

مقاله پژوهشی

سنتر نانوپودر شیشه زیست فعال 45S5 با استفاده از روش سل-ژل و شکل دهی با استفاده از زینتر جرقه‌ای پلاسما

صاحبعلی منافی*

دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۶/۰۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۸/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۸/۲۷

چکیده

در تحقیق حاضر، سنتر نانوپودر شیشه زیست فعال 45S5 از طریق روش سل-ژل و در محیط اسیدی انجام می‌شود. از تترا اتیل ارتوسیلیکات (Tetraethylorthosilicate: TEOS) به عنوان مواد اولیه تامین سیلیس و از (Three Ethyl Phosphate) TEP به عنوان تامین ترکیبات فسفات پودر استفاده شد. سنتر بدون آب و با استفاده از حلال الکل خالص ۹۹/۹۹٪ انجام شد. پس از تهیه نانوپودر از ژل و خشک کردن آن، فرآیند عملیات حرارتی در دمای ۵۰۰، ۵۵۰ و ۶۰۰ °C به مدت ۲ h بر روی پودر انجام گرفت. بدین ترتیب پودر شیشه زیست فعال برای مرحله SPS آماده شد. در تحقیق حاضر به دلیل محدودیت‌های تکنولوژیک (عدم امکان دسترسی به فشارهای بالا در دستگاه SPS مورد استفاده) در مرحله شکل دهی با استفاده از دستگاه SPS، نیروی حداکثر ۲۰ تن انتخاب شد. از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و آزمون FT-IR برای بررسی ویژگی‌های ساختاری 45S5 ساخته شده، استفاده شده است. نتایج حاصل از انجام تحقیق نشان می‌دهد که انجام عملیات حرارتی در دمای حداکثر ۵۵۰ °C با هدف افزایش حفظ ساختار آمورف محصول ایده‌آل‌ترین دما برای انجام عملیات حرارتی است. همچنین استفاده از قالب‌های مناسب در فرآیند SPS با قابلیت تحمل فشار تا ۳۰۰ MPa از الزامات انجام فرآیند می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: شیشه زیست فعال، 45S5، زینتر جرقه‌ای پلاسما (SPS)، SBF.

۱- مقدمه

دیگر از عوامل بیرونی و ژنتیکی، انسان را بر آن داشته که طی قرن اخیر، تحقیقات و مطالعات علمی خود را در زمینه استخوان و ایمپلنت‌های استخوانی افزایش دهد. در این راستا بودجه‌های تحقیقاتی به صورت سالانه از جانب دولت‌ها در اختیار مراکز تحقیقاتی قرار گرفته است. از طرف دیگر عمر متوسط بشر به دلیل توسعه علوم و فنون پزشکی و تحقیقات

افزایش روزافزون مشکلات استخوانی طی قرن گذشته ناشی از جنگ‌های جهانی و سایر درگیری‌های نظامی، بیماری‌های مربوط به استخوان، افزایش جمعیت و حمل و نقل زمینی و در پی آن تصادفات جاده‌ای، آسیب‌های ورزشی و تعدادی

* **عهده‌دار مکاتبات:** صاحبعلی منافی

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

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: a_manafi@iau-shahrood.ac.ir

در زمینه داروهای بیماری‌های صعب‌العلاج، افزایش یافته و در نتیجه در سنین بالا، به دلیل فرسایش بافت استخوانی و مفصلی ناراحتی‌هایی برای انسان ایجاد می‌شود که ضرورت توسعه علم و فن‌آوری در این زمینه را افزایش می‌دهد. در این راستا تحقیقاتی در زمینه ایمپلنت‌های فلزی، فلزی با روکش سرامیک، سرامیکی و فلزی با روکش سرامیک‌های زیست‌فعال، در کشورهای توسعه یافته انجام می‌شود. اما یکی از مهمترین زمینه‌های تحقیقاتی در این خصوص، سرامیک‌های زیست‌فعال می‌باشند که به دلیل مزایای نسبی این گروه از سرامیک‌ها در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات زیادی در این خصوص صورت گرفته و می‌گیرد. از جمله مزایای سرامیک‌های زیست‌فعال درمانی می‌توان به مواد اولیه موجود در بسیاری از معادن کشورهای مختلف، احتیاج به انرژی کمتر (نسبت به ایمپلنت‌های فلزی) برای تکمیل پروسه تولید، سهولت پروسه درمان به دلیل دائمی بودن قطعه کاشته شده در بافت زنده بدن و وضعیت ترمیم مورد قبول بافت بعد از فرآیند جراحی ترمیمی، اشاره نمود [۶-۱].

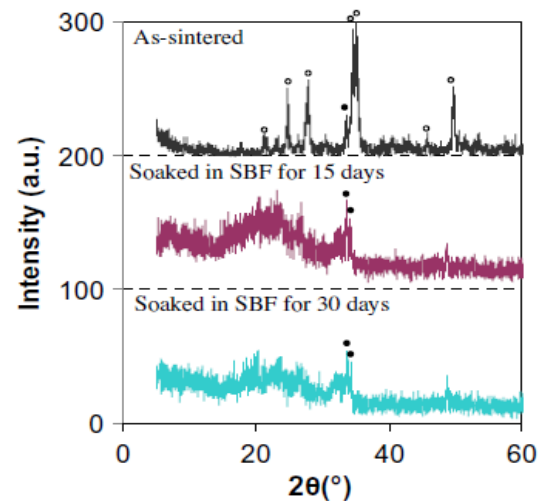
شیشه‌های زیست‌فعال از جمله سرامیک‌های زیست‌فعال هستند که شروع تحقیقات در خصوص آن‌ها از سال ۱۹۶۹ در دانشگاه فلوریدای آمریکا و با اختراع شیشه 45S5 از طریق روش ذوب آغاز شد. این شیشه یک شیشه چهارتایی با پایه SiO_2 و حضور Na_2O می‌باشد. اما شیشه‌هایی مشابه نیز وجود دارند که فاقد سدیم در ترکیب مواد اولیه آن بوده و خواص زیست‌فعال از خود نشان می‌دهند. اما تحقیقات حاکی از آن هستند که وجود سدیم در این نوع شیشه می‌تواند باعث افزایش استحکام و تخلخل و در نتیجه زیست‌فعال گردد. تاکنون روش ذوب برای تولید این گروه از سرامیک‌ها توانسته به عنوان یک روش اقتصادی برای تولید انبوه مورد توجه قرار گیرد. اما با توجه به محدودیت‌های تکنولوژیک روش ذوب (از نظر نوع تجهیزات) و همچنین احتیاج به انرژی

بالاتر، محققان به دنبال روش‌های جایگزین هستند [۹-۶]. قابلیت ایجاد پیوند یک سرامیک زیست‌فعال با بافت استخوان میزبان، وابسته به تشکیل لایه کربنات هیدروکسی آپاتیت (HAp) روی سطح سرامیک می‌باشد. اگرچه این سرامیک در داخل بدن یا در (Simulated Body Fluid) SBF قرار گرفته باشد. برای اندازه‌گیری قابلیت زیست‌فعالی شیشه زیست‌فعال، بر اساس رویه استاندارد ارائه شده توسط کوکوبو و همکارانش [۱۰]. اقدام شد. نمونه‌ها برای مدت‌های ۷، ۱۵ و ۳۰ روز در محلول SBF قرار گرفتند. محلول‌های استاندارد SBF هفته‌ای دو بار تعویض شدند. زیرا در مدت غوطه‌وری نمونه‌ها در SBF، ترکیب شیمیایی نمونه‌ها تغییر کرده و باعث تغییر غلظت کاتیون‌ها در محلول می‌گردد. بعد از خروج نمونه‌ها از محلول شیشه‌سازی شده بدن، با انجام تست XRD، پیک‌های مربوط به HAp مشاهده شد [۱۱، ۱۲].

