

الله اعلم
بما نزلنا
من كتابك
من قبل
من ربك
من قبل
من ربك
من قبل



دانشگاه مراغه

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مواد - نانومواد

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته

مهندسی مواد - نانومواد (نانوفناوری)

عنوان:

سنتز نانوذرات فلئورآپاتیت از طریق تابش امواج فراصوتی

استاد راهنما:

دکتر بهنام سیدی

استاد مشاور:

دکتر غلامرضا مهدوی نیا

پژوهشگر:

سیده فاطمه فضل هاشمی

اردیبهشت ۹۳

تقدیم و اهداء:

سپاس بی‌کران پروردگاریکتارا، که هستی‌مان بخشید، به طریق علم و دانش را، نمونه‌مان شد، به هم نشینی رهروان علم و دانش مستخرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزی‌مان ساخت.

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام‌بخش آلام زمینی‌ام است.

به استوارترین تکیه‌گاهم، دستان پر مهر پدر،

به سبزترین نگاه زندگی‌ام، چشمان سبز مادرم که هرچه آموختم در کتب عشق ایشان بود و هرچه بگو شدم قطره‌ای از دریای

بیکران مهربانی‌شان را سپاس توانم بگویم.

و تقدیم به خواهرانم،

همسفران مهربان زندگی‌ام، که در کنار هم آموختیم و قلبم لبریز از عشق آن‌هاست و خوشبختی‌شان منتهای آرزویم.

نام خانوادگی دانشجو: فضل هاشمی نام: سیده فاطمه	
عنوان پایان نامه:	
سنتز نانوذرات فلئورآپاتیت از طریق تابش امواج فراصوتی	
استاد راهنما: دکتر بهنام سیدی	استاد مشاور: دکتر غلامرضا مهدوی نیا
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: مهندسی مواد – نانومواد (نانوفناوری)
دانشکده: دانشکده فنی و مهندسی	تاریخ فارغ التحصیلی: اردیبهشت ۹۳
	تعداد صفحه: ۶۸
کلیدواژه‌ها: فلئورآپاتیت، پودر نانو، دستگاه امواج فراصوتی، سنتز و بررسی	
<p>چکیده: در سال‌های اخیر مطالعات زیادی بر روی سنتز ذرات هیدروکسی‌آپاتیت و فلئورآپاتیت در زمینه نانویی صورت گرفته است و این مهم به دلیل اهمیت کاربرد این بیومواد به عنوان ماده اولیه استخوان مصنوعی و ترمیم بخش آسیب‌دیده دندان جهت کاربردهای ارتوپدی و دندانپزشکی می‌باشد. یکی از نکات موجود در کاربرد پزشکی هیدروکسی‌آپاتیت، نرخ بالای انحلال‌پذیری آن در محیط فیزیولوژیکی است که منجر به سست شدن فصل مشترک استخوان با بیوماده ذکر شده، چه به صورت پوشش بر سطح ایمپلنت فلزی و چه به صورت بالک، می‌شود. این مسأله باعث می‌گردد که بیوماده نتواند نقش خود را به خوبی در ترمیم بافت آسیب دیده ایفا نماید. یکی از راه‌های مناسب برای کاهش نرخ انحلال هیدروکسی‌آپاتیت در بدن، جایگزینی گروه‌های OH در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت با یون F^- است که منجر به تشکیل ترکیب جدیدی با عنوان فلئورآپاتیت می‌شود. این تعویض یونی باعث افزایش بلورینگی، کاهش کرنش کریستالی، پایداری شیمیایی و حرارتی ساختار و افزایش جذب و تکثیر سلولی می‌شود. همچنین استفاده از نانوذرات فلئورآپاتیت در مقایسه با ذرات میکرونی، امکان اتصال تقویت‌کننده و فاز زمینه را در تهیه نانوکامپوزیت‌های مربوطه افزایش می‌دهد. این بیوسرامیک زیست فعال، بدلیل وجود یون F^-، کانی شدن و بلوری شدن کلسیم فسفات را در فرایند تشکیل استخوان تشویق می‌کند و موجب رشد و خلق مجدد بافت زنده آن می‌شود و به دلیل تشابه زیاد با ساختار معدنی استخوان و دندان و همچنین به عنوان یک منبع غنی از فلئور در ترمیم و درمان نواقص استخوان و دندان مورد توجه قرار گرفته است. هدف این پژوهش ساخت پودر نانو و مشخصه‌یابی نانوذرات فلئورآپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ به کمک روشی ساده، جدید و مقرون به صرفه بود که با استفاده از دستگاه امواج فراصوتی انجام گرفت. همچنین مزیت دیگر این روش نسبت به سایر روش‌ها، حصول نانوذرات همگن و بیشینه در کمترین اندازه نانومتری ممکن بود. مشخصه‌یابی با استفاده از میکروسکوپ الکترون عبوری (SEM)، طیف‌سنجی انرژی متفرق اشعه X (EDS)، میکروسکوپ انتقال الکترونی (TEM)، طیف‌سنجی مادون قرمز فوریر (FTIR) و روش آنالیز پراش اشعه X (XRD) انجام شد. در مرز دانش است که به کمک پلیمر کاراجینان، نانوکامپوزیتی با این بیوماده ساخته شود.</p>	

