوزیت‌های آلومینا-زیرکونیا، حضور ذرات زیرکونیا در زمینه آلومینا، به شکل ذرات مجزا که قابلیت انجام دگرگونی فازی تراکونال به فاز مونوکلینیک را دارند، سازوکار اصلی افزایش چقرمگی می‌باشد.

هدف از این پژوهش، ساخت قطعاتی از جنس کامپوزیت‌های آلومینا با درصد‌های مختلف زیرکونیایی نیمه پایدار شده با ایتیریا است. مقدار زیرکونیا از ۲۰-۵ درصد حجمی و دمای سینتر از ۱۶۵۰-۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد متغیر بود. استحکام، چگالی و چقرمگی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. مطابق نتایج به دست آمده، با افزایش مقدار زیرکونیا، چقرمگی نمونه‌ها افزایش می‌یابد که بیشترین مقدار آن $6/2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ مربوط به نمونه دارای ۲۰ درصد حجمی زیرکونیاست. مقدار استحکام نمونه‌ها در اثر افزودن زیرکونیا کاهش می‌یابد و با افزایش مقدار زیرکونیا، مقدار این کاهش کمتر می‌شود.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت، آلومینا/زیرکونیا، ابزار برش و تراش سرامیکی

۱- مقدمه

نزدیک به صد سال است که از ابزارهای برش سرامیکی استفاده می‌شود [۱]. این مواد، طی سال‌های متعددی و با پیشرفت علم، به صنعت معرفی شدند. هر کدام از این مواد با توجه به ویژگی‌هایی که دارند برای کاربردهای معینی استفاده می‌شوند. موادی که در حال حاضر به عنوان ابزارهای برش و تراش به کار می‌روند، عبارتند از فلزات، مانند فولاد تندبر، سرت‌ها و سرامیک‌ها. در این میان مواد سرامیکی با توجه به ویژگی‌های خود، مانند مقاومت بالا به سایش، استحکام فشاری و خمشی مناسب و پایداری شیمیایی می‌توانند به عنوان ابزار برش و تراش استفاده شوند. افزون بر موارد اشاره شده، این مواد می‌توانند ویژگی‌های خود را در دماهای بالا نیز حفظ کنند. در میان مواد سرامیکی، آلومینا یکی از نخستین موادی است که از آن به عنوان ابزار برش استفاده شده است. آلومینای خالص، سختی بالایی دارد (۹ در مقیاس موس) و استحکام فشاری، خمشی و مقاومت در برابر سایش آن نیز در حد قابل قبولی می‌باشد. همچنین این ماده، پایداری شیمیایی خوبی دارد ولی چقرمگی شکست آن به عنوان ابزار برش و تراش، پایین است. هدایت حرارتی آن نیز در مقایسه با سرامیک‌های دیگر، کم است، بنابراین از شوک‌پذیری قابل توجهی برخوردار نیست [۲]. با توجه به ویژگی‌های اشاره شده در مورد آلومینا، برای بهینه سازی ویژگی‌های این ماده، از کامپوزیت‌های زمینه آلومینایی استفاده می‌شود. در این میان، می‌توان به کامپوزیت‌های آلومینا / ذرات کاربید تیتانیم یا نیتريد تیتانیم، آلومینا/ ویسکرایل سیلیسیم و آلومینا / زیرکونیا اشاره کرد. علاوه بر آلومینا، از دیگر مواد سرامیکی که در ساخت ابزار برش و تراش کاربرد دارند می‌توان به نیتريد سیلیسیم و الماس بس بلور و نیتريد بور مکعبی نیز اشاره کرد.

۲- کامپوزیت‌های آلومینا / زیرکونیا

از مدت‌ها پیش، زیرکونیا به‌عنوان یک ماده افزودنی به آلومینا که به سینتر این ماده کمک می‌کند شناخته شده بود [۳]. زیرکونیا (اکسید زیرکونیم) به‌صورت خالص، دمای ذوبی در حدود 2700°C و هدایت حرارتی پایینی دارد. هنگام حرارت دادن، این ماده دچار دگرگونی فازی زیر می‌شود:



دگرگونی فازی تتراگونال به مونوکلینیک، یک دگرگونی فازی مارتنزیتی است و با انبساط حجمی حدود ۴٪ همراه است. با افزودن برخی از اکسیدها، مانند CaO ، MgO و Y_2O_3 ... می‌توان فازهای دما بالای زیرکونیا را در دمای محیط تثبیت نمود. این یون‌های فلزی هنگامی که با یون Zr جایگزین شوند، به‌دلیل داشتن ظرفیت کمتر، باعث ایجاد جاهای خالی اکسیژن می‌شوند. این جاهای خالی در شبکه اجازه بازگشت به فازهای دما پایین را به ساختار نمی‌دهند و به این صورت فازهای دما بالای این ماده می‌تواند در دماهای پایین تثبیت شوند.

در اواخر دهه ۱۹۷۰ میلادی تحقیقات وسیعی در زمینه استفاده از زیرکونیا به‌عنوان فاز دوم در ساخت کامپوزیت‌ها آغاز شد [۴-۷]. ریزساختار کامپوزیت‌های آلومینا/زیرکونیا (ZTA) بر پایه حضور دو فاز جداگانه، بدون انجام واکنش و تشکیل محلول جامد میان این دو، بنا شده است. ساخت آلومینای چقرمه شده توسط ذرات پراکنده زیرکونیا با ساخت زیرکونیا نیمه پایدار شده (PSZ) گسترش یافت. زیرکونیا نیمه پایدار شده (PSZ) مخلوطی از پلی‌مرف‌های زیرکونیاست که به‌دلیل کافی نبودن مقدار اکسید اضافه شده برای تثبیت فاز مکعبی، مخلوطی از فاز مکعبی و فاز نیمه پایدار زیرکونیا تتراگونال به‌دست می‌آید. در واقع فاز زمینه مکعبی به ذرات تتراگونال، تنش فشاری اعمال می‌کند که باعث تثبیت این فاز شده و به همین علت این فاز به صورت نیمه پایدار در این نوع زیرکونیا وجود دارد و با اعمال تنش، این فاز می‌تواند به شکل فاز دما پایین زیرکونیا، یعنی مونوکلینیک تغییر شکل دهد. حضور این ذرات زیرکونیا در زمینه آلومینا، به‌عنوان ذرات مجزا که قابلیت انجام دگرگونی فازی تتراگونال به مونوکلینیک را دارند، سازوکار اصلی افزایش چقرمگی در کامپوزیت‌های آلومینا / زیرکونیا می‌باشد. با انجام این دگرگونی فازی، ذرات زیرکونیا دچار انبساط حجمی و کرنش برشی شده که سبب پدید آمدن سازوکارهای چقرمگی مختلفی، مانند دگرگونی فازی پدید آمده از تنش، ایجاد ریز ترک، ایجاد تنش فشاری در سطح و انحراف ترک خواهد شد.

در حالتی که سازوکار دگرگونی فازی پدید آمده از تنش، در این نوع کامپوزیت وجود داشته باشد، ذرات نیمه پایدار فاز زیرکونیا تتراگونال که در زمینه سرامیکی پخش شده اند، توانایی تغییر شکل، به حالت پایدار ترمودینامیکی خود (فاز مونوکلینیک) را بر اثر اعمال تنش (به‌عنوان مثال انرژی نوک ترک) دارند. این دگرگونی فازی، انبساط حجمی در حدود ۴٪ و کرنش برشی در حدود ۶٪ را به همراه داشته و تنش فشاری را که باعث بسته شدن ترک می‌شود، پدید می‌آورد [۴]. این نوع کامپوزیت‌ها بر حسب نوع ذرات زیرکونیا به چهار دسته تقسیم می‌شوند [۴]:

۲-۱- آلومینا و ذرات زیرکونیا پایدار نشده

در سال ۱۹۷۶ Claussen تحقیقی در مورد افزایش چقرمگی آلومینا با استفاده از ذرات زیرکونیا پایدار نشده (فاز مونوکلینیک) انجام داد [۳]. سازوکار افزایش چقرمگی در این سیستم، پدید آمدن ریزترک به‌دلیل انجام دگرگونی فازی تتراگونال به مونوکلینیک در ذرات زیرکونیا، در هنگام سرمایش از دمای سینتر است. Claussen دریافت که ریزترک‌ها، بیشتر در اطراف ذرات بزرگتر پدید می‌آیند. در واقع یک اندازه ذره

بحرانی وجود دارد که در زیر آن، ریزترک پدید نمی‌آید. این نوع کامپوزیت‌ها از استحکام پایینی برخوردار هستند اما شوک‌پذیری بالایی دارند.

۲-۲- آلومینا و ذرات زیر کونیای نیمه پایدار شده

John و Claussen از نخستین کسانی بودند که بر روی سیستم Al_2O_3/PSZ تحقیق کرده‌اند [۷-۴]. پس از آن‌ها، Lange این نوع کامپوزیت‌ها را با درصد‌های مختلف PSZ و با استفاده از پرس داغ ساخت [۱۰-۸]. آن‌ها ویژگی‌های مکانیکی این قطعات را بررسی کردند و دریافتند که استحکام و چقرمگی شکست این نوع کامپوزیت‌ها با افزایش مقدار درصد زیر کونیا، افزایش، اما مقدار سختی و ثابت کشسان آن‌ها کاهش می‌یابد. علت افزایش چقرمگی و استحکام، وجود دگرگونی فازی پدید آمده از تنش می‌باشد اما کاهش مقدار سختی و ثابت کشسان، به دلیل پیروی از قانون مخلوط در مورد این ویژگی‌هاست. در واقع ذرات زیر کونیا از سختی و ثابت کشسان پایین‌تری نسبت به آلومینا برخوردارند [۸].

عامل دیگری که بر ویژگی این گونه کامپوزیت‌ها موثر است، اندازه ذرات PSZ می‌باشد. Hever و همکارانش پایداری ذرات زیر کونیای نیمه پایدار را با اندازه دانه‌های مختلف در کامپوزیت‌های ZTA بررسی کردند [۴]. از جمله عوامل اصلی که در مورد اندازه ذرات زیر کونیا مطرح می‌باشند، می‌توان از انرژی و کرنش سطحی، تغییر انرژی آزاد شیمیایی دگرگونی فازی و امکان جوانه زنی دگرگونی فازی مارتنزیتی نام برد. با توجه به تحقیقات انجام شده، بیشترین چقرمگی شکست در این سیستم، در ریزساختاری شامل آلومینا به همراه هر دو فاز زیر کونیای (تتراگونال و مونوکلینیک) با اندازه دانه حدود $5\mu m$ به دست می‌آید. اما از طرف دیگر، مقاومت به سایش کامپوزیت‌های ZTA در مقایسه با آلومینای خالص، اندکی کاهش می‌یابد. علت این امر، انجام دگرگونی فازی پدید آمده از تنش در سطح و ایجاد ریزترک‌ها می‌باشد که باعث افزایش فرسایش چنین قطعاتی می‌شود.