در شکل ۱، نمودارهای آنالیز اشعه ایکس (XRD) یک نمونه از چهار نمونه پودر زینتر شده (با محلول ۰/۱ مول HNO_3) قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول SBF مشخص شده است. طیف‌های XRD به جای اینکه صرفاً از لایه سطحی پودر گرفته شده باشد، از کل حجم هر ذره پودر گرفته شده است. نتیجتاً این طیف‌ها می‌توانند ساختار کل هر ذره را نشان دهند. پیک‌های ناشی از فاز $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ با افزایش زمان قرار گرفتن در محلول SBF، کوتاه شده به طوری که در نهایت بعد از ۱۵ روز این پیک‌ها محو می‌شوند که نشان دهنده آمورف بودن ساختار می‌باشد. آنالیز عنصری انجام شده بعد از دو هفته نگهداری در SBF نشان می‌دهد که ترکیب پودر آمورف، مشابه هیدروکسی آپاتیت استخوان می‌باشد. تشکیل فاز آمورف آپاتیت در داخل ذرات، مشخص می‌کند که در کنار قابلیت پیوند خوب شیمیایی با استخوان، قابلیت دگرگونی زیستی نیز وجود دارد. به طوریکه HAp و کلسیم فسفات آمورف این ویژگی‌ها را دارا می‌باشند [۱۳].

اندازه گیری شده است. یکی از مشکلات اصلی در زینترینگ شیشه زیست فعال 45S5، کریستالیزاسیون سریع آن در دمای بالای تبدیل به شیشه می باشد که در نتیجه به دلیل پدیده ویسکوزفلو، از تراکم کامل آن جلوگیری می شود. عموماً زینتر بدون فشار در دمای زیر 600°C ، خواص مکانیکی محدودی در اختیار می گذارد که باعث ایجاد محدودیت کاربردی در نمونه ها می گردد [۲۰-۱۳]. تحقیقات نشان داده که در زینتر پودر شیشه زیست فعال در شرایط بدون فشار، کریستالیزاسیون سریع در دمای بین 580°C تا 650°C اتفاق می افتد که این پدیده باعث ایجاد یک جامد کریستالی در دمای پایین شده و مانع از تراکم بدنه می گردد. در نتیجه در زینترینگ معمولی، امکان دستیابی به نمونه های آمورف با تراکم کامل وجود ندارد. زیرا دمای کریستالیزاسیون، بسیار پایین تر از دمای زینترینگ کامل که 1000°C می باشد است. گزارش شده که در فشار 0.5 MPa در دمای پایین (610°C) رفتار افزایش دانسیته شیشه زیست فعال، مشاهده می شود. با این حال فشار مکانیکی پایین به همراه دمای استفاده شده، برای اجتناب از کریستالیزاسیون ناخواسته شیشه زیست فعال کافی نیست. بر اساس یک تحقیق، مقدار کمی کریستالیزاسیون برای زیست فعالی نمونه های متراکم شده شیشه زیست فعال لازم است [۲۲-۱۴].

یکی از جنبه های دیگر مورد مطالعه شیشه زیست فعال، تشکیل HCA (هیدروکسی کربنات آپاتیت) زیست فعال در فصل مشترک با استخوان بدن است. مطالعات مشخص کرده است که واکنش های اتفاق افتاده در فصل مشترک بین مواد مصنوعی و بافت زنده، ۱۲ مرحله است [۲۳]. از این تعداد، ۵ واکنش خیلی سریع در فاز مواد مصنوعی اتفاق می افتد. هر قدر میزان فاز آمورف شیشه زیست فعال بیشتر باشد سرعت تشکیل فاز هیدروکسی کربنات آپاتیت بیشتر خواهد بود. روش تست FTIR یک روش مناسب برای تشخیص فاز HCA تشکیل شده در اثر تست SBF می باشد. همانگونه که در نمودارهای شکل ۲ مشاهده می شود، سطح نمونه های زینتر شده با SPS و روش های قدیمی، پس از قرار گرفتن در



شکل ۱: اثبات زیست فعالی شیشه پس از قرار گرفتن در SBF [۱۳].

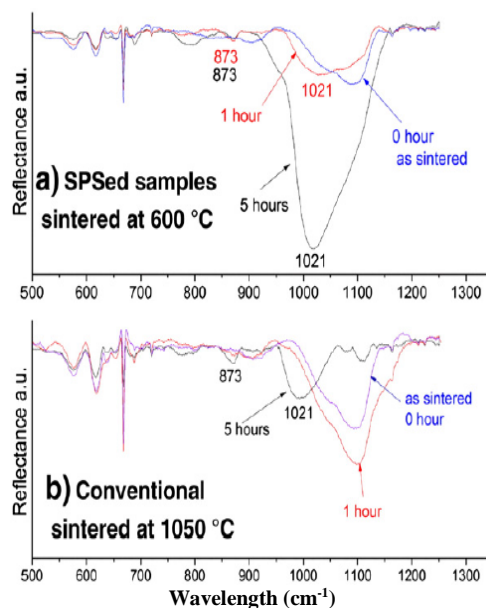
در تحقیقی دیگر شیشه 45S5 با استفاده از روش زینتر پلاسما جرقه ای در دمای پایین و فشار بالا تحت عملیات شکل دهی قرار گرفته است. به کارگیری روش SPS در فشاری بین 70 تا 300 MPa ، امکان رسیدن به نمونه های شیشه زیست فعال 45S5 با دانسیته بالا در دمای 500 الی 550°C را، فراهم می کند. با افزایش دمای زینتر تا 600°C ، فاز $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ به جای فاز $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (که در دماهای بالاتر متبلور می شود) تشکیل می گردد. انجام تست SBF نمونه ها مشخص می نماید، فرآیند SPS در دمای 600°C در مقایسه با زینتر معمولی در دمای 1050°C ، تشکیل هیدروکسی آپاتیت را تسریع می نماید. توسعه استفاده از شیشه زیست فعال در مهندسی بافت، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این مواد می توانند در مدت زمان کوتاهی با بافت استخوانی اطراف خود پیوند برقرار کنند. شیشه زیست فعال این قابلیت را دارد که با مایعات فیزیولوژیک بدن واکنش داده و با تشکیل یک لایه هیدروکسی آپاتیت، پیوندهای محکمی با استخوان و بافت زنده بدن تشکیل می دهد. تحقیقات نشان می دهد که شیشه زیست فعال 45S5 آمورف حاصل از ذوب نسبت به شیشه کریستالیزه شده، زیست فعالی بیشتری دارد. بطور مثال بر اساس تحقیقات زمان تشکیل HA برای شیشه 45S5 کریستالیزه شده، ۲۰ ساعت و برای همین شیشه ولی با ساختار آمورف، ۸ ساعت

HCA می‌دهد. فرآیند تولید HCA بعد از حدود یک ساعت آغاز می‌شود. اما با افزایش زمان نگهداری در SBF تا ۵ ساعت، شدت باند PO_4^{3-} در 1200 cm^{-1} افزایش می‌یابد که نشان دهنده افزایش تشکیل گروه فسفات با گذشت زمان است. می‌توان نتیجه‌گیری کرد روش توسعه یافته SPS و زینتر شیشه زیست فعال در 600°C می‌تواند باعث تشکیل فاز $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_6$ گردد که در مقایسه با تشکیل فاز کریستالی $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ناشی از روش‌های قدیمی زینتر و یا زینتر SPS در دمای زیر 600°C ، حضور این فاز در ابعاد نانو می‌تواند به سرعت تشکیل هیدروکسی آپاتیت روی سطح شیشه زیست فعال کمک نماید. با بکارگیری روش SPS این امکان وجود دارد که شیشه زیست فعال کاملاً آمورف و با دانسیته کامل در دمای زینترینگ بین 500°C تا 600°C تولید کرد. این دمای پایین زینترینگ به جهت اجتناب از گرادیان حرارتی بالا، باعث افزایش تافنس شکست شیشه زیست فعال می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که شیشه زیست فعال SPS شده در دمای 600°C با کریستال‌های بسیار ریز، در مقایسه با شیشه زیست فعال SPS شده در دمای زیر 550°C و یا شیشه زینتر شده به روش‌های قدیمی در 1050°C با درصد کریستال بالا، خواص زیست فعالی بسیار بهتری از خود نشان می‌دهد. این نوع شیشه (SPS در دمای 600°C) سطح بسیار فعالی برای تشکیل HCA دارد. به طوریکه بعد از یک ساعت قرار گرفتن در SBF این لایه تشکیل می‌شود. اولین ماده زیست فعال، شیشه 45S5 می‌باشد. در شیشه‌هایی با ترکیب سه تایی SiO_2 ، CaO و Na_2O که حاوی در حدود ۶٪ وزنی P_2O_5 هستند می‌توان ترکیباتی با زیست‌فعالی بالا تولید کرد که شیشه 45S5 بیشترین زیست‌فعالی را دارد [۲۵-۲۳، ۱۴].