فهرست و عناوین

۱	فصل اول
۱	بخش اول
۱	مقدمه و بررسی منابع
۲	۱-۱-۱- معرفی کانی آپاتیت
۲	۱-۱-۲- محیط های تشکیل آپاتیت
۲	۱-۱-۳- کاربردهای کانی آپاتیت
۳	۱-۱-۴- خصوصیات کانی آپاتیت از لحاظ کانی شناسی
۴	۱-۱-۵- اطلاعات معدنی
۴	۱-۱-۶- محل پیدایش
۴	۱-۱-۷- کشورهای مهم تولیدکننده آپاتیت دنیا
۴	۱-۱-۸- ساختار شیمیایی آپاتیت
۵	۱-۱-۹- آپاتیت به عنوان یک بیوسرامیک
۸	۱-۱-۱۰- خصوصیات فلونورآپاتیت
۹	۱-۱-۱۱- ساختار فلونورآپاتیت
۱۲	۱-۱-۱۲- کاربردهای دیگر فلونورآپاتیت
۱۴	۱-۱-۱۳- مروری بر کارهای انجام یافته جهت سنتز فلونورآپاتیت
۱۹	بخش دوم
۱۹	معرفی روش
۱۹	۱-۲-۱- سونوشیمی
۲۰	۱-۲-۲- تاریخچه
۲۱	۱-۲-۳- مکانیزم عمل

۲۶	فصل دوم
۲۶	مواد و روشها
۲۷	۱-۲- تجهیزات مورد استفاده
۲۷	۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۲۸	۱-۲-۲- مشخصات شیمیایی مواد مورد استفاده
۲۸	۱-۲-۲-۱- دی آمونیوم هیدروژن فسفات
۲۹	۲-۲-۲-۱- کلسیم نترات
۲۹	۲-۲-۲-۳- آمونیوم فلوراید
۳۰	۲-۲-۲-۴- آمونیوم هیدروکسید (آمونیاک مایع)
۳۰	۳-۲- روش تهیه محلولهای مورد استفاده
۳۰	۱-۳-۲- تهیه محلول ۳ مولار آمونیاک
۳۱	۲-۳-۲- تهیه محلول بافر
۳۱	۳-۳-۲- تهیه محلول دی آمونیوم هیدروژن فسفات
۳۱	۴-۳-۲- تهیه محلول کلسیم نترات
۳۱	۴-۲- روش سنتز
۳۳	۱-۴-۲- مزیت این روش از دیدگاه صنعتی
۳۴	۲-۴-۲- روش کار
۳۴	محلول بافر
۳۴	تغییرات pH در طول واکنش سنتز
۳۶	محلول فوق اشباع
۳۷	فصل سوم
۳۷	نتایج و بحث