۳-۲- آلومینا و آگلومره‌های پراکنده PSZ

این نوع کامپوزیت‌ها، نخستین بار توسط Evans و Stevens ساخته شدند [۱۱]. ساختار این کامپوزیت‌ها، شامل یک زمینه آلومینایی با ذرات درشت PSZ (از ۲۵-۵ میکرومتر) می‌باشد. چقرمگی شکست قطعات ساخته شده از این نوع کامپوزیت، در حدود $13/5 MPa \cdot m^{1/2}$ و استحکام آن در حدود $250 MPa$ بود. آن‌ها، این سیستم را با سیستم‌های دیگری مانند کامپوزیت‌ها ZTA که دارای ذرات بسیار ریز زیر کونیا (زیر یک میکرومتر) بوده مقایسه کرده و به این نتیجه رسیدند که در سیستمی که از آگلومره‌ها و ذرات درشت استفاده شده است، استحکام، به دلیل بالا رفتن مقدار عیوب در هنگام فرایند سینتر (به‌عنوان مثال پدید آمدن تخلخل زیاد)، نسبت به سیستم‌های دارای ذرات ریز، کاهش می‌یابد. اما از طرفی افزایش اندازه ذرات زیر کونیا، باعث افزایش پهنای منطقه فرایند (ناحیه‌ای که دگرگونی فازی در آن انجام شده است) می‌شود و افزایش چقرمگی شکست در این سیستم، افزایش می‌یابد. سازوکارهای اصلی افزایش چقرمگی در این سیستم، انحراف ترک و دگرگونی فازی پدید آمده از تنش می‌باشد. البته سازوکار ریزترک نیز می‌تواند موثر باشد.

۴-۲- آلومینا و ذرات زیر کونیا به صورت آگلومره و بلوری

این نوع کامپوزیت‌ها نیز مخلوطی از حالت اول و دوم می‌باشند [۱۲].

۳- فعالیت‌های تجربی

پودرهای آلومینا (MR 70-Martinswerk) و زیر کونیا (TZ-3Y, Tosoh) با نسبت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد حجمی زیر کونیا، در آسیاب گلوله‌ای ماهواره‌ای از جنس پلی اتیلن و به صورت تر، به مدت دو ساعت مخلوط شدند. سپس از پودرهای به دست آمده، قطعات مورد نظر، توسط پرس تک محوره ساخته شدند.

پخت نمونه‌ها، در کوره الکتریکی آزمایشگاهی Carbolite ساخت کشور انگلستان مدل HTF 18 / 10 با رشته‌های حرارتی مولیبدن دی سلیساید ($MoSi_2$) و با قابلیت رسیدن به دمای حداکثر $1800^\circ C$ انجام شد. نمونه‌ها در بستری از پودر آلومینا قرار داده شده و عملیات گرمایش با سرعت $5^\circ C/min$ تا دمای مورد نظر و با زمان ماندگاری ۱۲۰ دقیقه در دمای حداکثر، برای نمونه‌ها اعمال شد. پس از انجام فرایند پخت، چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس، مطابق روش استاندارد (C373 ASTM) و استحکام خمشی نمونه‌های ساخته شده به روش چهار نقطه‌ای، اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها، به شکل مکعب مستطیل‌هایی با ابعاد ۱۲۰ در ۲۳ در ۵۰ بودند. برای از بین بردن هر گونه عیوب سطحی احتمالی، نمونه‌ها پس از پخت، تحت عملیات سایش قرار گرفتند. همچنین لبه‌های نمونه‌ها نیز تحت زاویه ۴۵ درجه، به وسیله کاغذ سنباده از جنس SiC (شماره ۱۵۰) گرد شدند. استحکام خمشی نمونه‌ها توسط دستگاه Instron Universal Testing Machine 1196 ساخت کشور انگلستان انجام گرفت. در این آزمایش، سرعت حرکت فک‌ها $0.5 mm/min$ بود. مقدار فاز تتراگونال موجود در نمونه‌ها با استفاده از روش پراش پرتو X اندازه‌گیری شد [۱۳]. این روش، نخستین بار توسط Garvie به کار گرفته شده است. در این روش، با استفاده از رابطه زیر، مقدار فاز منوکلینیک موجود در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد:

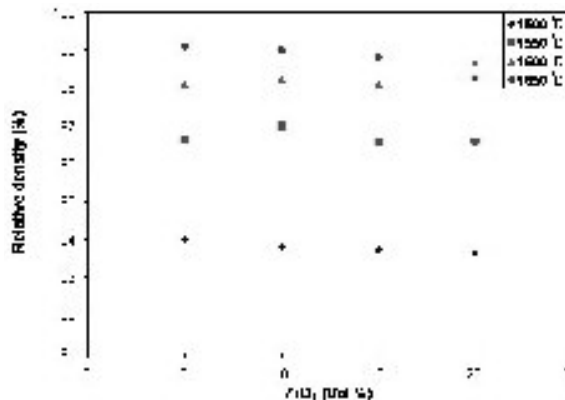
$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1})}{I_m(111) + I_m(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + I_l(111)}$$

در این رابطه، I_m و I_l به ترتیب شدت پیک‌های فازهای منوکلینیک و تتراگونال و X_m کسر فاز منوکلینیک موجود در ماده می‌باشد. چقرمگی نمونه‌ها به روش Chantikul اندازه‌گیری شد [۱۴]. در این روش، ابتدا توسط فرورونده ویکرز ترک اولیه‌ای پدید می‌آوردند، سپس استحکام خمشی نمونه‌ها، به روش چهار نقطه‌ای و یا سه نقطه‌ای اندازه‌گیری شده و به وسیله رابطه‌ای مقدار چقرمگی را می‌توان محاسبه نمود.

۴- بحث و نتایج

۴-۱- اندازه‌گیری چگالی

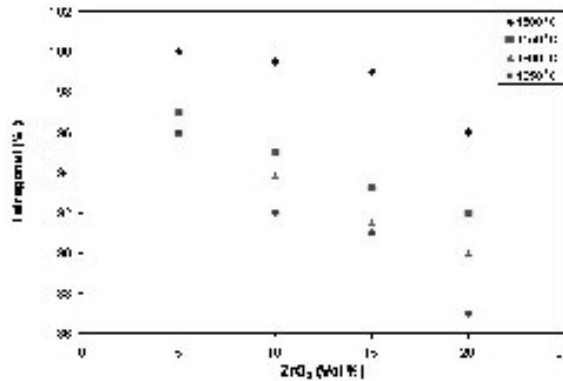
همان طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، مقدار چگالی نسبی نمونه‌ها، با افزایش درصد حجمی فاز تتراگونال کاهش می‌یابد. این کاهش چگالی می‌تواند به دلیل سینترپذیری متفاوت ذرات زیرکونیا نسبت به فاز زمینه (آلومینا) باشد. به دلیل تفاوت ضرایب انبساط حرارتی فازهای آلومینا و زیرکونیا، مقداری عیب در ریزساختار به وجود می‌آید که می‌توان به عنوان نمونه به پدید آمدن تخلخل اشاره کرد. همچنین به نظر می‌رسد که چگالی نمونه‌های دارای مقدار ثابت زیرکونیا، با افزایش دمای سینتر افزایش می‌یابد.



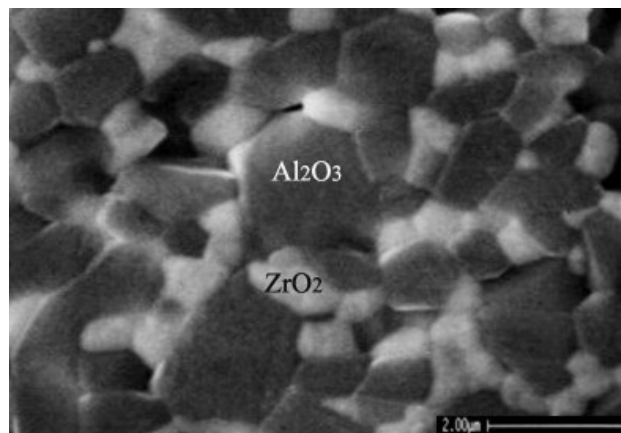
شکل ۱- تغییرات مقدار چگالی نسبی نمونه‌های کامپوزیت، به عنوان تابعی از درصد حجمی فاز زیرکونیای تتراگونال در دماهای گوناگون.

۴-۲- اندازه‌گیری درصد فاز زیرکونیای تتراگونال

همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار درصد فاز زیرکونیا، مقدار فاز مونوکلینیک در ساختار افزایش می‌یابد. همچنین بالا رفتن دمای سینتر نیز مقدار فاز مونوکلینیک را در ساختار افزایش می‌دهد. بیشترین مقدار فاز مونوکلینیک مربوط به ترکیبی است که دارای ۲۰ درصد حجمی زیرکونیا و در دمای 1650°C سینتر شده است. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که یک اندازه ذره بحرانی وجود دارد که در بالای آن، ذرات زیرکونیا، نمی‌توانند به صورت تثبیت شده (فاز تتراگونال نیمه پایدار) در دمای پایین باقی بمانند. این اندازه ذرات بحرانی تحت تاثیر عواملی می‌تواند تغییر کند. یکی از این عوامل اثر محیط اطراف ذره می‌باشد [۵و۴]. چنانچه ماده‌ای که ذرات زیرکونیا را احاطه کرده دارای ثابت کشسان بالاتری نسبت به زیرکونیا باشد، این اندازه ذرات بحرانی به سمت ذرات بزرگتر میل می‌کند. به‌طور مثال، در کامپوزیت‌های آلومینا / زیرکونیا، ثابت کشسان فاز آلومینا حدود دو برابر فاز زیرکونیا می‌باشد ($E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 390 \text{ MPa}$, $E_{\text{ZrO}_2} = 210 \text{ MPa}$) بنابراین اندازه ذرات بحرانی تا حدود $1 \mu\text{m}$ می‌تواند افزایش یابد. این در حالی است که این اندازه برای ریزساختاری شامل ۱۰۰ درصد فاز زیرکونیا در حدود $0.3 \mu\text{m}$ می‌باشد. به این اثر، محدودیت اعمالی از طریق زمینه گویند [۵و۴].