این نوع از شیشه‌ها دو کارایی اصلی دارند:

- قابلیت شکل‌دهی فاز هیدروکسی آپاتیت در مایع بدن.
- آزادسازی درصد خاصی از کاتیون‌های قابل حل Ca و Si بعد از واکنش در مایع فیزیولوژیک بدن که در نهایت می‌تواند باعث بهبود تنظیم گروه هفت ژن‌ها (ژنی که خواص استخوان‌سازی را تحریک می‌کند) گردد. این یون‌ها

محلول SBF از نظر شیمیایی و ساختاری دچار تغییر می‌شود. نمونه‌های دو روش زینتر، قبل و بعد از قرار گرفتن در محلول توسط روش ATR-FTIR مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌های زینتر شده قبل از SBF در فاصله $800-1100 \text{ cm}^{-1}$ موج‌های قوی نشان می‌دهد. این باندها نشان دهنده ارتعاشات حاصل از پیوند Si-O- می‌باشد [۱۴].



شکل ۲: مقایسه سطوح نمونه‌های SPS شده و تولید سنتی قبل و بعد از قرار گرفتن در SBF [۱۴].

بعد از قرار گرفتن نمونه در محلول SBF، پیک‌ها در فاصله $1020-1039 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده شدند که نشان دهنده ارتعاش کششی ناشی از پیوندهای PO_4^{3-} می‌باشند. همچنین ظهور پیک در فاصله 873 cm^{-1} نشان دهنده گروه‌های کربنات است که معنی آن تشکیل کربنات آپاتیت است. شدت باند مشاهده شده در 873 cm^{-1} مربوط به نمونه‌های SPS شده ضعیف‌تر از نمونه‌های زینتر شده در دمای 1050°C می‌باشد. این به معنی تمایل بیشتر به تشکیل گروه‌های PO_4^{3-} در نمونه‌ای SPS در مقایسه با روش‌های قدیمی می‌باشد. حضور گروه‌های CO_3^{2-} و PO_4^{3-} وجود کربنات هیدروکسی آپاتیت را تایید می‌نماید. نمونه‌های زینتر شده در 600°C با استفاده از روش SPS بعد از قرار گرفتن در SBF سریع‌تر تشکیل

زیست فعالی بالا و ساختار کاملاً آمورف و بدون ناخالصی های وارد سیستم شده در روش ذوب می باشد. لذا در تحقیق حاضر با استفاده از تجربیات محققان دیگر، سعی شده است با استفاده از فرآیند سل-ژل، نسبت به سنتر پودر اقدام نموده و در ادامه با استفاده از زینتر جرقه ای پلاسما بتوان به پودر شکل داد.

۲- فعالیت های تجربی

در این پژوهش، برای تهیه پودر شیشه زیست فعال چهار تایی حاوی $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ که برای اولین بار توسط لری هنج و به نام دانشگاه فلوریدا در سال ۱۹۶۹ ثبت شده است، ابتدا می بایست مواد اولیه انتخاب گردد. اسیدهایی که می توان برای انجام فرآیند سل-ژل استفاده کرد شامل HCl ، HNO_3 ، HF ، H_2SO_4 می باشد. این اسیدها در صورتیکه قرار باشد فرآیند در محیط اسیدی انجام شوند، مورد استفاده قرار می گیرند. در فرآیند سل-ژل از کاتالیزها برای تکمیل و سرعت بخشیدن به واکنش های هیدرولیز استفاده می شود این امکان وجود دارد که فرآیند سل-ژل در محیط بازی با pH بالای ۷ نیز صورت پذیرد. در این صورت می توان از NH_4OH به عنوان کاتالیزور استفاده کرد. اسیدهای مختلف قابلیت های مختلفی برای انحلال آنیون های فلزی دارند. لذا برای هر فرآیند سل-ژل، بسته به نوع فرآیند مواد اولیه مورد استفاده و کاربرد محصول نهایی، می توان از اسیدهای مختلف استفاده نمود. بطور مثال در صورتیکه محصول نهایی کاربرد زیستی داشته باشد، یعنی قرار باشد به عنوان ایمپلنت در داخل بافت بدن استفاده گردد و یا اینکه در تماس مستقیم با بافت زنده باشد، بر اساس استانداردهای سازمان بهداشت جهانی (WHO)، نمی بایست حاوی عناصری از قبیل نیتروژن و یا کلر باشد. لذا می بایست در انتخاب نوع اسید، دقت مربوطه مدنظر قرار گیرد. ترکیب مواد اولیه مورد استفاده به شرح جدول ۱ می باشد:

می تواند فرآیند خون سازی را که یک فرآیند حیاتی برای رشد استخوانی می باشد، تشویق نماید [۱۴].

تولید این نوع شیشه با استفاده از روش سل-ژل باعث افزایش سرعت هیدرولیز و افزایش زیست فعالی در مقایسه با روش قدیمی ذوب می گردد. حضور ترکیباتی مانند Na_2O در شبکه شیشه، عمدتاً باعث شتاب گرفتن مراحل اولیه تشکیل هیدروکسی آپاتیت می گردد. با وجود جایگزینی Na_2O با اکسیدهایی از قبیل K_2O و ZnO برای رسیدن به برخی خواص خاص، اما 45S5 همچنان به عنوان زیست فعال ترین نوع شیشه محسوب می شود. نترات های سدیم، کلسیم و اسید نیتریک به صورت سنتی به عنوان مواد اولیه برای تامین سدیم و کلسیم در شیشه 45S5 استفاده می شوند. علت آن حلالیت بالا، اشتراک ناپذیری خوب، هزینه پایین و راحتی تجزیه حرارتی است. برای از بین بردن نترات های هیدرولیز شده لازم است عملیات حرارتی بالای 600°C انجام شود. گزارش شده این ترکیبات برای سلول های زنده مضر هستند. از طرف دیگر دماهای بالای 600°C می تواند در شیشه 45S5 فاز کریستالی تشکیل دهد که منجر به کاهش زیست فعالی شیشه می شود. همچنین دماهای بالای عملیات حرارتی می تواند باعث کاهش گروه های هیدروکسیل در سطح شیشه گردد. در این تحقیق نشان داده شده که اسید لاکتیک با سیستم سل-ژل ارگانیک همخوانی داشته و باعث تولید یک سل شفاف، هموزن و پایدار می شود [۲۴-۲۶].