۳۸	۱-۳- نتایج و بحث
۳۸	۱-۱-۳- طیف سنجی مادون قرمز مطالعه شده بر روی فلئورآپاتیت
۴۱	۲-۱-۳- آنالیز پراش اشعه X
۴۵	۳-۱-۳- میکروسکوپ الکترون عبوری (SEM)
۵۰	۴-۱-۳- آنالیز EDS
۵۱	۱-۴-۱-۳- اطلاعات گزارش شده توسط مرکز تحقیقات متالورژی رازی مربوط به فلئورآپاتیت سنتز شده
۵۵	۲-۴-۱-۳- تطابق نتایج
۵۵	۵-۱-۳- ارزیابی اندازه ذرات به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۶۲	نتیجه‌گیری نهایی
۶۲	پیشنهادات برای کارهای بعدی
۶۳	منابع و مراجع:

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- تصویر مجازی از سلول واحد فلئورآپاتیت..... ۱۰
- شکل ۱-۲- نمای سه بعدی از دو موقعیت قرارگیری مختلف Ca..... ۱۱
- شکل ۱-۲-۱- مکانیزم رشد و عملکرد حباب‌ها در محیط واکنش..... ۲۱
- شکل ۲-۲-۱- مکانیزم نقطه داغ..... ۲۲
- شکل ۳-۲-۱- سیکل‌های انبساطی و انقباضی امواج فراصوت..... ۲۳
- شکل ۴-۲-۱- دستگاه امواج صوتی..... ۲۴
- شکل ۵-۲-۱- نمودار ۳ بعدی منشور شده توسط انجمن علوم پیشرفته آمریکا در سال ۱۹۹۰..... ۲۵
- شکل ۱-۲- روش سنتز شیمیایی مرطوب فلئورآپاتیت..... ۳۲
- شکل ۲-۲- تغییرات pH در طول فرآیند..... ۳۵
- شکل ۱-۳- نمودار FTIR فلئورآپاتیت سنتز شده..... ۴۱
- شکل ۲-۳- نمودار XRD فلئورآپاتیت سنتز شده..... ۴۴
- شکل ۳-۳- تصویر SEM نانوفلئورآپاتیت با بزرگنمایی ۲۰ میکرومتر..... ۴۶
- شکل ۴-۳- تصویر SEM نانوفلئورآپاتیت با بزرگنمایی ۵ میکرومتر..... ۴۷
- شکل ۵-۳- تصویر SEM نانوفلئورآپاتیت با بزرگنمایی ۱ میکرومتر..... ۴۸
- تصاویر SEM نانوفلئورآپاتیت با روش سونوشیمی (شکل ۳-۶-الف-) بزرگنمایی ۲۰ میکرون و (شکل ۳-۶-ب-) بزرگنمایی ۱ میکرون..... ۴۹
- تصاویر SEM نانوفلئورآپاتیت با روش هم رسوبی ۱ (شکل ۳-۷-الف-) بزرگنمایی ۲۰ میکرون و (شکل ۳-۷-ب-) بزرگنمایی ۱ میکرون..... ۴۹

- شکل ۳-۸- نمودار EDS فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۵۰
- شکل ۳-۹- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۵۶
- شکل ۳-۱۰- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۵۷
- شکل ۳-۱۱- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۵۸
- شکل ۳-۱۲- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۵۸
- شکل ۳-۱۳- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۵۹
- شکل ۳-۱۴- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۵۹
- شکل ۳-۱۵- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۶۰
- شکل ۳-۱۶- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۶۰
- شکل ۳-۱۷- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۶۱
- شکل ۳-۱۸- تصویر TEM نانوذرات فلوئورآپاتیت سنتز شده..... ۶۱
-