شکل ۲- تغییرات مقدار درصد فاز تتراگونال بر حسب درصد حجمی زیرکونیا در دماهای مختلف.



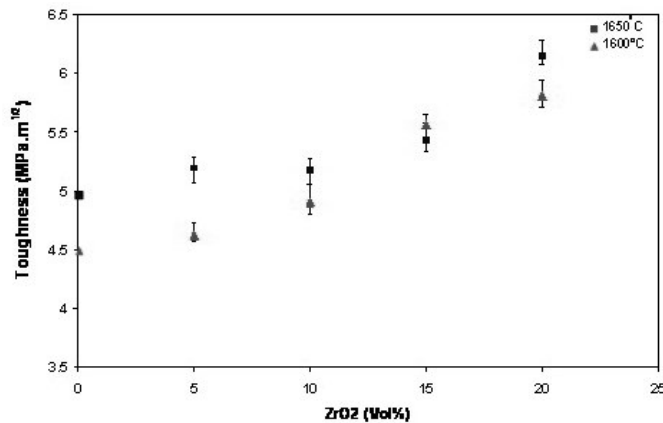
شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ریزساختار کامپوزیت آلومینا با ۲۰ درصد حجمی زیرکونیا که در دمای 1650°C درجه سانتی‌گراد سینتر شده است (نمونه در دمای 1500°C و به مدت ۲۰ دقیقه اچ حرارتی شده).

با افزایش درصد فاز زیرکونیا، به دلیل کاهش مقدار فاز آلومینا و کاهش ثابت کشسان کامپوزیت و در نتیجه کاهش محدودیت اعمالی از طریق زمینه و اندازه ذرات بحرانی، مقدار فاز تتراگونال کاهش می‌یابد. با افزایش دمای سینتر نیز دانه‌های زیرکونیا رشد می‌کند و درصد بیشتری از آن‌ها از اندازه ذرات بحرانی بزرگتر

می‌شوند که این حالت سبب کاهش درصد فاز زیرکونیای تتراگونال در ساختار خواهد شد. در شکل ۳ ریزساختار کامپوزیت آلومینا / زیرکونیا که دارای ۲۰ درصد حجمی زیرکونیاست مشاهده می‌شود. همان‌طور که در تصویر مشخص است، اندازه ذرات زیرکونیا در حدود ۱ میکرومتر هستند و بنابراین به‌نظر می‌رسد که این ذرات می‌توانند به صورت فاز تتراگونال در ساختار باقی بمانند.

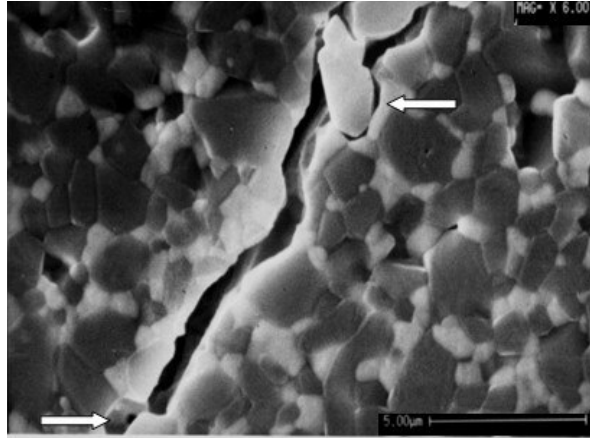
۴-۳- اندازه‌گیری چقرمگی شکست

همان‌طور که در شکل ۴ مشخص است، با افزایش درصد حجمی فاز زیرکونیا، مقدار چقرمگی افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار چقرمگی مربوط به ترکیبی با ۲۰٪ حجمی زیرکونیا می‌باشد که در دمای 1650°C سینتر شده است. این مقدار در حدود $6/2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ می‌باشد.

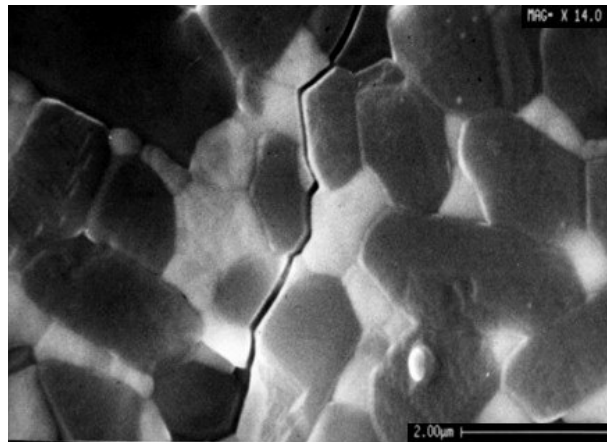


شکل ۴- تغییرات چقرمگی شکست کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا برحسب درصد حجمی فاز زیرکونیا.

با مطالعه نتایج به‌دست آمده توسط محققین دیگر، باید اشاره کرد که مقدار افزایش چقرمگی در این نوع کامپوزیت‌ها به‌طور کامل وابسته به نوع ساختار است [۴]. شکل ذرات زیرکونیا می‌تواند عامل تعیین‌کننده‌ای در مقدار چقرمگی باشد. همان‌طور که پیشتر به آن اشاره شد، چهار ریزساختار گوناگون در کامپوزیت‌های آلومینا / زیرکونیا وجود دارند [۴]. در کامپوزیت ساخته شده در این پژوهش، با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۳) مشاهده می‌شود که اندازه ذرات فاز زیرکونیا در این کامپوزیت متفاوت است. اما بیشتر این ذرات در حدود ۱ میکرومتر هستند. بر اساس پژوهش‌های انجام شده، به‌نظر می‌رسد که ساختار این نوع کامپوزیت از نوع آلومینا به همراه ذرات تک بلور زیرکونیای نیمه پایدار شده با ایتریا باشد [۴]. تحقیقات نشان داده است که یک اندازه ذرات بحرانی وجود دارد که در بالای آن، ذرات زیرکونیا قابلیت انجام دگرگونی فازی تتراگونال به مونوکلینیک را در دماهای پایین نخواهند داشت و دمای انجام این دگرگونی فازی به دماهای بالاتر منتقل می‌شود [۵]. با توجه به اندازه ذرات زیرکونیا در این کامپوزیت، به‌نظر می‌رسد که ذرات قابلیت انجام دگرگونی فازی را در دماهای پایین داشته باشند. همچنین با توجه به الگوی پراش پرتو X گرفته شده از نمونه‌ها، درصد بالایی از ذرات زیرکونیا در ریزساختار به صورت تتراگونال هستند که امکان وجود سازوکار انجام دگرگونی فازی به دلیل اعمال تنش را نشان می‌دهد. از طرف دیگر با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) که مسیر رشد ترک را نشان می‌دهند، می‌توان دریافت که رشد ترک در این سیستم بیشتر به‌صورت بین دانه‌ای بوده و توجه به این نکته، به‌نظر می‌رسد که ذرات زیرکونیا سبب انحراف مسیر ترک شده‌اند. علاوه بر این، بیرون کشیده شدن ذرات در هنگام رشد ترک نیز مشاهده شده که این مساله نشان می‌دهد که استحکام در داخل دانه‌ها بالاست. این بیرون کشیده شدن دانه‌ها و در اصطلاح پل زدن آن‌ها بر روی ترک، باعث کاهش نیروی جلو برنده ترک می‌شود (شکل‌های ۵ و ۶).



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از رشد ترک و کشیده شدن دانه‌ها در کامپوزیت آلومینای تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی زیرکونیا که در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد سینتر شده است (نمونه در دمای ۱۵۰۰ °C و به مدت ۲۰ دقیقه اچ حرارتی شده).

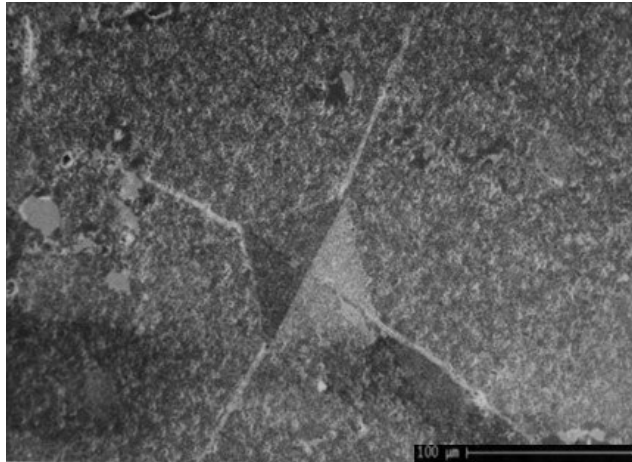


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از رشد و انحراف مسیر ترک در کامپوزیت آلومینا تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی زیرکونیا که در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد سینتر شده است. (نمونه در دمای ۱۵۰۰ °C و به مدت ۲۰ دقیقه اچ حرارتی شده).

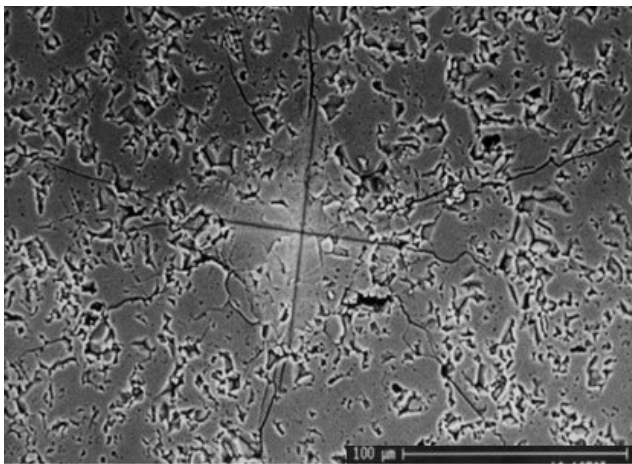
به طور کلی، وجود ذرات سخت در یک سیستم، باعث پدید آمدن سازوکار انحراف ترک خواهد شد. همچنین به دلیل وجود اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی ذرات زیرکونیا با فاز زمینه و ایجاد تنش‌های فشاری به صورت محیطی در اطراف ذره، ترک در هنگام برخورد به این حوزه تنشی از مسیر خود منحرف می‌شود. سازوکار دیگری که می‌تواند باعث افزایش چقرمگی در این سیستم شود، پدید آمدن ریز ترک است. همانطور پیشتر اشاره شد، ایجاد ریز ترک در این ریزساختار علت‌های گوناگونی دارد. با توجه به کاهش مقدار استحکام نمونه‌های دارای فاز زیرکونیا نسبت به نمونه‌هایی از جنس آلومینای خالص، به نظر می‌رسد که سازوکار ایجاد ریز ترک نیز در این کامپوزیت وجود دارد.

