

**به نام خداوند جان و خرد**

سازمان اطلاعات وزارت علوم و تحقیقات  
تعمیرات و نگهداری



پژوهشگاه مواد و انرژی

## تاثیر روش سنتز پودر بر ریز ساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت

رساله

برای دریافت درجه دکتری (PhD)

در رشته مهندسی مواد (سرامیک)

۱۳۸۲ / ۸ / ۲۰

۱۳۸۲ / ۸ / ۲۰

مهران صولتی هاشجین

استاد راهنما : دکتر فتح ا... مضطرزاده

استادان مشاور : دکتر سید جلال حجازی

دکتر مرتضی سهرابی

۱۳۷۶

۴۸/۳۰



پژوهشگاه مواد و انرژی  
مدیریت تحصیلات تکمیلی

به نام خدا

صور تجلسه ارزیابی نهایی دفاع  
از رساله دکترا

مشخصات دانشجو:

نام: مهران  
نام خانوادگی: صولتی هسجین  
شماره دانشجویی: ۷۰۰۱۳۱۰۱

رشته: مهندسی مواد  
گرایش: سرامیک  
تاریخ دفاعیه: یکشنبه ۷۶/۱۲/۲۴

موضوع رساله: تاثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت

واحد: ۲۲  
نمره رساله به عدد: ۱۸/۴  
به حروف: هجده و چهاردهم

درجه ارزشیابی: بسیار خوب

استادان راهنما و مشاور:

دکتر فتح‌الله مضطرزاده (استاد راهنما)	استاد	پژوهشگاه مواد و انرژی
دکتر جلال حجازی (استاد مشاور)	استاد	دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر مرتضی سهرابی (استاد مشاور)	استاد	دانشگاه صنعتی امیرکبیر

استادان مدعو:

دکتر پرویز دوامی	استاد	دانشگاه صنعتی شریف
دکتر عباس طائب	استاد	دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر وهاک مارقوسیان	دانشیار	دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر رحیم نانی	دانشیار	پژوهشگاه مواد و انرژی
دکتر فرهاد گلستانی فرد	دانشیار	دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر رحیم یزدانی راد	استادیار	پژوهشگاه مواد و انرژی

جلسه دفاعیه در حضور هیات داوران از ساعت ۱۰ تا ساعت ۱۲/۳۰ در پژوهشگاه مواد و انرژی برگزار گردید و به سئوالات هیات داوران پاسخ داده شد. هیات داوران با توجه به ویژگیهای تالیف رساله و همچنین نحوه پاسخگویی به سئوالات، کیفیت و صحت آزمایشها را تایید و امتیاز تحقیقات انجام شده را با میانگین آراء بسیار خوب تعیین می‌نماید.

به آنبا که اندیشه رها از بیم باشد و سر، افراشته بماند،  
به آنبا که آگاهی آزاد باشد،  
به آنبا که جهان با پینه‌ها به هزاران قطعه تقسیم نشده باشد،  
به آنبا که واژه‌ها از ژرفای راستی بیرون تراود،  
به آنبا که تلاشهای فستگی‌ناپذیر بازوان فویش را به سوی کمال بگستراند،  
به آنبا که جویبار زلال عقل راه فویش را به سوی بیابان هراسناک تعصبات مرده  
کم نکرده باشد،  
به آنبا که ذهن آدمی به یاری تو به گستره اندیشه و عمل رو آورد،  
به آن بهشت آزادی، ای پروردگار توانا، وطن مرا رهنمون باش!

رایین درانات تاگور

۱۸۶۱-۱۹۴۱

به فردای

پویا

و

ستاره

## سپاسنامه

شمار کسانی که در مراحل مختلف انجام این پژوهش به صورتهای گوناگون نقش داشته‌اند بسیار زیاد است و شاید نام بردن از همه آنها در این صفحات محدود امکان پذیر نباشد. اما بر خود فرض می‌دانم که در حد امکان از این عزیزان قدردانی کنم.