فهرست جداول

جدول ۱-۱- مختصات و پارامتر شبکه سلول واحد فلئورآپاتیت	۹
جدول ۳- باندهای IR مربوط به هیدروکسی آپاتیت و فلئورآپاتیت	۳۸
جدول ۱-۳- شرایط آنالیز EDS (Analysis Conditions)	۵۲
جدول ۲-۳- اطلاعات Geometry	۵۲
جدول ۳-۳- اطلاعات مربوط به Detector	۵۳
جدول ۴-۳- اطلاعات مربوط به آنالیزهای استاندارد EDS	۵۳
جدول ۵-۳- اطلاعات مربوط به مقادیر EDS بدست آمده	۵۴
جدول ۶-۳- اطلاعات مربوط به نتایج مشخصه اتوماتیک آنالیز EDS	۵۵

فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

بخش اول

مقدمه

۱-۱-۱- معرفی کانی آپاتیت

نام آپاتیت^۲ از واژه یونانی به معنی فریبنده^۳ گرفته شده است. زیرا انواع جواهری آپاتیت شبیه سایر کانی‌های مهم جواهری هستند. این کانی با سختی ۵ جزء کانی‌های تقریباً سخت می‌باشد. آپاتیت اغلب به صورت منشوری یا سوزنی مشاهده می‌شود [۱].

۱-۱-۲- محیط‌های تشکیل آپاتیت

می‌تواند همراه با سنگ‌های آذرین، رسوبی و دگرگونی تشکیل گردد. سنگ‌های رسوبی مهم‌ترین منابع آپاتیت دنیا هستند. این سنگ‌ها ۸۰ درصد فسفات دنیا را تأمین می‌کنند. سنگ‌های رسوبی حاوی آپاتیت به دو گروه فسفریت (با عیار بیش از ۱۰ درصد آپاتیت) و فسفاتیت (با عیار کمتر از ۱۰ درصد آپاتیت) تقسیم می‌شوند [۲, ۷].

۱-۱-۳- کاربردهای کانی آپاتیت

تولید انواع کودهای فسفاته مهمترین کاربرد کانی آپاتیت است. بیش از ۹۰ درصد آپاتیت تولید شده در جهان برای تهیه کودهای شیمیایی مصرف می‌شود. فسفات کلسیم با اسید سولفوریک ترکیب شده و به سوپر فسفات تبدیل می‌شود [۲]. دیگر کودهای فسفاته شامل منوفسفات آمونیم و دی فسفات آمونیم است. آهن،

^۲ Apatite

^۳ apatan (به معنی گولزدن)

آلومینیم، پیریت و مواد آلی جزء مواد مضر همراه آپاتیت برای تولید کودهای فسفاته به شمار می‌آیند. از دیگر کاربردهای فسفات می‌توان به تولید خوراک دام، پاک‌کننده‌ها، فرآورده‌های غذایی و نوشیدنی، دندانسازی، مواد آتش‌بازی، عکس‌برداری، تصفیه نفت، مواد سرامیکی، حشره کش و خمیر دندان اشاره نمود [۲,۱].

از فرآورده‌های جانبی سنگ‌های آپاتیت‌دار می‌توان به اورانیم، سلنیم، وانادیم و فلوتور اشاره کرد. در کارخانه نیوولز در ایالت فلوریدا امریکا هر ساله حدود ۵۰۰ تننیک زرد (اکسید اورانیم غنی شده) از فسفات به دست می‌آید. و همینطور از فلوتور بازیافت شده برای تولید کریولیت Na_3AlF_6 مصنوعی استفاده می‌شود [۳] و در تهیه انرژی‌های مصنوعی، غیرصنعتی نیز کاربرد فراوان دارد [۱۸,۳].