تصویر ۷ سطح مقطع صیقلی شده‌ای از این نوع کامپوزیت را نشان می‌دهد که ترکی توسط فرورونده ویکرز با نیروی ۱۰۰ نیوتن در آن پدید آمده است. با مقایسه این تصویر با شکل ۸ به نظر می‌رسد که ترک‌های پدید آمده در این نمونه، کوچکتر از ترک‌های ایجاد شده در نمونه‌های ساخته شده از جنس آلومینا می‌باشد که این امر نیز افزایش چقرمگی نمونه‌های کامپوزیت آلومینا / زیرکونیا را اثبات می‌کند. با توجه به مطالب اشاره شده، به نظر می‌رسد که هر سه سازوکار افزایش چقرمگی، یعنی دگرگونی فازی انجام شده به دلیل اعمال تنش، ایجاد ریز ترک و انحراف مسیر ترک در این ریزساختار وجود دارند و علت افزایش چقرمگی در این

کامپوزیت را می‌توان به هر سه سازوکار نسبت داد.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه آلومینایی تقویت شده با ۲۰ درصد حجمی زیرکونیا که در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد سینتر شده است و ترکی توسط فرو رونده ویکرز با نیروی ۱۰۰ نیوتن در آن پدید آمده (نمونه در دمای ۱۵۰۰ °C و به مدت ۲۰ دقیقه اچ حرارتی شده).

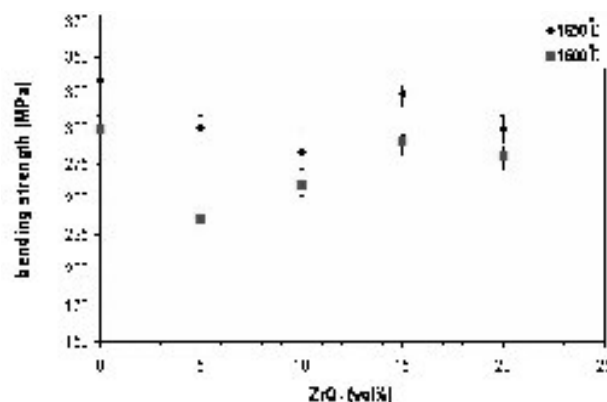


شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ترک‌های پدید آمده توسط فرو رونده ویکرز با نیروی ۱۰۰ نیوتن بر روی نمونه آلومینایی که در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد سینتر شده است. (نمونه در دمای ۱۳۰۰ °C و به مدت ۳۰ دقیقه اچ حرارتی شده).

در منابع گوناگون، چقرمگی این نوع کامپوزیت‌ها مطالعه شده است. نتایج به‌دست آمده، همگی افزایش مقدار چقرمگی را با افزایش مقدار درصد فاز زیرکونیا تایید می‌کنند. اما عدد به‌دست آمده برای چقرمگی در منابع مختلف، متفاوت است [۵۴]. یکی از دلایل این تفاوت‌ها، استفاده از روش‌های گوناگون در اندازه‌گیری چقرمگی شکست است. به‌عنوان مثال، عددهای به‌دست آمده در روش‌های اندازه‌گیری مستقیم طول ترک با روش‌های ایجاد ترک اولیه و سپس اندازه‌گیری استحکام، متفاوت می‌باشد. در منابع آمده که عددهای به‌دست آمده از روش اندازه‌گیری مستقیم طول ترک بزرگتر از عددهای به‌دست آمده به‌روش‌های اندازه‌گیری استحکام است. روش‌های بر پایه اندازه‌گیری استحکام نیز با هم متفاوت می‌باشند [۱۵]. همچنین اندازه نمونه استحکام و نوع اندازه‌گیری استحکام (سه نقطه‌ای و یا چهار نقطه‌ای) نیز بر روی عدد به‌دست آمده موثر است. علاوه بر این موارد، ریزساختار نمونه، به‌عنوان مثال اندازه دانه نیز در مقدار چقرمگی موثر می‌باشد. همه این‌ها، مواردی هستند که به‌هنگام گزارش عدد چقرمگی به آن‌ها اشاره نمی‌شوند.

۴-۴- استحکام

همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده، با افزایش مقدار درصد فاز زیرکونیا، در بیشتر موارد، استحکام کاهش می‌یابد. اما با افزایش دمای سینتر، مقدار این کاهش کمتر می‌شود. بهترین ترکیب از نظر استحکام، ترکیبی با ۱۵٪ حجمی زیرکونیا و دمای سینتر 1650°C می‌باشد. این ترکیب، استحکامی در حدود 300 MPa دارد که در حدود استحکام نمونه‌های از جنس آلومینای خالص می‌باشد.



شکل ۹- تغییرات استحکام خمشی کامپوزیت‌های آلومینا/زیرکونیا بر حسب درصد حجمی زیرکونیا.

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از ریزساختار این کامپوزیت‌ها که در قسمت‌های پیش نشان داده شد (شکل‌های ۵ و ۶)، می‌توان دریافت که ذرات زیرکونیا در زمینه آلومینا در اندازه‌های مختلفی وجود دارند. این ذرات، محدوده ابعادی را از زیر یک میکرومتر تا ۵ میکرومتر شامل می‌شوند. تغییرات استحکام در کامپوزیت‌های آلومینا / زیرکونیا تحت تاثیر سازوکارهای افزایش چقرمگی است. به‌طور کلی، مطابق رابطه گریفیث، با افزایش چقرمگی، مقدار استحکام نیز افزایش می‌یابد ولی این مساله در صورتی صحیح است که سازوکار افزایش چقرمگی باعث افزایش مقدار عیوب در ساختار نشود. به‌طور مثال، در کامپوزیت‌های آلومینا / زیرکونیا، سازوکارهای دگرگونی فازی انجام شده، به دلیل اعمال تنش و انحراف ترک، می‌توانند تاثیر مثبتی بر روی استحکام داشته باشند. اما سازوکار ایجاد ریزترک، اثر منفی بر روی استحکام دارد و باعث کاهش استحکام می‌شود. از آنجا که در این نوع کامپوزیت، به‌طور معمول، هر سه سازوکار با هم عمل می‌کنند، بنابراین بسته به این که کدام یک نقش بیشتری را در افزایش چقرمگی دارند، مقدار استحکام می‌تواند متفاوت باشد. با توجه به کاهش نسبی استحکام در نمونه‌ها، به نظر می‌رسد که سازوکار ایجاد ریز ترک، نقش مهمی در افزایش چقرمگی داشته است.

به‌طور کلی، ریز ترک‌ها در این ساختار به چند دلیل پدید می‌آیند. نخست، ریزترک‌های باقیمانده‌ای هستند که به دلیل تغییر حجم ناشی از انجام دگرگونی فازی زیرکونیای تتراگونال به فاز مونوکلینیک به هنگام سرمایش از دمای سینتر به وجود می‌آیند. دسته بعد، ریزترک‌هایی هستند که به دلیل انجام دگرگونی فازی پدید آمده ناشی از تنش در هنگام شکست قطعه و در اثر اعمال تنش به قطعه پدید می‌آیند. اما دسته دیگر، ریز ترک‌هایی هستند که به دلیل اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فازهای آلومینا و زیرکونیا و تفاوت در مقدار انقباض در هنگام سینتر و در هنگام سرد شدن، حاصل می‌شوند. با توجه به شکل ۲، مقدار فاز مونوکلینیک در نمونه‌ها کم می‌باشد، بنابراین به نظر می‌رسد که ریز ترک‌های ایجاد شده بیشتر در هنگام شکست، یا در هنگام سرمایش از دمای سینتر به وجود آمده باشند. علاوه بر این، وجود ذرات بزرگ (آگلومرها) نیز می‌تواند یکی از عوامل کاهش استحکام باشد. به دلیل متفاوت بودن ضرایب انبساط حرارتی آلومینا ($6 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) و زیرکونیا ($10 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$)، رفتار سینتر شدن این دو متفاوت می‌باشد. این امر سبب پدید آمدن تخلخل و به‌طور کلی باعث بالا رفتن عیوب در ریزساختار و در نتیجه، افت نسبی استحکام می‌شود. کاهش چگالی

نسبی قطعات با افزایش مقدار زیرکونیا نیز دلیلی بر اثبات این امر است [۱۶و۴].

۵- نتیجه گیری

- ۱- با توجه به مطالعات میکروسکوپ الکترونی بر روی نمونه‌های کامپوزیت آلومینا / زیرکونیایی، به نظر می‌رسد که ریزساختار کامپوزیت به دست آمده، از نوع آلومینا، به همراه تک بلورهای زیرکونیا می‌باشد که اندازه این تک بلورها زیر ۱ میکرومتر است.
- ۲- با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز فازی، باید اشاره کرد که با افزایش درصد زیرکونیا، مقدار فاز مونوکلینیک در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین، افزایش دمای سینتر نیز، مقدار فاز مونوکلینیک را در ساختار افزایش می‌دهد. بیشترین مقدار فاز مونوکلینیک، مربوط به ترکیبی دارای ۲۰ درصد حجمی زیرکونیاست که در دمای 1650°C سینتر شده است.
- ۳- با محاسبه مقدار فاز تتراگونال، به کمک تکنیک پراش پرتو ایکس، XRD مشاهده شد که با افزایش مقدار درصد زیرکونیا، مقدار فاز مونوکلینیک در ساختار افزایش می‌یابد. همچنین در بیشتر نمونه‌ها، مقدار چگالی با افزایش درصد فاز تتراگونال کاهش و چگالی نمونه‌های دارای مقدار ثابت زیرکونیا نیز با افزایش دمای سینتر، کاهش می‌یابند.
- ۴- در مورد چقرمگی نمونه‌های کامپوزیت آلومینا / زیرکونیایی، با توجه به نتایج، مشاهده می‌شود که با افزایش درصد حجمی زیرکونیا، مقدار چقرمگی افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار چقرمگی مربوط به ترکیبی با ۲۰٪ حجمی زیرکونیاست که در دمای 1650°C سینتر شده است. این مقدار در حدود $6/2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ می‌باشد.
- ۵- با افزایش مقدار درصد زیرکونیا، در بیشتر موارد، استحکام کاهش می‌یابد. اما با افزایش دمای سینتر، مقدار این کاهش کمتر می‌شود. بهترین ترکیب از نظر استحکام، ترکیبی با ۱۵٪ حجمی زیرکونیا و دمای سینتر 1650°C می‌باشد.