یکی از این روش ها، روش سل-ژل می باشد که یک روش بر پایه واکنش های شیمیایی است. در این روش مراحل اولیه تولید پودر شیشه زیست فعال در دمای محیط و بدون احتیاج به دمای بالا انجام می شود. با توجه به اینکه واکنش ها در ابعاد مولکولی اتفاق می افتد، ذرات پودر در ابعاد میکرو و بعضاً نانو تولید می شوند که به دلیل افزایش سطح ویژه، زیست فعالی نیز افزایش می یابد. از جمله مزایای این روش نسبت به روش ذوبی، بدست آوردن پودر هموزن با خواص

بخورد. در این مدت محلول TEOS و TEP به آرامی اضافه می شود تا فرآیند هیدرولیز TEOS به آرامی صورت پذیرد. در مرحله بعد محلول سدیم و کلسیم در اسید را به آرامی به محلول TEOS اضافه می شود. در صورتیکه احتمالاً رنگ محلول کدر و دودی شد، صبر می کنیم تا شفافیت محلول برگردد و مجدداً محلول کاتیون های فلزی را اضافه می کنیم. این فرآیند می بایست به گونه ای انجام شود که شفافیت محلول همواره حفظ شده تا مانع از تشکیل رسوب گردد. مخلوط بدست آمده می تواند تا یک ساعت به هم بخورد. برای اطمینان از افزایش هموژنیتی، می توان فرآیند هم زدن نهایی را در دمای 60°C انجام داد. همچنین می توان این فرآیند را در دمای بالاتر نیز انجام داد. مشروط بر اینکه برای حفظ غلظت و pH محلول، از مبدل حرارتی استفاده کرد. در کل مراحل، باید سعی شود pH محلول بین یک و دو حفظ شود. در غیر این صورت احتمال رسوب کردن فاز غیرشیشه ای و اختلال در روند ژلاسیون وجود خواهد داشت. کم و زیاد شدن pH تاثیر مستقیم در زمان ژلاسیون دارد. برای تهیه ۵ گرم شیشه، در صورتیکه از ۲۵ سی سی اسید استفاده شود، فرآیند ژلاسیون از حدود ۱۵ دقیقه بعد از هم زدن محلول شروع می شود. اگر برای همین ترکیب از ۳۰ سی سی اسید استفاده شود، زمان شروع ژلاسیون طولانی تر می شود. در نتیجه پیش بینی می شود که با کاهش مقدار اسید به مقادیر کمتر از ۲۵ سی سی، می بایست فرآیند ژلاسیون کوتاهتر شود. اما مطابق با آزمایشات انجام شده، این اتفاق نمی افتد و اضافه کردن ۱۸ سی سی اسید در جریان فرآیند، باعث طولانی شدن فرآیند ژلاسیون می گردد. در نتیجه میزان pH باید یک مقدار اپتیمم داشته باشد. مطابق با بسیاری از تحقیقات انجام شده، این مقدار بین یک و دو اعلام شده که بر اساس مشاهدات در جریان آزمایشات نیز این نتیجه حاصل شد. بعد از تشکیل یک ژل شفاف دودی رنگ، چند نمونه برای زمان های یک هفته و دو هفته نگهداری و سپس خشک شد. یک نمونه هم بلافاصله بعد از تشکیل ژل در 150°C خشک شد.

جدول ۱: ترکیب مواد مورد استفاده.

Material Name	Formula
TEOS; Merck	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$
TEP; Merck	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$
Calcium Lactae	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$
Sodium Methylate	CH_3ONa
Citric Acid. Cas No.77-92-9	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Absolute Ethanol; Merck 99.99%	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

اضافه کردن Na_2O در تولید سرامیک های زیست فعال، امکان افزایش استحکام قطعه سرامیکی در کنار زیست فعالی را فراهم می آورد [۱۳]. در شیشه های زیست فعال فاقد Na_2O فاز کریستالی، زیست خنثی می باشد و این به معنی افزایش استحکام مکانیکی به قیمت از بین رفتن زیست فعالی است. در مقابل شیشه 45S5 استحکام مکانیکی خوب را با زیست فعالی همزمان دارد [۱۳]. همانطور که اشاره شد اسید سیتریک، اسید مناسبی برای این فرآیند نبود. لذا با تغییر به اسید نیتریک که در بسیاری از فرآیندهای سل-ژل مورد استفاده قرار می گیرد، فرآیند سنتز آغاز شد. در ابتدا مقادیر اندازه گیری شده از مواد جامد (کاتیون های فلزی) شامل سدیم و کلسیم به آرامی به اسید اضافه می شوند. در حالتی که میزان اسید مورد نظر در داخل یک بشر بر روی همزن مغناطیسی در حال هم خوردن می باشد. اضافه کردن پودر سدیم و کلسیم می بایست بطور جداگانه صورت پذیرد. پودرها باید با سرعتی به اسید اضافه گردند که شفافیت اسید تغییر چندانی نداشته باشد. زیرا در صورت اضافه شدن مقادیر پودر زیاد، احتمال دارد ذرات پودر نتوانند به خوبی تر شوند و آگلومره اتفاق بیفتد. بعد اضافه شدن سدیم و کلسیم، محلول مورد نظر می بایست تا ۲۰ دقیقه در دمای 60°C بر روی همزن قرار داشته باشد تا کاتیون های فلزی به خوبی جدا شده و برای انجام مراحل بعدی آماده باشند. در یک بشر دیگر الکل (در صورت اضافه نمودن آب، می بایست pH محلول به هنگام اضافه نمودن کاتیون های فلزی دقیقاً تحت کنترل باشد تا از تشکیل رسوب جلوگیری شود) را بر روی همزن قرار می دهیم تا آن هم به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 60°C به هم

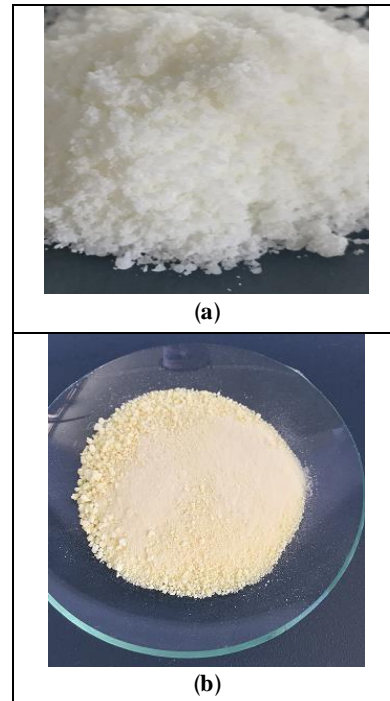
بعدی، می توان ذرات پودر را در هاون آسیاب نمود. این امکان وجود دارد که از BallMill برای آسیابکاری استفاده نمود. نرخ پایین گرم کردن و رطوبت بالا باعث تسهیل در اکسیداسیون و خروج محصولات جانبی فرآیند شد. خشک کردن و پایدارسازی در اتمسفرهای حاوی رطوبت بالا به تولید محصول هموزن کمک می کند [۱۹].

بعد از تهیه پودر نوبت به فرآیندهای تست می رسد. برای شفاف شدن پروسه عملیات حرارتی (Stabilization) و اینکه در چه دمایی احتمال تشکیل فاز داریم و کاهش جرم تا چه دمایی اتفاق می افتد، می بایست تست DTA-TG بر روی نمونه پودر خشک شده انجام شود. جهت بررسی تغییرات فازی و همچنین بررسی آنالیز فازی از دستگاه پراش اشعه X، ولتاژ ۳۰ kW و جریان اعمالی ۳۰ mA با پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ با طول موج 1.54 \AA استفاده شد. تغییرات ساختاری نانوذرات تهیه شده، در محدوده $4000-5000 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از آنالیز FT-IR و پودر KBr به عنوان استاندارد، بررسی شد. در نهایت قابلیت زیست فعالی نمونه ها درون محلول SBF در بازه زمانی مختلف مورد آزمایش قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

با توجه به منابع مطالعاتی، در تمام تست های DTA دمایی تشکیل فاز (تبلور سرامیک) و تبدیل به شیشه-سرامیک، دمایی بالای 615°C تا 620°C می باشد. لذا تست DTA برای نمونه پودر خشک شده برای دمایی حداکثر 650°C انجام شد. همچنین دما با نرخ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ افزایش یافت. نمودار شکل های ۴ و ۵ نمایش تست DTA-STA انجام شده بر روی پودر است. در نمودار DTA اولین پیک مشاهده شده در حدود دمایی 280°C مشاهده شده است. با توجه به اینکه پیک مربوطه گرمازا بوده و قله آن به صورت نوک تیز می باشد، می توان پیش بینی کرد که مربوط به تغییر ساختار بلوری و یا به بیان دیگر تبلور اولیه فاز می باشد.