۱-۱-۴- خصوصیات کانی آپاتیت از لحاظ کانی شناسی

ساختار بلوری: شش‌گوشه، شکل بلوری منشورهای طویل - قرصی شکل

شکل ظاهری: بلوری، دانه‌ای، توده‌ای، نیمه‌شکل‌دار، اوولیتی رنگ سفید، زرد متمایل به سبز، سبز، سبزآبی،

بنفش، قرمز، قهوه‌ای قرمز رنگ خاکه سفید

جلا شیشه‌ای، چرب شکستگی صدفی، نامنظم شفافیت شفاف، نیمه‌شفاف

سختی: حداکثر ۵، (فلوتور آپاتیت = ۵، الماس = ۱۰)

وزن مخصوص: ۳/۱۶ تا ۳/۲۲

اثر اسید: محلول در اسیدها

خاصیت مغناطیسی: ندارد [۵۰,۴]

۱-۱-۵-اطلاعات معدنی

منشأ تشکیل ماگمایی - پگماتی - پنوماتولیتی [۳۱,۴]

۱-۱-۶-محل پیدایش: کانادا

این کانی را می‌توان به فراوانی در: آلمان، چک‌واصلواکی، پرتغال، نروژ، سوئیس، مکزیک، سوئد و آفریقای جنوبی پیدا کرد. ترد است و برای تشخیص آن از کانی‌های مشابه باید به تفاوت در سختی، چگالی، محلول بودن در اسیدها توجه کرد. برای سایر مشخصات آن می‌توان گفت که: لومینسانس آبی سبز، نارنجی، قرمز تا آبی تیره نشان می‌دهد [۵۰,۴].

۱-۱-۷-کشورهای مهم تولیدکننده آپاتیت دنیا

روسیه، امریکا، چین، مراکش، کانادا، نروژ، سوئیس، اسپانیا، فرانسه و الجزایر از مهمترین کشورهای تولیدکننده آپاتیت در دنیا هستند [۴].

۱-۱-۸-ساختار شیمیایی آپاتیت

سرامیک‌ها با فرمول کلی $M_{10}(ZO_4)_6(X)_2$ ، آپاتیت نامیده می‌شوند و ساختار کریستالی (گروه فضایی $P6_3/m$) دارند.

در این فرمول M ، Z و X گروه‌های معینی از اتم‌ها به ترتیب مثل (Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) ،

(P, Co₃, V, As, S, Si, Ge) و (OH, CO₃, O, F, Cl, Br) می‌توانند قرار گیرند.

رایج‌ترین زیرگروه از گروه آپاتیت‌ها، آپاتیت‌های فسفات‌هستند. آپاتیت از گروه کانی‌های فسفاتی، معمولاً با نام‌های هیدروکسی‌آپاتیت، فلوئورآپاتیت، کلروآپاتیت و برم‌آپاتیت به ترتیب به دلیل تمرکز یون‌های OH^- و Cl^- و F^- و Br^- در بلور آن است. فلوئورآپاتیت بسیار فراوان‌تر از انواع دیگر است [۷،۵]. فرمول شیمیایی تک تک این کانی‌ها عبارت است از [۵]:



۱-۱-۹- آپاتیت به عنوان یک بیوسرامیک

آپاتیت‌های فسفات‌هسته تنها یک کانی معدنی محسوب می‌شوند بلکه یک بیوسرامیک نیز هستند [۳۶،۶]. هیدروکسی‌آپاتیت ($\text{HA}; \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) و فلوئورآپاتیت $\text{FA}; \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ با دارا بودن ساختار کریستالوگرافی همانند بافت سخت مهره داران، دو عضو مهم خانواده آپاتیت هستند. طبق تحقیقات گسترده‌ای که در رابطه با این دو بیوسرامیک انجام شده [۱۲،۶]، این خاصیت به ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آنها مربوط می‌شود [۳۰،۶].

بخش آلی استخوان شامل الیاف کلاژن و بخش معدنی آن فاز آپاتیت است که الیاف کلاژن در نقش زمینه و مینرال آپاتیت به صورت رسوباتی در این زمینه وجود دارد [۱۳،۶]. بخش معدنی استخوان طبیعی بر پایه هیدروکسی‌آپاتیت ($\text{HA}; \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) است به علاوه‌ی مقادیر مختلفی از کاتیون‌های Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ، که محل‌های کاتیون Ca^{2+} را اشغال می‌کنند و همچنین جانشین‌هایی مثل گروه‌های آنیونی F^- , SO_4^{2-} ، برای CO_3^{2-} [۳۷،۲۵،۶].