منابع

1. E. D. Whitney, "Ceramic Cutting Tools" William Andrew Publishing, (1994).
2. Mitsuhiro Furukawa, "Alumina Ceramic Tools", Ceramic Bulletin, Vol. 62, No. 12 (1983).
3. Nils Claussen, "Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 59, No. 1-2, pp. 49-51 (1976).
4. J. Wang, R. Stevens, "Review Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) Ceramics", Journal of Materials science, 24 pp. 3421-3440 (1989).
5. F. F. Lange, "Transformation Toughening part 1 Size Effects Associated With the Thermodynamics of Constrained Transformations", Journal of Materials science, 17 pp. 225-234 (1982).
6. H. Ruf and Anthony G. Evans, "Toughening by Monoclinic Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66, No. 5, pp. 328-332 (1983).
7. A. H. Heuer, N. Claussen and M. Ruhle, "Stability of Tetragonal ZrO_2 Particles in Ceramic Matrices", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, No. 12, pp. 642-650 (1982).
8. F. F. Lange, "Transformation Toughening part 3 Experimental Observations in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System", Journal of Materials science, 17 pp. 240-246 (1982).
9. F. F. Lange, "Transformation Toughening part 4 Fabrication, Fracture Toughness and Strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composite", Journal of Materials science, 17 pp. 247-254 (1982).
10. F. F. Lange, "Transformation Toughening part 5 Effect of Temperature and Alloy on Fracture Toughness", Journal of Materials science, 17 pp. 255-262 (1982).
11. R. Stevens and P.A. Evans, "Transformation Toughening by Dispersed Polycrystalline Zirconia", Br. Ceram. Trans. J., 83, pp 28-31, (1984).
12. J. Wang, R. Stevens, "Toughening Mechanisms in Duplex Alumina-Zirconia



- Ceramics", Journal of Materials science, 23 pp. 804-808 (1988).
13. Ronald C. Garvie and Patck S. Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia Systems", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 6, pp. 303-305 (1972).
 14. P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, No. 9, pp. 539-545 (1981).
 15. Michael V. Swain and Nils Claussen, "Comparison of KIC Values for Al₂O₃-ZrO₂ Composites Obtained from Notched-Beam and Indentation Strength Techniques", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 65, pp. C27-C29 (1983).

استفاده از نانوکامپوزیت های زمینه سرامیکی بر پایه هیدروکسی آپاتیت به عنوان کاشتی

ایمان مباشرپور^۱، مهران صولتی هاشجین^۲، اصغر کاظم زاده^۱

^۱ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

^۲ دانشکده بیومواد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

I-Mobasherpoor@merc.ac.ir

چکیده: مهمترین عضو گروه آپاتیت ها کلسیم هیدروکسی آپاتیت با فرمول $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ است که در حوزه های مختلفی از زیست شناسی، زمین شناسی، علم مواد و پزشکی کاربرد دارد. کلسیم هیدروکسی آپاتیت، یا آن طور که اغلب از آن نام برده می شود هیدروکسی آپاتیت، به عنوان جزء اصلی تشکیل دهنده استخوان و دندان از معدود بلورهای است که به مقدار زیاد در بدن موجودات زنده وجود دارد و با توجه به قدرت زیست سازگاری مناسب این ماده با بدن می توان از آن به عنوان جایگزینی مناسب جهت استخوان ها یا دندان های آسیب دیده به عنوان کاشتی استفاده نمود. باید توجه داشت که یکی از جدی ترین موانع در راه گسترش وسیع بیو سرامیک هایی چون هیدروکسی آپاتیت، تری کلسیم فسفات و... خواص مکانیکی ضعیف این بیوسرامیک ها در مقایسه با استخوان طبیعی است. به همین دلیل تلاشهای گسترده و وسیعی در جهت بهبود خواص مکانیکی این مواد بیو سرامیکی صورت گرفته است. یک ایده جهت بهبود این خواص، ساخت و تهیه مواد کامپوزیتی در مقیاس میکرو و نانو می باشد. هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با دیگر مواد سرامیکی یا فلزات در شکلهای پودر، مواد صفحه ای شکل، و الیاف در این دسته از مواد طبقه بندی می شوند. این ایده و روش توسعه موفق مواد کامپوزیتی زمینه سرامیکی را به دنبال دارد.

کلیدواژه‌ها: بیو سرامیک ها، کاشتی، هیدروکسی آپاتیت، نانوکامپوزیت، خواص مکانیکی

۱- مقدمه

بیو سرامیک ها دسته ای از مواد سرامیکی (طبیعی و مصنوعی) هستند که به منظور تقویت، ترمیم و یا تعویض قسمتهایی از بافت، اعضای معیوب و یا از کار افتاده بدن انسان به مدت محدود یا نامحدود به کار برده می شوند که ممکن است خنثی (نظیر آلومینا و زیرکونیا)، قابل جذب (نظیر تری کلسیم فسفات) و یا فعال (نظیر هیدروکسی آپاتیت، شیشه ها و شیشه سرامیک ها) باشند. این مواد ممکن است صرفاً به عنوان بیو مواد طراحی و ساخته شده باشند (مانند انواع بیو شیشه ها) و یا ابتدا به منظورهای دیگر طراحی شده (مثل آلومینا) و بعد به عنوان بیومواد به کار رفته باشند. بیو سرامیک ها می توانند تک بلور (مثل سافیر)، پلی کریستال (مثل آلومینا و هیدروکسی آپاتیت) یا کامپوزیت باشند.

عامل اصلی برتری بیو مواد سرامیکی بر انواع فلزی و پلیمری در سازگاری بسیار خوب این مواد با ساز و کارهای موجود زنده می باشد. این سازگاری در وهله اول ناشی از آن است که سرامیک ها عمدتاً حاوی عناصری هستند که در محیط های زنده یافت می شوند به عنوان مثال می توان به کلسیم، فسفر، سدیم، پتاسیم و منیزیم اشاره کرد. همچنین عناصری نظیر آلومینیم و تیتانیوم در سرامیک ها وجود دارند که خاصیت سمی آنها در مقابل بافت زنده بسیار محدود و ناچیز است.

بیو سرامیک ها برخلاف فلزات حتی پس از قرار گرفتن به مدت طولانی در محیط زنده دچار تغییرات شیمیایی شدید نمی شوند. حتی هنگامی که در دراز مدت تخریب شیمیایی و مکانیکی در آنها رخ می دهد غلظت محصولات ناشی از تخریب در همسایگی بافت زنده به آسانی توسط مکانیزم های طبیعی جذب در

بدن، قابل کنترل است. علاوه بر آنچه گفته شد، سرامیک‌ها به دلیل داشتن ساختارهایی که بر اساس پیوندهای کووالانت و یونی به وجود آمده‌اند عموماً فاقد الکترون آزاد هستند و در نتیجه، در محیط بافت زنده که به علت وجود انواع یونها الکترولیت محسوب می‌گردد دچار خوردگی ناشی از تشکیل پیل الکتروشیمیایی نمی‌شوند.

بسیاری از اندیشمندان برآنند که با آغاز قرن بیست و یکم، سالهای شکوفایی و بالندگی بیوتکنولوژی آغاز خواهد شد. از سویی دیگر، دانشمندان و متخصصان علم و مهندسی، هزاره سوم را عصر سرامیک نامیده‌اند. برای درک اهمیت نظری و عملی این دو دیدگاه شاید بهتر باشد که آنها را با هم تلفیق کنیم. در سالهایی که خواهد آمد بیو تکنولوژی در شمار مهمترین چالشهایی خواهد بود که در قلمرو علم و فن فرآوری انسان قرار خواهد گرفت و نقشی که بیو سرامیک‌ها در این میان بر عهده خواهند داشت بی‌گمان برجسته و انکار ناپذیر خواهد بود. امروزه نه تنها فعالیت‌های تحقیق و توسعه در خصوص استفاده از سرامیک‌ها به عنوان جانشین بافت سخت به انجام می‌رسد، بلکه در زمینه استفاده از آنها در بافتهای نرم بدن نیز پژوهشهایی دشوار با علاقه و جدیت پیگیری می‌شود. نگاهی به روند پیشرفت بیو سرامیکها از آغاز تا به امروز ما را به این واقعیت می‌رساند که آغاز سده بیست و یکم فرصتی برای پدید آوردن بنیانی جهت کاربرد وسیع بیوسرامیک‌ها در گستره متنوعی از کاربرد های پزشکی پدید آورده است.

۲- ویژگی‌های زیستی و خواص مکانیکی

برای استفاده در محیط‌های خورنده، مواد گوناگونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در اغلب کاربردها، وضعیت شیمیایی محیط مورد نظر به اندازه کافی شناخته شده است تا بتوان ماده مورد نیاز را مطابق با آن طراحی کرد و ساخت. اما محیط زنده دنیایی کاملاً متفاوت دارد. مایعات بدن عمدتاً از محلول آبی یک مولار NaCl تشکیل شده است که در آن انواع اسیدهای آلی، پروتئین‌ها، آنزیم‌ها، ماکرومولکول‌های بیولوژیک، انواع الکترولیت‌ها و همچنین اکسیژن، نیتروژن و دی‌اکسید کربن حل شده یافت می‌شود [۱]. pH مایع بدن در حدود ۷/۳۵ است، اما بر اثر جراحت ممکن است تا ۵/۳ نیز کاهش پیدا کند که معمولاً ظرف ده روز به حد طبیعی باز می‌گردد [۲]. علاوه بر پیچیدگی ناشی از انواع و تعداد اجزاء، اکتیویته شیمیایی هر جزء نیز همواره در حال تغییر است. از این رو شگفت‌آور نیست که چنین محیطی، کاشتنی‌ها را از خود براند و دوام آنها را دائماً در معرض تهدید قرار دهد.

برای استفاده از یک کاشتنی باید به دو جنبه مهم توجه داشت: اول تأثیری که محیط بیولوژیک بر ماده می‌گذارد و دوم اثری که ماده بر بدن دارد. حتی اگر تأثیر محیط بیولوژیک بر ماده ناچیز باشد و کاشتنی بتواند یکپارچگی فیزیکی و مکانیکی خود را حفظ کند، چگونگی تأثیر ماده بر بدن نهایت اهمیت را دارد. چنانچه کاشتنی موجب تغییراتی در بافت اطراف خود یا مایعات بدن گردد، ممکن است باعث بروز درد، بیماری، آسیب دیدگی اعضا و جوارح یا حتی مرگ شود. سازگاری زیستی، به معنای پذیرش یک ماده توسط نظام ایمنی بدن، اصلی‌ترین عامل برای کاربرد یک ماده به عنوان کاشتنی در بدن انسان است. قابلیت تحلیل پذیری زیستی^۱ و خواص مکانیکی از دیگر موارد مهمی است که در پایداری یک کاشتنی تأثیر بسزایی دارد [۳].