بخشی از قسمت مایع ژل تشکیل شده شامل (آب و الکل) در مدت زمان نگهداری ژل در یک و دو هفته تبخیر شده و پودر سفید رنگ نرم و مرطوبی به جای می ماند شکل ۳a.

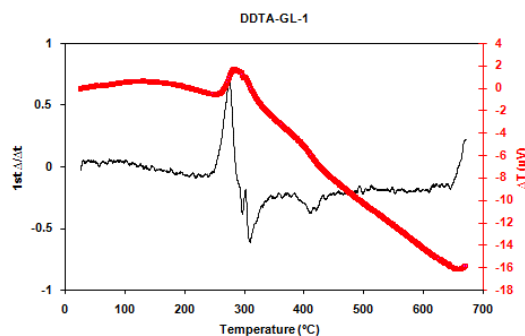


شکل ۳: (a) پودر ژل نگهداری شده برای ۱ هفته (قبل از خشک کردن) و (b) ژل خشک شده در دمای 100°C الی 120°C .

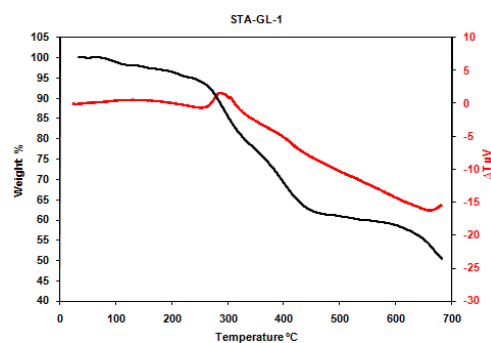
همانطور که در شکل ۳a قابل مشاهده است، در مدت aging در دمای اتاق بخشی از آب و الکل ژل تبخیر شده ماده سنتز شده به صورت آگلومره های آبدار سفید رنگ تبدیل می شوند. این پودر را در خشک کن در دمایی حداکثر 120°C حرارت می دهیم تا بخش مایع آن کاملاً خشک گردد. بستگی به نوع اسید و مقدار اسید استفاده شده در فرآیند، رنگ پودر بعد از خشک کردن از رنگ زرد تا قهوه ای تغییر می کند. شکل ۳b بهتر است برای جلوگیری از جذب رطوبت توسط پودر خشک شده (با توجه به تخلخل پودر) تا زمان انجام آزمایشات مربوطه آن را در یک ظرف دربسته نگهداری نماییم. بعد از خشک کردن، برای یکدست شدن ذرات پودر با هدف عملیات حرارتی یکنواخت تر در مراحل

در شیشه 45S5 فاز کریستالی تشکیل دهد که منجر به کاهش زیست‌فعالی شیشه می‌شود. همچنین دماهای بالای عملیات حرارتی می‌تواند باعث کاهش گروه‌های هیدروکسیل در سطح شیشه گردد [۱۹]. لذا حداکثر دمای مورد نظر برای عملیات حرارتی می‌بایست 640°C در نظر گرفته شود. از طرف دیگر با توجه به اینکه دقت کوره‌های عملیات متغیر بوده و همچنین دمای موضعی نمونه می‌تواند تا بالاتر از 600°C نیز افزایش یابد، تا حد امکان می‌بایست از بالا رفتن بدون برنامه نمونه‌ها جلوگیری کرد. بسیاری از ترکیبات پسماندی و آب در زیر دمای 550°C از ژل خارج می‌شود (تقریباً ۵۷٪ از ۶۲٪ کل کاهش وزن). این دما زیر دمای 614°C که دمای کریستالیزاسیون است می‌باشد [۱۹].

مطابق با تست‌های DTA آخرین پیک‌های گرماگیر ناشی از خروج آب ساختاری و ترکیبات نیترات در 420°C تا 430°C اتفاق می‌افتد. بنابراین بهتر است حداکثر دمای تنظیمی برای کوره عملیات حرارتی 500°C انتخاب شود. البته در انجام این تحقیق نمونه‌های مختلفی در دماهای 550°C ، 600°C و 650°C عملیات حرارتی شده و از آن‌ها تست‌های XRD به عمل آمد که نتایج حاصل از نظر نوع فازهای بدست آمده تغییراتی نداشتند. بدین معنا که همگی نوعی فاز کلسیم-سدیم-سیلیکات که احتمالاً طی فرآیند سل-ژل و یا در عملیات حرارتی در دمای 280°C ایجاد شده است را نمایش دادند. برای بدست آمدن نتایج دقیق‌تر از تست DTA لازم است مواردی همچون سرعت گرمایش، جنس، شکل و هندسه جا نمونه‌ای، میزان فشردگی ذرات پودر و اندازه ذرات پودر نمونه مورد توجه قرار گیرد. بطور مثال هر قدر نرخ افزایش دما بیشتر باشد، پیک‌های بدست آمده به دماهای بالاتر انتقال یافته و تفکیک آن‌ها از یکدیگر سخت‌تر می‌شود. همچنین اندازه در خصوص اندازه ذرات پودر نمونه باید گفت: هر قدر اندازه ذرات ریزتر بوده و ذرات به هم فشرده‌تر باشند، دمای پیک‌ها به مقادیر کمتری میل خواهد کرد که علت آن تعامل گرمایی بهتر بین ذرات پودر و محیط کوره دستگاه تست می‌باشد. در نمودار تست STA مشاهده می‌شود که



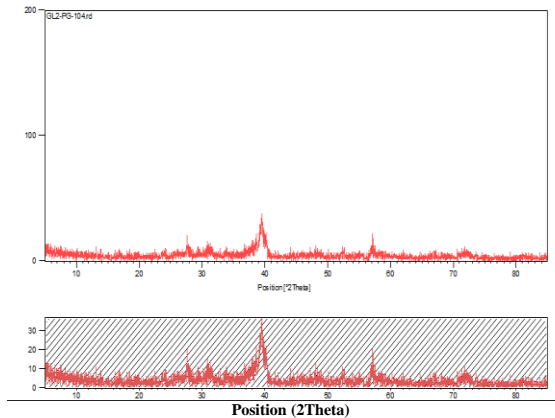
شکل ۴: نمودار تست DTA تا 650°C .



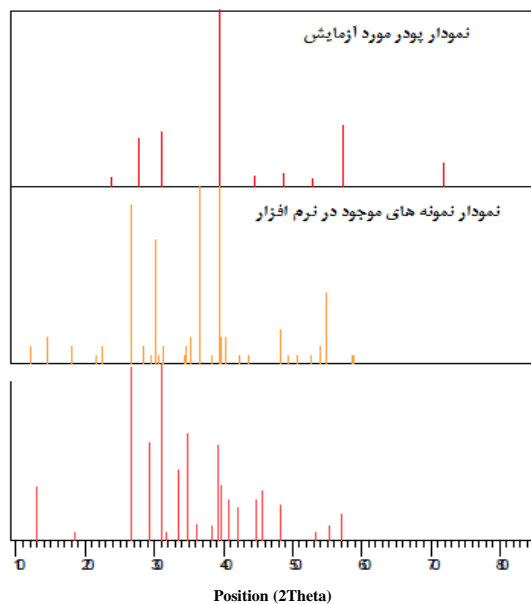
شکل ۵: نمودار تست STA تا دمای 700°C .