از آقای دکتر امیرعلی یوزباشی و خانمها مهندس شهره خردپیر، مهندس بیتا جمالی نیک، مهندس ماری عقیقی و مهندس مه‌لقا بابازاده به خاطر آنالیزهای ICP، از آقایان مهندس سیامک نورایی و مهندس محمدحسن صرافی برای تهیه الگوهای XRD و از آقای مهندس محمدحسین مرادلی و خانم مهندس فروزان ارکیان برای انجام مطالعات میکروسکوپی تشکر می‌کنم.

آزمایشهای آنالیز حرارتی توسط خانمها مهندس پروین علیزاده و مهندس دریه ابراهیمی، تعیین سطح ویژه نمونه‌ها توسط خانم مهندس هلن کرلایی محمدی و تعیین اندازه ذرات و چگالی پودرها توسط آقای مهندس سیدبهبزاد طباطبایی انجام شد که از همه آنها سپاسگزارم.

مراتب امتنان خود را از آقای دکتر بلورچیان و همکارانشان در مرکز پژوهشهای شیمی و مهندسی شیمی و آقای دکتر باریکانی و همکارانشان در پژوهشگاه پلیمر برای کمکهایشان در تهیه طیفهای IR و FTIR ابراز می‌نمایم.

از آقای مهندس اسماعیل صلاحی و خانم مهندس فاطمه غازیانی برای کمکهای ارزنده در بخش تجربی - به ویژه از تلاش طاقت فرسای آقای مهندس صلاحی در سنتز پودرها- و از آقایان مهندس هادی شمس نظری و مهندس امیر مقصودی پور برای همکاری در تعیین ثوابت و حجم شبکه قدردانی می‌کنم.

تایپ دستنوشته‌ها و تصحیحات مکرر آنها کاری بسیار دشوار و وقت‌گیر بود که انجام آن تنها با مهارت، دقت و صبوری خانم یوسفی نژاد و همکارشان خانم فرحناز زندی امکان پذیر شد. همچنین کار چاپ و تکثیر منابع مطالعاتی و متن نهایی به نحو شایسته‌ای توسط آقایان علی آیتی و غلامرضا سلیمانی صورت گرفت. خانمها دولت سامیا کلاتری، مریم ایزدیار و آقای مجید مصطفایی در کتابخانه پژوهشگاه نقش مهمی در تهیه و تدارک منابع مطالعاتی پروژه داشتند. از همه این همکاران عزیز صمیمانه تشکر می‌کنم.

از تکنیسینهای پرتلاش پژوهشکده سرامیک آقایان حسن کاویانی‌نیا، عباس کشاورز و سید نصراله صفوی و همچنین آقایان حسن طلایی‌فر، بهروز ضرغامی، مسعود نصیری و شکرخداشاملوک که در طول مدت اجرای پروژه همواره یاریگر من بودند کمال تشکر را دارم.

از آقای دکتر رحیم یزدانی‌راد معاون پژوهشی پژوهشگاه و همکارانشان در واحد تحصیلات تکمیلی آقایان آرش رضایی و محمد دولابی به خاطر زحماتشان در طول مدت تحصیل ابراز امتنان می‌کنم.

از استادان و همکاران گرامی‌ام در پژوهشگاه آقایان دکتر رحیم نانی، دکتر محمدعلی بهره‌ور، دکتر احمد نصیراحمدی، دکتر هوشنگ اسحق‌پور، دکتر علیرضا آقایی، مهندس غلامرضا بیات، مهندس بیژن افتخاری‌یکتا، مهندس علی اکبر خشه‌چی و خانمها مهندس آذرمیدخت حسین‌نیا و مهندس شهره

خردپیر به دلیل کمکها و راهنمایی‌های مفید و مؤثرشان سپاسگزاری می‌نمایم.  
استادان گرامی آقایان دکتر سیدجلال حجازی و دکتر مرتضی سهرابی با قبول زحمت مشاورت پروژه  
برمن منت نهادند. از ایشان و استاد ارجمند آقای دکتر وهاک مارقوسیان که آموختن الفبای سرامیک را  
مدیون ایشانم بسیار سپاسگزارم.