سرامیک‌های کلسیم فسفاتی در سیستم‌های بیولوژیک به طور گسترده‌ای مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند. از نظر خواص بیولوژیک، کلسیم فسفات‌ها را بسته به ترکیب و استوکیومتری می‌توان به سه دسته دائمی، کمی تحلیل پذیر و کاملاً تحلیل پذیر تقسیم کرد [۴]. تحلیل پذیری زیستی تابعی از دو عامل ترکیب شیمیایی و سطح ویژه است. دلیل اصلی مقاومت هیدروکسی آپاتیت در برابر حلالیت و تحلیل پذیری

¹ Biodegradability

در محیط های فیزیولوژیک، ترکیب شیمیایی آن است، به طوری که کاشتنی های آپاتیتی پس از چند سال تقریباً به همان صورت اولیه باقی می ماند [۷ و ۸]. در مقابل تری کلسیم فسفات تحلیل پذیر است و کاشتنی از جنس تری کلسیم فسفات ظرف مدت کوتاهی ناپدید می شوند و جای خود را به بافت طبیعی می دهند [۴ و ۸]. در مقایسه با سایر ترکیبات کلسیم فسفاتی، حلالیت هیدروکسی آپاتیت بلورین و استوکیومتری در آب خالص بسیار کم است و از حل شدن آن در آب، محلولی اندکی قلیایی (pH ۹-۹) به وجود می آید. هیدروکسی آپاتیت به خوبی در اسید حل می شود. باید توجه داشت که علاوه بر ترکیب، ساختار فیزیکی و بافت کاشتنی بر میزان تحلیل پذیری آن و قابلیت رشد استخوان به درون آن تاثیر دارد. به عنوان یک قاعده، هر چه میزان تخلخل در کاشتنی ها افزایش یابد، در عین حالی که از استحکام مکانیکی آن کاسته می شود، حلالیت و رشد استخوان به درون آن افزایش می یابد [۹].

امروزه همه محققان بر این نکته اتفاق نظر دارند که سرامیک های هیدروکسی آپاتیت از خاصیت زیست سازگاری و تشویق استخوان سازی^۲ بسیار خوبی برخوردارند. مستندات مربوط به این ویژگی هیدروکسی آپاتیت به فراوانی در مراجع پزشکی، دندان پزشکی و ارتوپدی یافت می شود. نتایج آزمایش های متعدد انجام شده در شرایط آزمایشگاهی In Vitro و In Vivo نشان داده است که هیدروکسی آپاتیت بسیار شبیه به مینرال استخوان است [۱۰ و ۱۱ و ۱۲ و ۱۳] و سرامیک های هیدروکسی آپاتیتی می توانند پیوند مستقیمی با استخوان برقرار کنند [۹ و ۱۴ و ۱۵ و ۱۶]. استخوان تقریباً حاوی ۵۸٪ آپاتیت، ۱۲٪ آب و ۲۵٪ مواد آلی به نام کلاژن^۳ است و آپاتیت در آن به صورت بلورک های بسیار ریز با ابعادی در حدود ۶۰-۵۰ nm وجود دارد [۱۷]. به نظر می رسد که جالب ترین ویژگی هیدروکسی آپاتیت، یعنی زیست سازگاری آن، ناشی از توانایی آن برای برقراری نوعی پیوند شیمیایی با بافت سخت باشد. تصور بر این است که این پدیده به علت حل شدن سطح آپاتیت به مقدار کم و تبلور مجدد آن در فصل مشترک استخوان-آپاتیت رخ می دهد که در نتیجه آن، اتصال محکم و دو جانبه ای بین استخوان و هیدروکسی آپاتیت به وجود می آید. استفاده از هیدروکسی آپاتیت در ترمیم استخوان به صورت خود زا در جراحی هایی که به منظور بازسازی بافت های استخوانی معیوب انجام می شود بر همین مبنا قرار دارد. Jarcho فرآیند اتصال کاشتهای بدنی آپاتیتی به استخوان را به طور کامل بررسی نموده است [۱۸].

عامل دیگری که در مورد بیوسرامیک های هیدروکسی آپاتیت باید در نظر داشت خواص فیزیکی و مکانیکی آنهاست. دلیل اصلی توجه به خواص فیزیکی آپاتیت ها نقش مهمی است که این خواص در عملکردهای ساختاری-مکانیکی اسکلت بدن بر عهده دارند.

Jaroch و همکاران گزارش کردند که هیدروکسی آپاتیت تهیه شده توسط آنها در حالت کاملاً مترامک به طور میانگین دارای استحکام فشاری برابر ۹۱۷ MPa و استحکام کششی برابر با ۱۹۶ MPa بوده است [۱۹]. Kato و همکاران استحکام فشاری و خمشی هیدروکسی آپاتیت را به ترتیب برابر با ۳۰۰۰ Kg/cm² (MPa) ۲۹۴ و ۱۵۰۰ Kg/cm² (۱۴۷ MPa) و سختی آن را برابر ۳۵۰ Kg/mm² گزارش کردند [۲۰]. یک رابطه خطی بین مدول کشسانی و ضریب پواسون هیدروکسی آپاتیت سینتر شده و چگالی آن در محدوده ۷۵٪ چگالی تئوری و بالاتر توسط De With و همکاران مشاهده شد [۲۱].

در مجموع نتایج بررسی های مختلف انجام شده در مورد خواص مکانیکی قطعات هیدروکسی آپاتیتی نشان داده است که بسته به روش فرآوری و میزان تخلخل موجود در بدنه های آپاتیتی، استحکام کششی آنها در محدوده ۲۰-۳۰۰ MPa، استحکام فشاری در حدود ۳۰-۹۰۰ MPa، استحکام خمشی در محدوده ۰.۴۸-۱/۵ MPa.m^{1/2}، مدول کشسانی در حدود ۳۰-۱۲۰ GPa و چقرمگی شکست در محدوده ۰.۴۸-۱/۵ MPa.m^{1/2}.

² Osteogenesis

³ Collagen

قرار دارد [۲۲].

سختی کانی هیدروکسی آپاتیت در مقیاس Mohs همانند شیشه های معمولی و برابر ۵ است [۱۴] که اندکی سخت تر از مینای دندان می باشد. در جدول ۱ خواص مکانیکی سرامیک های هیدروکسی آپاتیتی و تری کلسیم فسفاتی با استخوان و دندان انسان مقایسه شده است. تغییرات زیاد کمیت های خواص مکانیکی در جدول را می توان به نوع فرآیندهای مختلف ساخت و تولید فازهای کلسیم فسفاتی نسبت داد. همانطور که مشاهده می شود قطعات سینتر شده هیدروکسی آپاتیت از استحکام فشاری مناسبی برخوردارند اما استحکام خمشی و چقرمگی شکست آنها جزء در مواردی که از تکنیک های بسیار پیشرفته نظیر پرس ایزواستاتیک گرم برای تهیه قطعات استفاده شده باشد عموماً در عمل کافی نیست. زیرا وقتی که قصد استفاده از هیدروکسی آپاتیت به عنوان استخوان مصنوعی در میان باشد معمولاً به استحکامی تا سه برابر استحکام استخوان طبیعی نیاز است. از این رو، در مواردی که تحمل بار مکانیکی ضروری ترین عامل باشد کاربرد هیدروکسی آپاتیت هنوز کاملاً گسترش نیافته است.

جدول ۱- مقایسه خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت و β -TCP با استخوان و مینای دندان [۱۴].

ماده	استحکام کششی (MPa)	استحکام فشاری (MPa)	مدول کشسانی (GPa)	چقرمگی شکست ($MPa.m^{1/2}$)	سختی (Knoop)	ضریب پواسون
استخوان انسان	۶۰-۱۶۰	۱۳۰-۱۸۰	۳-۳۰	۲-۱۲	۱۳۲-۱۶۶	۰/۲۵
مینای دندان انسان	۱۰-۷۰	۲۵۰-۵۵۰	۱۰-۹۰	۱-۲	۴۰۰-۳۵۰۰	۰/۲۷
هیدروکسی آپاتیت	۴۰-۳۰۰	۳۰۰-۹۰۰	۸۰-۱۲۰	۰/۶-۱	۴۰۰-۴۵۰۰	۰/۲۸
بتا تری کلسیم فسفات	۴۰-۱۲۰	۴۵۰-۶۵۰	۹۰-۱۲۰	۱/۲	-	-

۳- نانو کامپوزیت ها و مکانیزم های استحکام بخشی

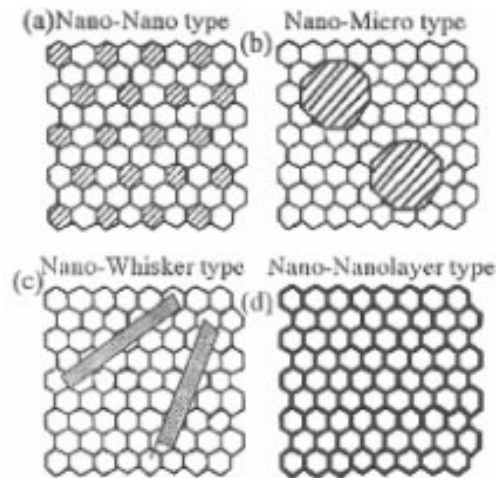
تحقیقات یک دهه اخیر در زمینه نانو کامپوزیت ها نشان می دهد که افزودن یک فاز ثانویه با ابعاد نانومتری به یک زمینه سرامیکی به دلیل کنترل بهتر ریز ساختار، سبب بهبود خواص مکانیکی زمینه می شود. از طرف دیگر به دلیل ماهیت پیوند اتمی در مواد سرامیکی که بیشتر از نوع کووالانت و یونی هستند این مواد دارای استحکام به ضربه پایین، چقرمگی پایین و عدم تغییر شکل پلاستیک می باشند که این نقطه ضعف سرامیکها محسوب شده و کاربرد این مواد را محدود می کند. به همین دلیل بحث بررسی نانو کامپوزیتها برای بهبود این خواص در سالهای اخیر مطرح شده است.

نانو کامپوزیت های سرامیکی یک زمینه سرامیکی تقویت شده به وسیله ذرات نانومتری هستند. فلسفه ساخت آنها در حقیقت ارائه راه حلی برای جبران نقطه ضعف عمده سرامیک ها یعنی تردی این مواد است. طبق نظریه گریفیث، استحکام شکست مواد ترد تنها با افزایش چقرمگی شکست و یا کاهش طول ترک بحرانی بهبود می یابد.