با توجه به اینکه تنها فاز شناسایی شده در نمودارهای XRD یک فاز کلسیم-سدیم-سیلیکات می‌باشد، لذا پیش‌بینی می‌شود که این پیک مربوط به یکی از فازهای $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ و یا $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ بوده است. در ادامه دو پیک گرماگیر دیگر در دماهای 310°C و 420°C مشاهده می‌شود که با توجه به وجود آب ساختاری در کلسیم متوکساید استفاده شده به عنوان ماده اولیه و همچنین استفاده از اسید نیتریک ۶۵٪ به عنوان کاتالیزور، پیش‌بینی می‌شود این دو پیک گرماگیر مربوط به حذف ترکیبات نیترات و آب ساختاری می‌باشد. با افزایش دما، همانگونه که پیش‌بینی می‌شد تا دمای 640°C اتفاق قابل توجه دیگری رخ نداده است. اما در این دما پیک گرمای دیگری مشاهده می‌شود که از مقایسه با تحقیقات مشابه، می‌توان نتیجه گرفت که این پیک، پیک تبلور شیشه است. برای از بین بردن نیترات‌های هیدرولیز شده لازم است عملیات حرارتی بالای 600°C انجام شود. گزارش شده این ترکیبات برای سلول‌های زنده مضر هستند. از طرف دیگر دماهای بالای 600°C می‌تواند

همچنین تست XRD قبل از فرآیند SPS انجام شد. همانگونه که مشاهده می شود پیک اصلی در زاویه 2θ حدود ۳۸ و ۳۹ درجه اتفاق افتاده است. با استفاده از نرم افزار Xpert و مقایسه با Reference Pattern موجود در این نرم افزار، فاز سدیم-کلسیم-سیلیکات پیش بینی می شود (شکل های ۷ و ۸).



شکل ۷: نمودار تست XRD شیشه عملیات حرارتی شده در 600°C .

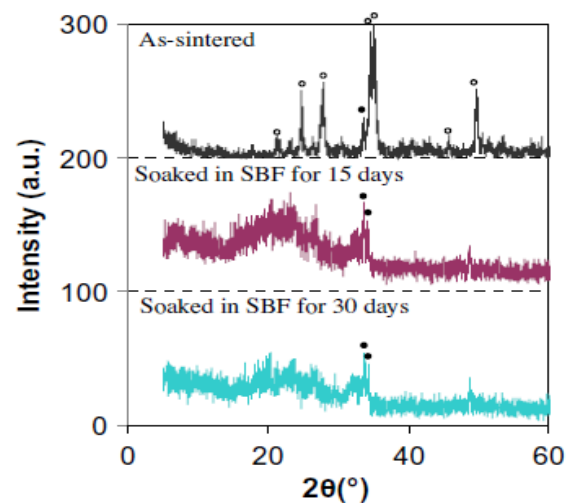


شکل ۸: مقایسه نمودار XRD پودر نمونه با نمونه های موجود در نرم افزار Xpert.

از مقایسه نمودارهای فوق می توان تشکیل نوعی فاز کلسیم-سدیم-فسفات سیلیکات را پیش بینی کرد. این نوع فاز معمولا از دمای 670°C تا 1735°C پایدار است. این فاز از تبخیر محلولی

کاهش وزن از دمای حدود 280°C شروع شده و تا دمای 450°C ادامه می یابد. از این دما دیگر کاهش وزن مشاهده نمی شود. تطابق دمای 280°C در نمودارهای STA و DTA می تواند ما را به این نتیجه برساند که در این دما، گرمازا بودن واکنش اتفاق افتاده به همراه شروع تبخیر برخی از ترکیبات موجود در پودر حاصل از سل-ژل، نشانه این است که واکنش تبلور اولیه همراه با آزاد شدن برخی از ترکیبات فرار می باشد. در شکل ۶ همانطور که مشاهده می شود در تحقیقی مشابه، فاز $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ در زاویه $2\theta=38^\circ$ پودر زینتر شده مشاهده شده است که پس از قرار گرفتن در محلول SBF تخریب شده و شیشه زینتر شده را به سمت آمورف بودن بیشتر پیش برده است.

به منظور تعیین اندازه دانه با استفاده از رابطه شرر، می بایست از مقادیر پهن شدگی پیک ها استفاده نمود. شکل ۴، مقدار پهن شدگی پیک های حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD)، نانوذرات سنتزی 45S5 نمایش می دهد. مطابق با رابطه شرر، پهن شدگی در پیک ها به وضوح دیده می شود. پهن شدگی ناشی از کرنش شبکه و پهن شدگی ناشی از تغییر اندازه دانه که برای اندازه دانه های کوچکتر از 100 nm معتبر می باشد. بطور کلی، عوامل متعددی در پهن شدگی الگوی XRD پودرها تاثیر گذارند.



شکل ۶: پیک های XRD قبل و بعد از قرارگیری در SPS.

لازم برای تولید مزیت‌های دارد. همچنین هزینه سرمایه‌گذاری اولیه در این روش نسبت به روش ذوبی پایین‌تر می‌باشد. از نظر شیشه تولید شده به این دو روش می‌توان گفت، به دلیل تخلخل بالا و در نتیجه سطح ویژه بالای شیشه تولید شده در سل-ژل، خاصیت زیست‌فعالی پودر بسیار بیشتر می‌باشد. پودر سل-ژل دارای ناخالصی‌های کمتر به دلیل مواد اولیه خالص، ترکیبات ناخواسته کمتر به دلیل عدم امکان واکنش با اتمسفر و دیواره‌های کوره در دمای بالا و هم‌وزنی بهتر ذرات پودر به دلیل اختلاط یکنواخت از فاز محلول و تبدیل شدن به پودر خشک و در ادامه عملیات آسیاکاری و عملیات حرارتی می‌باشد. استفاده از ترکیبات شیشه سه‌تایی که حاوی اکسید سدیم نباشد، کاربرد روش سل-ژل را آسان‌تر می‌نماید. از طرفی میزان زیست‌فعالی شیشه سه‌تایی سل-ژل نسبت به شیشه 45S5 ذوبی بیشتر می‌باشد. لذا در صورتیکه صرفاً پارامتر زیست‌فعالی مدنظر بوده و از سایر پارامترها صرف‌نظر شود، می‌توان برای سهولت فرآیند از شیشه سه‌تایی حاوی مواد اولیه SiO_2 ، P_2O_5 و CaO استفاده کرد. حضور ترکیباتی مانند Na_2O در شبکه شیشه، عمدتاً باعث شتاب گرفتن مراحل اولیه تشکیل هیدروکسی آپاتیت می‌گردد. با وجود جایگزینی Na_2O با اکسیدهایی از قبیل K_2O و ZnO برای رسیدن به برخی خواص خاص، اما 45S5 همچنان به عنوان زیست‌فعال‌ترین نوع شیشه محسوب می‌شود [۱۸]. وجود ترکیبات سدیم در مواد اولیه به دلیل فعال بودن می‌تواند در صورت عدم توانایی کنترل واکنش‌های هیدرولیز و تراکم، ترکیبات ناخواسته‌ای از سدیم متبلور کند که از میزان آمورف بودن پودر شیشه بکاهد. البته در بیشتر تحقیقات انجام شده به این موضوع اشاره شده است که دمای تبلور شیشه زیست‌فعال در حدود 550°C است. لذا توقع می‌رود تا زیر این دما فاز کریستالی متبلور نشود. اما در شیشه چهارتایی حاوی Na_2O ، موضوع کمی متفاوت است. در این نوع ترکیبات، سدیم در مراحل سنتز در دمای پایین می‌تواند به دلیل فعالیت بالا با یون‌های سیلیس و فسفات واکنش داده و

از $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ، NaHPO_4 و SiO_2 تشکیل می‌شود. لذا در فرآیند سل-ژل مورد استفاده، پیش‌بینی می‌شود در صورتیکه فرآیند تولید سل در دمای زیر 50°C صورت گیرد و فرآیند خشک کردن ژل نیز به آرامی و در داخل گرم‌کن با دمای پایین صورت پذیرد، به طوری که از تبخیر ناگهانی ترکیبات موجود در محلول جلوگیری شود، می‌توان تا حدودی از تشکیل این فاز جلوگیری کرد.