در واقع پیوند این ماده با بافت استخوان مهم‌ترین دلیل استفاده از آن به عنوان جانشین استخوان است اما مشکلی که هیدروکسی‌آپاتیت دارد حلالیت آن در محیط بدن است و این مسئله باعث شده از آن در کاربردهای طولانی استفاده نشود [۱۶-۱۲,۷]. این مشکل با جانشینی F^- با OH^- در ساختار هیدروکسی-آپاتیت حل می‌شود و فلئوئورآپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ حاصل می‌شود که پایداری شیمیایی و ساختاری بیشتری دارد [۸,۷].

تحقیقات نشان داده است که از بین آنیون‌های CO_3^{2-} , SO_4^{4-} , F^- ، قرارگیری F^- در ساختار HA تاثیر بسیار خوبی بر خواص فیزیکی و بیولوژیکی این ماده در ساختار استخوان می‌گذارد. همچنین ثابت شده است که حضور یون F^- در حد میلی‌گرم در بافت دندان و استخوان جهت متابولیسم بافت و حفظ عملکرد زیستی آن ضروری است [۹, ۴].

جذب فلورید موجب تاثیرات مفیدی بر افزایش حجم و کیفیت استخوان در بدن می‌شود [۳۷,۹]. یون F^- توانایی درمان پوکی و شکستگی استخوان را دارد و همچنین معروف به محرک استخوان‌زا، چه داخل بدن و چه به صورت آزمایشگاهی است. به علاوه فاز معدنی دندان پستانداران متشکل از آپاتیت شامل ۰/۰۴-۰/۰۷ درصد وزنی (wt%) فلورید است [۳۲,۳۱,۹].

یون‌های F^- در آب دهان و پلاسمای خون برای رشد طبیعی دندان و استخوان‌بندی مفید است [۳۰,۱۰]. ترمیم عیوب استخوانی بزرگ و بازسازی بافت استخوانی یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در عصر حاضر می‌باشد [۴۸,۱۴,۱۰]. زمانی که ماده حاصل در بدن کاشته می‌شود هیچ نوع اثر سمی، ورم و پاسخ منفی از بدن مشاهده نمی‌شود، زیست‌فعالی آن منجر به برقراری پیوند مستقیم با بافت استخوان بدون ایجاد کپسول فیبری می‌شود و موجب هدایت رشد بافت استخوانی بر روی کاشتنی و در نتیجه هم‌بندی کاشتنی با بافت اطراف می‌شود [۱۵,۱۰]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که اضافه شدن نانوذرات فلئوئورآپاتیت برای تهیه

نانوکامپوزیت‌های مربوطه [۲۸,۱۰]، تأثیر چشمگیری روی خواص مکانیکی و رفتار خوردگی زیستی، بهبود در استحکام تسلیم فشاری، سختی و مدول الاستیک شده و کاهش در چقرمگی شکست را نیز به همراه دارد [۲۴,۹, ۲۶, ۳۱, ۴۰]. این ماده برای ترمیم آسیب‌های دندانی و استخوانی، جانشینی فوری دندان، ساخت لایه خارجی دندان، بازسازی آرواره و غیره استفاده می‌شود [۱۱].

پیشنهاد شده است که مصرف فلورید حدود ۱/۵ الی ۴ میلی گرم در روز می‌تواند خطر پوسیدگی دندان را کاهش دهد. فلئورآپاتیت لایه محافظ دندان که مینای دندان نامیده می‌شود را تشکیل می‌دهد [۱۱,۱۰]. بررسی و تحقیقات فراوانی بر روی فلئورآپاتیت صورت گرفته است به این دلیل که فلورید به پیشگیری از پوسیدگی دندان و پوکی استخوان مشهور است [۱۱,۱۰]. از این رو، فاز معدنی استخوانی که با FA ساخته می‌شود آسیب پذیری کمتری دارد و مشکل انحلال در محیط فیزیولوژیک بدن تا حد زیادی برطرف می‌شود [۳۳,۸,۱۱].