تعریفی که برای نانو کامپوزیت ها ارائه شده است بیان می کند که این دسته از مواد دارای بیش از یک فاز جامد هستند که حداقل یکی از این فازها دارای ابعاد نانومتری است. فاز جامد نانومتری می تواند کریستالی، شبه کریستالی و یا آمورف باشد. در حقیقت افزودن ذرات در ابعاد نانومتری سبب کنترل بهتر ریز ساختار و در نهایت رسیدن به خواص مطلوب می شود.

Niihara نانو کامپوزیت ها را بر اساس نحوه و چگونگی توزیع فاز تقویت کننده نانومتری در داخل زمینه ای

با ابعاد میکرومتر و یا نانومتر به چهار دسته نشان داده شده در شکل ۱ تقسیم بندی کرده است.



شکل ۱- تقسیم بندی انواع نانو کامپوزیت ها [۲۵].

به عنوان مثال Niihara توانسته است با ساخت نانو کامپوزیت $Al_2O_3-5\%volSiC$ استحکام بدنه آلومینا منولیتیک را از 350MPa به بیش از 1GPa و چقرمگی را از $3.25MPa.m^{1/2}$ به حدود $4.7MPa.m^{1/2}$ برساند [۲۳].

مهمترین ویژگی مواد اولیه نانومتری، میانگین اندازه ذرات خیلی ریز و خلوص بالاست. تنها در صورتی که فاز زمینه و تقویت کننده بسیار ریز دانه باشند امکان توزیع یکنواخت فاز نانومتری در بدنه نهایی به وجود می آید. خلوص بالای پودر اولیه نیز مانع از تشکیل فاز ثانویه در حین سینتر می شود.

در مورد مخلوط کردن پودرها برای ساخت نانو کامپوزیت ها می توان گفت پودرها را می توان به وسیله آسیاب تر در محیط آبی یا محلول های آلی به صورت مخلوط هموزن در آورد. مطالعات نشان داده است که استفاده از آب سبب تشکیل آگلومره های سخت در حین خشک کردن می شود. در صورتی که استفاده از محیط متانول سبب پایداری و دفلوکوله شدن ذرات می شود و از تشکیل آگلومره های سخت جلوگیری می کند. با این همه استفاده از آب هم کم هزینه و هم بی خطر است.

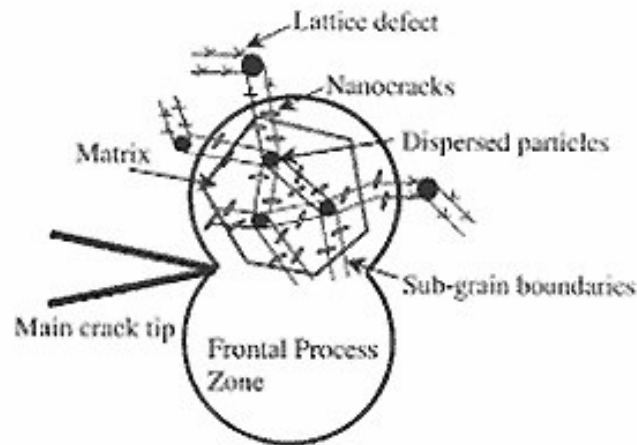
برای جلوگیری از تشکیل آگلومره ها به هنگام خشک کردن، پژوهشگران استفاده از مادون قرمز و نیز خشک کردن انجمادی را توصیه کرده اند، زیرا زمان خشک شدن سریع تر شده و امکان تشکیل آگلومره ها و جدایش در ذرات کمتر می شود.

برای شکل دادن بدنه نانو کامپوزیت از روش ریخته گری دوغابی، فیلتر پرس و قالبگیری تزریقی استفاده می شود. عواملی چون دانسیته خام، ترکیب پودرها و گاز خنثی بر سینتر بدنه ها تاثیر فراوانی دارد.

۴- مکانیزم موثر بر چقرمگی شکست نانو کامپوزیت ها

تحقیقات نشان می دهد که عدم انطباق ضرایب انبساط حرارتی مابین فاز زمینه و فاز تقویت کننده تنش موضعی شدیدی را در اطراف ذرات ایجاد می کند. این تنش موضعی سبب تشکیل مرزدانه های فرعی و نابجایی ها در اطراف ذرات در حین سرمایش بعد از سینتر می شود. ناحیه ای را که در آن مرزهای فرعی و نابجایی ها در اطراف ذرات ایجاد می شوند Frontal process zone می نامند. هنگامی که ترک اصلی به این ناحیه می رسد، میکروترک ها و نابجایی های غیر متحرک که نقش هسته میکروترک را بازی می کنند سبب شاخه ای شدن ترک اصلی و جذب انرژی نوک ترک شده و سبب بهبود چقرمگی نانو کامپوزیت می شوند [۲۴].

بر اساس رابطه Petch-Hall هر چه میانگین اندازه دانه ها کوچکتر باشد، طول بزرگترین ترک در زمینه کوچک خواهد بود و استحکام بدنه بالاتر خواهد رفت. در حالی که در نانو کامپوزیت ها، نانو ترکهای به وجود آمده از نابعایی ها در مقایسه با اندازه دانه ها خیلی کوچکتر است و به طور عمده بزرگترین حفره در نانو کامپوزیت ها، کنترل کننده استحکام است. بنابراین استحکام نانو کامپوزیت ها به دلیل عدم تشکیل ترکهای بزرگ در حین ساخت افزایش نشان می دهد.



شکل ۲- منطقه Frontal process در یک کامپوزیت [۲۶].

اگر چه مکانیزم هایی چون انشعاب ترک، انحراف ترک و نیز تنش پسماند ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی فاز تقویت کننده و فاز زمینه در افزایش چقرمگی مطرح هستند، در این بین مکانیزم های جذب کننده انرژی رشد ترک موثرتر بوده و به همین دلیل سعی شده است که با افزودن زیرکونیا، تاثیر تنش های ناشی از استحاله زیرکونیا بر چقرمگی و استحکام نانو کامپوزیت مورد بررسی قرار گیرد.

۵- نانوکامپوزیت های زمینه سرامیکی بر پایه هیدروکسی آپاتیت

یکی از محدودیت های استفاده از هیدروکسی آپاتیت به عنوان جایگزینی مناسب برای استخوان در بدن موجودات زنده، خواص مکانیکی پایین این ماده است. تهیه وساخت کامپوزیت های زمینه سرامیکی بر پایه هیدروکسی آپاتیت، یکی از روشهای حل این مشکل می باشد. نکته مهم در تهیه این کامپوزیت ها حفظ و کنترل خواص زیستی کامپوزیت به دست آمده است. در چند سال اخیر تعداد زیادی از تقویت کننده ها نظیر ذرات ثانویه، ویسکرها، الیاف بلند، پراکنده کردن ذرات فلزی در زمینه، استفاده از نانو تکنولوژی بر پایه تولید نانو کامپوزیت ها، استفاده از زیرکونیا تثبیت جزئی شده (PSZ) به عنوان ماده ای که باعث بهبود تافنس می شود، جهت بهبود خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفته اند. جدول ۲ به خواص مکانیکی به دست آمده چندین کامپوزیت زمینه سرامیکی بر پایه هیدروکسی آپاتیت اشاره دارد. بهترین نتیجه به دست آمده توسط Corbijn و Dewith گزارش شده است که مربوط به کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت با ۳۰-۲۰٪ فایبر فلزی آلیاژ Fe-Cr، دارای تافنسی در محدوده $K_{Ic} = 6-7.4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ و استحکامی در حدود $\sigma_f = 175-224 \text{ MPa}$ است [۲۵].

سوالی که مطرح می شود این است که آیا کامپوزیت های هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با فلزات دارای قابلیت زیست سازگاری مناسب نسبت به هیدروکسی آپاتیت خالص هستند یا خیر؟

یکی از مزایای تهیه کامپوزیت ها افزایش تافنس و استحکام نسبت به هیدروکسی آپاتیت خالص است. اگر چه باید توجه کرد که با ورود مواد خارجی به داخل زمینه هیدروکسی آپاتیت، امکان کاهش قابلیت زیست

سازگاری به شدت زیاد شده و از طرف دیگر نیز با ورود این مواد احتمال تجزیه هیدروکسی آپاتیت به تری کلسیم فسفات نیز افزایش می یابد. حضور تری کلسیم فسفات در کنار هیدروکسی آپاتیت باعث افزایش سرعت اضمحلال ساختار آپاتیته می شود و قابلیت رشد ترک نیز افزایش می یابد. همچنین تجزیه هیدروکسی آپاتیت بر مرحله سینتر کامپوزیتی تاثیر منفی دارد.

پیشتر از این گفته شد که بهترین و مناسب ترین تافنس به دست آمده مربوط به کامپوزیت های هیدروکسی آپاتیت تقویت شده با الیاف فلزی می باشد. ولی مشکلات فراوانی در راه استفاده از این کامپوزیت ها وجود دارد؛ مشکلاتی چون خوردگی، سایش یا واکنشهای زیان بار این مواد با بافت مورد اتصال. تقریباً همه کاشتنی های فلزی به وسیله بافت موجود کپسوله می شود که این امر از توزیع صحیح تنش ها در طول کاشتنی جلوگیری می کند و باعث سست شدن کاشتنی می شود. انتظار می رود که قابلیت زیست سازگاری کاشتنی کامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت/فلز نسبت به بیوسرامیک هیدروکسی آپاتیت خالص تا حدی کمتر باشد [۲۶ و ۲۷].

جدول ۲- خواص مکانیکی چند کامپوزیت بر پایه هیدروکسی آپاتیت [۲۵].