در تحقیقات مختلف، برخی محققین اعلام کرده‌اند که وجود این ترکیبات به زیست‌فعالی کمک می‌کند و در برخی از تحقیقات نیز اعلام شده است که وجود این نوع ترکیبات از زیست‌فعالی شیشه می‌کاهد. که این موضوع می‌بایست بعد از تست‌های SBF مورد ارزیابی قرار گیرد.

در فرآیند SPS برای زینتر کردن، شروع عملیات با ست کردن دمای انجام فرآیند، قرار دادن پودر در داخل محفظه قالب و سایر تنظیمات انجام می‌شود. بعد از بستن درب محفظه کوره، پمپ و کیوم شروع به ایجاد خلا در محفظه می‌کند. همچنین بازوهای متحرک دستگاه با وارد آوردن فشار عمودی به قالب تا 10 MPa ، استحکام خشک اولیه‌ای در پودر ایجاد می‌کند. پس از ایجاد خلا نسبی، فرآیند افزایش دمای قطعه آغاز می‌گردد. افزایش دما با افزایش جریان عبوری از قطعه اتفاق می‌افتد. بدین صورت که به ازای اضافه نمودن هر $1/10$ واحد روی دستگاه، دمای قالب می‌تواند تا حدود 50°C الی 100°C بالا رود. بدین ترتیب کنترل سرعت افزایش دما با میزان افزایش جریان در هر 10 دقیقه کنترل می‌شود. این فرآیند ادامه می‌یابد تا زمانی که دماسنج روی دستگاه دمای حدود 750°C (100°C کمتر از دمای مورد نظر) را نشان می‌دهد. در این مقطع افزایش دما قطع شده و حداکثر فشار دستگاه نیز اعمال می‌شود. در مورد دستگاه مورد استفاده این فشار 20 MPa می‌باشد. پس از برداشتن فشار اعمالی، دستگاه خاموش شده و به قطعه اجازه داده می‌شود تا با نرخ مناسب سرد شود.

روش سل-ژل در مقایسه با روش ذوبی تولید شیشه زیست‌فعال، از نظر تاسیسات تولید، انرژی مورد نیاز و زمان

آپاتیت تبدیل می‌گردد [۱۳]. یکی از مشکلات اصلی در زینترینگ شیشه زیست فعال 45S5، کریستالیزاسیون سریع آن در دمای بالای تبدیل به شیشه می‌باشد که در نتیجه به دلیل پدیده ویسکوزفلو، از تراکم کامل آن جلوگیری می‌شود [۱۳]. هدف اولیه فرآیند زینترینگ ژل عملیات حرارتی شده این است که سدیم نیترات و کلسیم نیترات موجود در پودر تجزیه شده و Na_2O و CaO حاصل گردد. تست FTIR تایید می‌کند که تجزیه دو ترکیب نیتراتی NaNO_3 و $\text{Ca(NO}_3)_2$ در 1000°C بطور کامل اتفاق افتاده است [۱۳]. تجزیه کامل HNO_3 در دمای 680°C و تجزیه کامل $\text{Ca(NO}_3)_2$ در دمای 560°C اتفاق می‌افتد و از طرفی دمای کریستالیزاسیون شیشه زیست فعال 45S5، 680°C می‌باشد. بنابراین در مدت تجزیه HNO_3 و $\text{Ca(NO}_3)_2$ برای این شیشه، کریستالیزاسیون اتفاق می‌افتد. با این حال کریستالیزاسیونی که اتفاق می‌افتد نمی‌تواند باعث نگرانی گردد. زیرا فاز تشکیل شده $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ می‌باشد [۱۳]. از طرف دیگر، با افزایش دمای زینتر تا 600°C ، فاز $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ به جای فاز $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (که در دماهای بالاتر متبلور می‌شود) تشکیل می‌گردد [۱۴] برای آماده‌سازی پودر می‌بایست مقدار مشخصی از آن با ترازو اندازه‌گیری شده و در داخل قالب ریخته شود. به دلیل تخلخل بالای پودر حاصل از فرآیند سل-ژل، در فرآیند SPS در دماهای بالا، احتمال نفوذ کربن از طریق نوارهای گرافیت مورد استفاده در قالب وجود دارد. دمای پایین زینترینگ، برای جلوگیری از نفوذ کربن به داخل قطعه از قالب‌های گرافیتی SPS مناسب است. از مقایسه شرایط متفاوت زینترینگ شیشه زیست فعال به روش SPS، می‌توان به این نتیجه رسید که دلیل رسیدن به دانسیته بالا در دمای نسبتاً پایین 650°C – 550°C در تحقیق حاضر می‌تواند به دلیل نرخ گرمادهی پایین $10^\circ\text{C}/\text{min}$ نسبت به روش‌های دیگر با نرخ گرمادهی بالا $100^\circ\text{C}/\text{min}$ باشد. در زینترینگ معمولی، امکان دستیابی به نمونه‌های آمورف با تراکم کامل وجود ندارد. زیرا دمای کریستالیزاسیون 600°C ، بسیار پایین‌تر از دمای زینترینگ کامل که 1000°C می‌باشد است

تشکیل ساختار بلوری دهد. برای جلوگیری از این اتفاق می‌بایست چندین فاکتور بطور همزمان کنترل گردد. اولین و مهمترین فاکتور کنترلی، pH محیط می‌باشد. کنترل pH محیط در محدوده pH ۱ الی ۲، به معنی پایین نگه داشتن غلظت کاتیون‌های فلزی که در اینجا کاتیون‌های فلزات قلیایی سدیم و کلسیم هستند، می‌باشد. در واقع تا زمانی که غلظت H^+ بالا باشد، pH در محدوده مورد نظر حفظ شده است. به محض کاهش غلظت یون H^+ این امکان برای کاتیون‌های فلزی فراهم می‌شود که با آنیون‌های موجود در محلول وارد واکنش شده و رسوب کنند. در صورتیکه غلظت مولی HNO_3 از ۰/۵ مول به یک مول برسد، ذرات ریز آگلومره شده و در تولید انبوه می‌بایست به صورت مکانیکی خرد شوند. در مقابل ذرات پودر حاصل از محلول ۰/۱ تا ۰/۲۵ مول HNO_3 کروی و ریز و به خوبی تفکیک شده است. بنابراین غلظت بهینه برای اسید، ۰/۱ تا ۰/۲۵ مول می‌باشد [۱۳]. در جدال برای ترکیب با آنیون‌ها، یون سدیم پیروز شده و رسوب در محلول ایجاد می‌شود. این فرآیند رسوب‌دهی تابعی از متغیرهای دیگری نیز می‌باشد.