اضافه شدن F^- به ساختار آپاتیت، سایز کریستال را کاهش داده و پایداری آن را افزایش می‌دهد [۴,۱۱]. زیرا با افزوده شدن مقدار کمی از F^- به این ساختار، حلالیت آن در محیط بدن به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد و همچنین نشان داده شده که FA پایداری شیمیایی و حرارتی بهتری از HA دارد [۸]. این پدیده می‌تواند با ساختار کریستالی HA توضیح داده شود. در این ساختار کریستالی، یون‌های H^+ به طور تصادفی بینابین یون‌های O^{2-} قرار دارند و گروه‌های OH^- را تشکیل می‌دهند، در نتیجه این جهتگیری‌های تصادفی، درجه خاصی از اختلال را در ساختار بلوری پدید می‌آورند. این جهتگیری‌ها در گروه‌های OH^- باعث می‌شوند که بین یون F^- و H^+ از گروه OH^- ، پیوند هیدروژنی درون مولکولی بوجود آید، یون‌های F^- جایگزین می‌شوند و یک پیوند، بین هیدروژن‌های موجود در گروه‌های OH^- با نزدیکترین F^- به دلیل

گرایش زیاد آنها به هم، صورت می‌گیرد که موجب افزایش ثبات حرارتی و شیمیایی کریستال‌های HA می‌شود. نتیجه اینکه با افزودن مقدار به خصوصی از یون‌های F⁻ به جای گروه‌های OH⁻، درجه‌ای از ثبات شیمیایی و حرارتی فلوئور-هیدروکسی آپاتیت (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2x}F_{2x}) حاصل می‌شود [۳۱، ۲۴، ۷، ۱۱]. (X درجه فلوئورینه شدن)

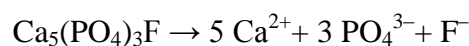
بنابراین انتظار می‌رود که که FA یا FHA به دلیل ثبات حرارتی بالاتر از HA، خواص مکانیکی بهتری از خود نشان دهد [۳۹، ۳۱، ۱۱].

۱-۱-۱۰- خصوصیات فلوئورآپاتیت

دارای سختی متوسط (فلوئورآپاتیت = ۵، الماس = ۱۰) و حساس به ترک خوردگی می‌باشد. فلوئور-آپاتیت خالص دارای نقطه ذوب 1923 K (کلوین) و 1650 (درجه سانتی‌گراد) و چگالی 3 g/cm³ است. 3.2. حلالیت فلوئورآپاتیت با افزایش دما، افزایش و با افزایش pH محیط، کاهش می‌یابد و در زمان کافی در اسیدهای معدنی کاملاً حل می‌شود [۵۰، ۴۸، ۱۲].

همه آپاتیت‌های فسفات‌ه حلالیت بسیار کمی در آب دارند و به اثبات رسیده است که فلوئورآپاتیت در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت و کلروآپاتیت کمترین حلالیت را در آب دارد.

Log K_{sp} برای کلروآپاتیت و هیدروکسی آپاتیت و فلوئورآپاتیت به ترتیب -119، -116، -112 است.



$$\text{pK}_{\text{sp}} = 119$$

ثابت حاصلضرب انحلال‌پذیری (K_{sp}) یا حاصلضرب انحلال‌پذیری عبارتست از حاصلضرب غلظت مولار یون‌های تشکیل دهنده محلول، که هر یک با توان ضریب استوکیومتری آن در معادله تعادل نوشته می‌شوند.

مقدار K_{sp} نشانگر قابلیت حل شدن آن ترکیب می‌باشد. یک مقدار کوچک K_{sp} معرف یک ترکیب نامحلول است [۸,۱۳].