فاز تقویت کننده (برحسب درصد حجمی)	دانسپته نسبی %	استحکام خمشی MPa	تافنس MPa.m ^{1/2}	فازهای به دست آمده	فرآیند ساخت (دما برحسب سانتیگراد)
۶۰-۵٪ نوسکر SiC یا Si ₃ N ₄	۷۲/۵-۹۸	۱۸۰-۳۰۰	۲/۵-۳/۲	HAP β-TCP α-TCP	سینتر ۱۳۰۰-۱۲۵۰ HP در دمای ۱۰۰۰-۱۲۰۰
۳۰-۱۰٪ فایبرهای فلزی	۹۴-۱۰۰	۹۶-۲۲۴	۳/۷-۷/۴	HAP	HP در دمای ۱۰۰۰
۳۰-۵٪ ذرات آلومینا	۹۶-۹۹/۷	۹۰-۲۵۰	۱/۴-۲/۵	HAP β-TCP جزئی	HP در دمای ۱۰۰۰-۱۲۵۰
۱۵-۵٪ صفحات SiC	۷۶-۸۱	--	--	HAP β-TCP α-TCP	سینتر در دمای ۱۰۰۰-۱۲۰۰
۱۰٪ فایبرهای Al ₂ O ₃ یا ZrO ₂	۶۸-۸۲	--	--	HAP β-TCP	سینتر در دمای ۱۰۰۰-۱۱۵۰
۵۰-۱۰٪ (3Y)ZrO ₂	۹۳-۹۹/۵	۱۶۰-۳۱۰	۱-۳	HAP β-TCP α-TCP	HP در دمای ۱۰۵۰-۱۴۰۰ گاهی HIP

مزیت اصلی یک ماده سرامیکی به عنوان مواد کاشتنی، مقاومت سایشی و مقاومت به خوردگی خوب و داشتن حداقل واکنش بین بافت موجود و کاشتنی است. بنابراین تعداد زیادی از مواد سرامیکی نظیر ZrO₂, SiC, Al₂O₃ می توانند به عنوان یک عامل تقویت کننده در کامپوزیت های زمینه آپاتیته مورد استفاده قرار گیرند.

یکی دیگر از مشکلات کامپوزیت های ساخته شده بر پایه هیدروکسی آپاتیت، مشکل ساخت قطعات متراکم از این مواد است که با روشهای معمولی اعمال فشار ساخت قطعات متراکم امکان پذیر نبوده و معمولاً نیاز به استفاده از روشهای گرانی چون پرس گرم ۴ و یا پرس ایزواستاتیک گرم ۵ می باشد.

برای حل این مشکل همچنین می توان از افزودن مواد کمک سینتر استفاده کرد. این مواد می توانند شامل ترکیباتی نظیر فلوریدهای پتاسیم، سدیم، لیتیم، منیزیم، کلسیم و یا فسفات های پتاسیم، سدیم و لیتیم یا اکسید های سدیم، لیتیم، منیزیم، آلومینیم و یا سیلیسیم باشد. این ترکیبات با تشویق فرآیند سینتر در حضور فاز مایع یا با افزایش ضریب دیفوزیون در هیدروکسی آپاتیت باعث بهبود خواص تراکم یافتن قطعه ساخته

⁴ Hot pressing

⁵ Hot isostatic pressing

شده می شوند. باید توجه داشت که با افزودن این مواد کمک سینتر، حضور فازهای آلفا و یا بتا تری کلسیم فسفات افزایش نیابد، چون این دو فاز باعث پایین آمدن پایداری خاصیت زیست سازگاری و افزایش سرعت جذب سرامیک هیدروکسی آپاتیت می شوند. حضور ترکیب CaO نیز باعث عدم اتصال و چسبیدن مواد به دلیل ایجاد تنش ناشی از تبدیل شدن به $Ca(OH)_2$ و تغییر حجم می شود.

علی رغم بهبود استحکام و تافنس با ساخت کامپوزیت های سرامیک-هیدروکسی آپاتیت، به دلیل مشکلات ناشی از کاهش قابلیت زیست سازگاری و همچنین فرآیند های ساخت گران و پرهزینه و سایر مشکلاتی که در بالا به آن اشاره شد، رویکردهای جدیدی نظیر ساخت کامپوزیت های زمینه آپاتیتی با شیشه های بیواکتیو یا پلیمرها و یا استفاده از فرآیند پوشش دهی هیدروکسی آپاتیت مورد توجه قرار گرفته است [۲۵].

۶- نتیجه گیری

به طور خلاصه، کاربردهای هیدروکسی آپاتیت به عنوان بیو سرامیک در حال حاضر مربوط به بازسازی و ترمیم فک، معالجه ضایعات دندانی و استفاده در جراحی های پلاستیک و ارتوپدی می باشد. به جز کاربرد در پزشکی و دندان پزشکی به عنوان ماده جایگزین بافت سخت، هیدروکسی آپاتیت موارد استفاده دیگری نیز دارد. مواد نانو کامپوزیت کاشتنی خنثی از خواص مکانیکی کافی و قابل توجه ای برای استفاده به عنوان یک ایمپلنت برخوردارند. برای بهبود قابلیت زیست سازگاری نیز از کامپوزیت هایی بر پایه کلسیم فسفات ها نظیر هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات استفاده می شود تا پیوند و اتصال با استخوان ها سریع تر برقرار شود. هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات به عنوان یک عامل جوانه زا برای رشد استخوان ها عمل کرده و وجود یونهای Ca و P برای سرعت بخشیدن به رشد و تغییر فرم رشد استخوان لازم است.

مراجع

- Hulbert, S. F., Klawitter, J. J., and Leonard, R. B., *Ceramics in Severe Environments*. New York (1971).
- White, A., Handler, P., and Smith, E., *Principles of Biochemistry*. 3rd Edt., McGraw Hill, New York (1964).
- Kokubo, T., Kim, H. M., Kawashita, M., "Novel Bioactive Materials with Different Mechanical Properties," *Biomaterials* [24] 2161-2175 (2003).
- Lavemia, C., and Schoenung, J. M., "Calcium Phosphate Ceramics as Bone Substitutes," *Ceram. Bull.*, 70 [1] 95-100 (1991).
- De Wijs, F. L. J. A., De Lange, G. L., De Putter, C., Van Den Wijngaard, J. A., J and De Groot, K., "Hydroxylapatite Blocks for Correction of Resorption Defects in the Frontal Area of the Partly Edentulous Maxilla," pp.235-24 in Vincenzini, p. (ed.), *Ceramics in Clinical Applications*. Elsevier, Amsterdam (1987).
- Klein, C. P. A. T., Driessen, A. A., De Groot, K., and Van Den Hooff, A., "Biodegradation Behavior of Various Calcium Phosphate Materials in Bone Tissue," *J: Biomed. Mater. Res.*, 17, 769-784 (1983).
- Ramselaar, M. M. A., Driessens, F. C. M., Kalk, W., De Wijn, J. R., and Van Mullen, P. J., "Biodegradation of Four Calcium Phosphate Ceramics; In Vivo Rates and Tissue interactions," *J Mater. Sci. Mater. Med.*, 2, 63-70 (1991).
- Driessens, F. C. M., Ramselaar, M. M. A., Schaecken, H. G., Stols, A. L. H., Van Mullen, P. J., and De Wijn, J. R., "Chemical Reactions of Calcium Phosphate Implants After Implantation In Vivo," *J Mater. Sci. Mater. Med.*, 3, 413-417 (1992).
- Hench, L. L., "Bioceramics :From Concept to Clinic" *J. Am. Ceram. Soc.* ,74[7] 1487-510 (1991).
- Montel, G., Bonel, G., Heughebaert, J. C., Trombe, J. C., and Rey, C., "New Concepts in the Composition, Crystallization and Growth of the Mineral Component of Calcified Tissues," *J. Cryst. Growth*, 53, 74-99 (1981)
- Young, R. A., "Biological Apatite vs Hydroxyapatite at the Atomic Level," *Clin.*

- Ortho. Rel. Res., 113, 249-262 (1975).
12. De Groot, K., *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*, Vol.1. CRC Press, Boca Raton, P.199 (1981).
 13. Nancollas, G. H., "The Mechanism of Biological Mineralization," *J. Crystal Growth*, 42, 185-193 (1977).
 14. Cao, W., and Hench, L. L., "Bioactive Materials" *Ceram. Inter.*, 22, 493-507 (1996).
 15. Hench, L. L., Splinter, R. J., and Allen, W. C., and Greenlee, T. K., "Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials," *J. Biomed. Mater. Res.*, 2, 117-141 (1972).
 16. Xingdong, Z., Pin, Z., Jianguo, Z., Weiqun, C., and Choung, W., "A Study of Hydroxyapatite Ceramics and its Osteogenesis," pp.408-416 in Ravaglioli, A., and Krajewsky, A. (eds.), *Bioceramics and the Human body*. Elsevier Applied Science, London and New York (1992).
 17. Katz, J. L., and Harper, R. A., "Calcium Phosphates and Apatites," *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Vol.1. Oxford. (1986).
 18. Jarcho, M., "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics," *Clin. Orthop. Relat. Res.*, 157, 259-278 (1981).
 19. Jarcho, M., Bolen, C. H., Thomas, M. B., Bobick, J., Kay, J.F., and Doremus, T. H., "Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form," *J. Mater. Sci*, 11, 2027-2035 (1976).
 20. Kato, K., Aoki, H., Tabata, T., and Ogiso, M., "Biocompatibility of Apatite Ceramics in Mandibles," *Biomater. Med. Devices Artif. Organs*, 7, 291-297 (1979).
 21. De With, G., Van Dijk, H. J. A., Hattu, N., and Prijs, K., "Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Dense Polycrystalline" *J. Mater. Sci.*, 16, 1592-1598 (1981).
۲۲. مهران صولتی هسجین، "تاثیر روش سنتز پودر بر ریز ساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت" رساله درجه دکتری با راهنمایی و مشاوره دکتر فتح ... مضطرزاده، دکتر سید جلال حجازی و دکتر مرتضی سهرابی، پژوهشگاه مواد وانرژی، کرج، ۱۳۷۶.
23. Niihara, K., Jeorg, Y. K., *J. Nanostructured Materials*, No 9., 193-196. (1997).
 24. Awaji, H., Choi, S.M., Yagi, E., *J. Mechanics of Materials*, No 34., 411-422 (2002).
 25. Wojciech, S., Masahiro, Y., "Processing and Properties of Hydroxyapatite-based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implant," *J. Mater.Res.Vol.13, No1.* (1998).
۲۶. نرجس باقری سبزواری، "بررسی امکان تهیه بیو کامپوزیت های هیدروکسی آپاتیت و شیشه فسفات کلسیم" رساله درجه کارشناسی ارشد با راهنمایی و مشاوره دکتر علی اصغر بهنام، دکتر بابک رئیسی دهکردی، دکتر فتح ... مضطرزاده، پژوهشگاه مواد وانرژی، کرج، تابستان ۱۳۸۳.
۲۷. محمد اصفهانیان، "لایه نشانی الکتروفورتیکی هیدروکسی آپاتیت بر روی ایمپلانت های فلزی" رساله درجه کارشناسی ارشد با راهنمایی و مشاوره دکتر فتح ... مضطرزاده، دکتر بابک رئیسی دهکردی، دکتر مهران صولتی هسجین، پژوهشگاه مواد وانرژی، کرج، اسفند ۱۳۷۹.