تحقیقات نشان داده که در زینتر پودر شیشه زیست فعال در شرایط بدون فشار، کریستالیزاسیون سریع در دمای بین 580°C تا 650°C اتفاق می‌افتد که این پدیده باعث ایجاد یک جامد کریستالی در دمای پایین شده و مانع از تراکم بدنه می‌گردد [۱۴]. عملیات حرارتی در دماهای بالاتر باعث شکل‌گیری فاز کریستالی $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ می‌شود که منتج به تولید شیشه-سرامیک می‌شود [۱۹]. یکی از شیشه‌های مورد استفاده، شیشه 45S5 می‌باشد که در این شیشه: (۱) تشکیل فاز $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ باعث افزایش استحکام مکانیکی می‌گردد، (۲) فرآیند کریستالیزاسیون زیست‌فعالی را از بین نمی‌برد و همچنین با قابلیت ایجاد پیوند با استخوان (تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت) این سرامیک همچنان در زمره سرامیک‌هایی با قابلیت کریستالیزاسیون کامل باقی می‌ماند، (۳) وقتی در مایع بدن انسان قرار می‌گیرد فاز کریستالی $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ تجزیه شده و به فاز آمورف هیدروکسی

۴- نتیجه گیری

- تبلور فاز سرامیکی از دمای 630°C به بالا مطابق با نتایج تست DTA
- فشار 20 MPa توانایی از بین بردن کامل خلل و فرج و تخلخل های داخلی پودر را ندارد. لذا قطعه همچنان مقداری تخلخل داشته و با افزایش جریان و تولید جرقه در دستگاه، فاز پلاسمای ایجاد شده که احتمالاً حاوی گرافیت به صورت گازی است امکان نفوذ به سطح قطعه را خواهد داشت. به همین دلیل است که پس از پایان فرآیند سطح قطعه سیاه رنگ شده و حاوی مقادیر قابل توجه از کربن می باشد.
- فشار کم و دمای زیاد باعث تبلور کریستال های سرامیکی شده و در نتیجه مانع از تراکم کامل قطعه به هنگام افزایش فشار اعمالی خواهد شد.

مراجع

- [1] D. Faria, C.S. Abreu, M. Buciumeanu, N. Dourado, O. Carvalho, F.S. Silva, G. Miranda, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **106**, 2018, 1534.
- [2] A.M. Stanciuc, Q. Flamant, C.M. Sprecher, M. Alini, M. Anglada, M. Peroglio, *Journal of European Ceramic Society*, **38**, 2018, 939.
- [3] S. Mukherjee, S. Dhara, P. Saha, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **76**, 2015, 5.
- [4] N.M. Rezaei, M. Hasegawa, M. Ishijima, K. Nakhaei, T. Okubo, T. Taniyama, A. Ghassemi, T. Tahsili, W. Park, M. Hirota, T. Ogawa, *International Journal of Nanomedicine*, **13**, 2018, 3381.
- [5] J. Mesquita-Guimaraes, L. Ramos, R. Detsch, B. Henriques, M.C. Fredel, F.S. Silva, A.R. Boccaccini, *Journal of European Ceramic Society*, **39**, 2019, 2545.
- [6] F.H. Schunemann, M.E. Galarraga-Vinueza, R. Magini, M. Fredel, F. Silva, J.C.M. Souza, Y. Zhang, B. Henriques, *Materials Science and Engineering C*, **98**, 2019, 1294.
- [7] C. Shuai, Y. Cheng, Y. Yang, S. Peng, W. Yang, F. Qi, *Journal of Alloys and Compounds*, **798**, 2019, 606.
- [8] A.M. Locci, R. Orru, G. Cao, *Chemical Engineering Research and Design*, **154**, 2020, 283.
- [9] S. Montinaro, M. Luginina, S. Garroni, R. Orru, F. Delogu, D. Bellucci, V. Cannillo, G. Cao, *Journal of European Ceramic Society*, **39**, 2019, 1603.
- [10] T. Kokubo, K. Takadama, *Biomaterials*, **27**, 2006, 2907.
- [11] O. Guillon, S. Cao, J. Chang, L. Wondraczek, A.R. Boccaccini, *Journal of European Ceramic Society*, **31**, 2011, 999.
- [12] R. Li, A.E. Clark, L.L. Hench, *Journal of Applied Biomaterials*, **2**, 1991, 231.

[۱۳]. لذا برای جلوگیری از پدیده نفوذ کربن، می بایست تمهیداتی به شرح ذیل اندیشیده شود:
- با توجه به حرکت جریان الکتریکی از بالای قالب به پایین، پیشنهاد می شود سنبه های عمودی دستگاه پرس از جنس فلز باشند و حتی الامکان از ورقه های گرافیتی استفاده نشود.
- برای انجام فرآیند در دمای پایین و جلوگیری از نفوذ کربن در دماها و جریان های بالا، افزایش دانسیته قطعه بیشتر از طریق افزایش فشار صورت پذیرد تا افزایش دما. بدین معنا که افزایش فشار تا بالاتر از 200 MPa می تواند کمک کند که برای رسیدن به دانسیته مورد نظر به دماهای بالا نیاز نباشد.
- افزایش فشار مستلزم استفاده از قالب های فلزی می باشد. زیرا قالب های گرافیتی در برابر فشارهای بالا استحکام نداشته و تخریب می شوند. همچنین استفاده از قالب های فلزی، با فراهم آوردن امکان انجام فرآیند در دمای پایین، احتمال ذوب قطعه را کاهش می دهد. زیرا همانگونه که قبلاً اشاره شد، به دلیل تجربی بودن انتخاب دما و فشار فرآیند برای ترکیبات مختلف، امکان پیش بینی دما و فشار فرآیند به صورت دقیق وجود ندارد. لذا ترجیح بر این است که تا حد امکان دمای فرآیند پایین تر باشد.
- ذوب احتمالی قطعه موجب چسبیدن آن به بدنه قالب می گردد. در نتیجه در قالب های گرافیتی که هزینه بالایی نسبت به قالب های فلزی دارند معمولاً از ورق های گرافیتی نازک در فصل مشترک قالب و بدنه استفاده می شود. از آنجایی که در این ورقه های گرافیتی پودر گرافیت به صورت لایه ای پوشش مانند با چسبندگی کم استفاده می شود، لذا با عبور جریان بالا و افزایش دما، احتمال نفوذ گرافیت به داخل بدنه افزایش می یابد. لذا در صورت عدم امکان پیش بینی دمای داخلی قالب و همچنین جلوگیری از نفوذ گرافیت به داخل بدنه، موضوع استفاده از قالب های فلزی، به کارگیری فشار بالا و عدم استفاده از ورقه های گرافیتی می بایست مورد بررسی قرار گیرد.

- [20] K. Kajihara, *Journal of Asian Ceramic Societies*, **1**, 2013, 121.
- [21] A. Lucas-Girot, F.Z. Mezahi, M. Mami, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**, 2011, 3322.
- [22] L.L. Hench, J.K. West, *Chemical Reviews*, **90**, 1990, 33.
- [23] M. Sobhani, A. Sedaghat, T. Ebadzadeh, M. Ebrahimi, *Ceramics International*, **39**, 2013, 6899.
- [24] M. Sobhani, H.R. Rezaie, R. Naghizadeh, *Journal of Materials Processing Technology*, **206**, 2008, 282.
- [25] Q.Z. Chen, J.L. Xu, L.G. Yu, X.Y. Fang, K.A. Khor, *Materials Science and Engineering C*, **32**, 2012, 494.
- [26] D. Bellucci, A. Sola, R. Salvatori, A. Anesi, L. Chiarini, *Materials Science and Engineering C*, **43**, 2014, 573.
- [13] Q.Z. Chen, Y. Li, L.Y. Jin, M.W. Quinn, A. Komesaroff, *Acta Materialia*, **6**, 2010, 4143.
- [14] J.R. Jones, *Acta Biomaterialia*, **9**, 2013, 4457.
- [15] S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza, *Materials Transactions*, **8**, 2009, 2111.
- [16] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant, A. Govin, *Acta Materialia*, **55**, 2007, 3305.
- [17] C.C. Lin, L. Huang, P. Shen, *J. Non-Crystalline Solids*, **351**, 2005, 3195.
- [18] L.C. Gerhardt, A.R. Boccaccini, *Materials*, **3**, 2010, 3867.
- [19] O.P. Filho, G.P. LaTorre, L.L. Hench, *J. Biomedical Materials Research*, **30**, 1996, 509.