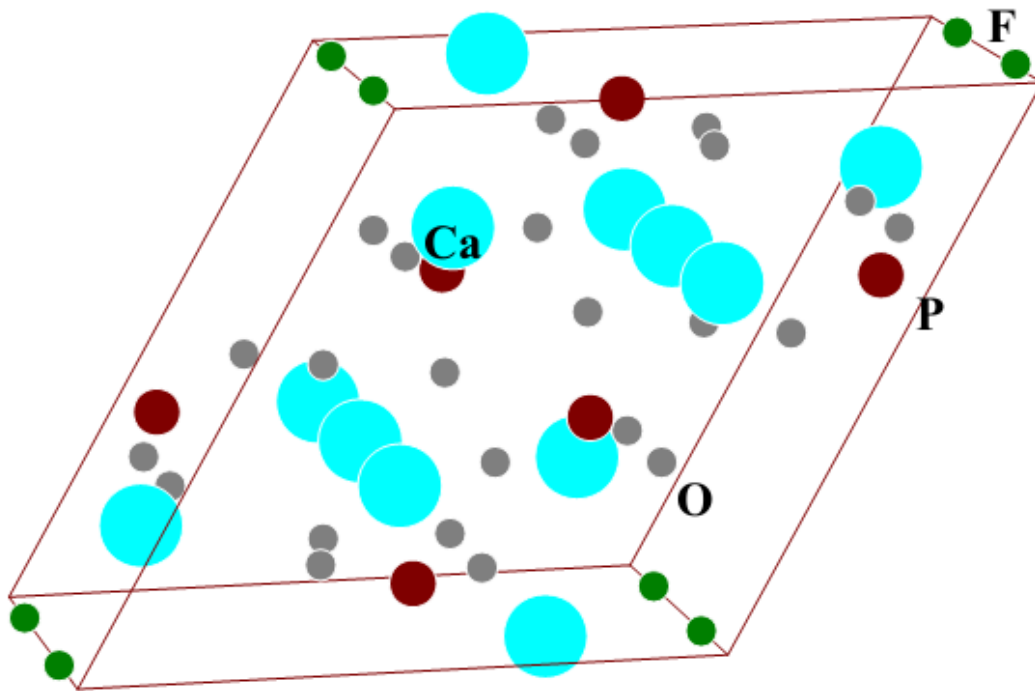
۱-۱-۱- ساختار فلوئورآپاتیت

جدول ۱,۱ مختصات شبکه سلول واحد و شکل ۱-۱ شکل فضایی طراحی شده با کامپیوتر از فلوئورآپاتیت را نشان می‌دهند [۴۰,۳۱,۱۴].

جدول ۱-۱- مختصات و پارامتر شبکه سلول واحد فلوئورآپاتیت .

Atom	x/a	y/b	z/c
Ca(I)	0.6667	0.3333	0.0010
Ca(II)	-0.0071	0.2423	0.2500
P	0.3690	0.3985	0.2500
O(I)	0.4849	0.3237	0.2500
O(II)	0.4667	0.5875	0.2500
O(III)	0.2575	0.1342	0.0705
F	0.0000	0.0000	0.2500

$$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$$



شکل ۱-۱- تصویر مجازی از سلول واحد فلوئورآپاتیت.

دو Ca^{2+} مختلف در ساختار فلوئورآپاتیت وجود دارد که از لحاظ تقارن و کریستالوگرافی با هم متفاوت هستند. ۴ یون از ۱۰ یون کلسیم در ساختار سلول واحد شبکه فلوئورآپاتیت، موقعیت (4fold) و شش یون کلسیم باقی مانده، موقعیت 6f (six-fold) را اشغال می‌کنند [۱۵].

موقعیت دو نوع یون کلسیم ذکر شده در بالا، در مطالعات شبکه کریستالوگرافی مذکور، به ترتیب Ca_I و Ca_{II} تعریف شده اند که موقعیت Ca_I وسیع‌تر است و تقارن تریگونال^۵ دارد که با ۹ اتم اکسیژن از چند