و سرانجام مایلم مراتب سپاس قلبی خود را از استاد گرانقدرم آقای دکتر فتح‌اله مضطرزاده ابراز  
نمایم. بیش از چهارده سال افتخار حضور در محضر ایشان را در مقاطع کارشناسی، کارشناسی ارشد و  
دکترا داشته‌ام و همواره از محبتها و حمایتها و راهنمایی‌های ایشان برخوردار بوده‌ام. از پروردگار توانا  
برای جبران این همه فرصتی می‌خواهم.

از پدر و مادر بزرگوaram که مرا با مهر پروردند و با عشق و ایثار بدین پایه رساندند یاد می‌کنم و بر  
دستهایشان بوسه می‌زنم. از همسر مهربانم که همواره یار و یاور من در گذر از فراز و نشیبهای زندگی بوده  
است قدردانی می‌کنم. می‌دانم که برای سپاس از این عزیزان کلمات چندان به کار نمی‌آید.  
هرچند این سپاسنامه طولانی‌تر از حد متعارف شده است، با این وجود هنوز امکان دارد که نام  
اشخاصی ناخواسته از قلم افتاده باشد. از همه آن کسان که به هر نحوی مرا در انجام این کاریاری کردند  
سپاسگزاری می‌نمایم و از خداوند متعال برای همگان سلامتی و توفیق آرزومندم.

مهران صولتی هاشجین

بهمن ۱۳۷۶

سازمان اطلاعات و ارتباطات  
مجلس شورای اسلامی  
مهمانین



## فهرست مطالب

صفحه

فهرست مطالب	یک
فهرست جدولها	شش
فهرست شکلها	هشت
چکیده	یازده

فصل اول: مقدمه ..... ۱-۵

فصل دوم: مرور منابع مطالعاتی ..... ۶-۵۴

۱-۲ مواد زیستی و بیوسرامیکها ..... ۶

۱-۱-۲ کاشتهای بدنی و مسئله سازگاری زیستی ..... ۸

- ۱۱ ..... ۲-۱-۲ انواع پاسخهای بدن به مواد خارجی.
- ۱۲ ..... ۳-۱-۲ سازگاری زیستی بیوسرامیکها.
- ۱۴ ..... ۴-۱-۲ انواع بیوسرامیکها.
- ۱۷ ..... ۱-۴-۱-۲ بیوسرامیکهای تقریبا "خنثی".
- ۱۷ ..... ۲-۴-۱-۲ سرامیکهای دارای سطح فعال (بیواکتیو).
- ۱۹ ..... ۳-۴-۱-۲ بیوسرامیکهای جذب شونده.
- ۱۹ ..... ۴-۴-۱-۲ بیوسرامیکهای متخلخل.
- ۲۱ ..... ۵-۱-۲ کاربرد بیوسرامیکها.
- ۲۲ ..... ۲-۲ هیدروکسی آپاتیت.
- ۲۲ ..... ۱-۲-۲ کلسیم فسفاتها.
- ۲۷ ..... ۲-۲-۲ شیمی و ساختار.
- ۳۴ ..... ۳-۲-۲ ویژگیهای زیستی و خواص مکانیکی.
- ۳۸ ..... ۴-۲-۲ کاربردها.
- ۴۱ ..... ۳-۲ روشهای تهیه هیدروکسی آپاتیت.
- ۴۲ ..... ۱-۳-۲ روش رسوبگیری از محلول.
- ۴۴ ..... ۲-۳-۲ روش خشک.
- ۴۶ ..... ۳-۳-۲ روش هیدروترمال.
- ۴۷ ..... ۴-۳-۲ روش مکانوشیمیایی.
- ۴۸ ..... ۵-۳-۲ روش هیدرولیز.
- ۴۹ ..... ۶-۳-۲ سایر روشها.
- ۵۰ ..... ۴-۲ تشکیل هیدروکسی آپاتیت در محلول.

## فصل سوم: روش کار ..... ۵۵-۶۳

- ۱-۳ فرایند تهیه پودر ..... ۵۵
- ۲-۳ آنالیز شیمیایی ..... ۶۰
- ۳-۳ حرارت دادن نمونه‌ها ..... ۶۰
- ۴-۳ بررسی‌های ساختاری ..... ۶۰
- ۵-۳ اندازه‌گیری ثوابت شبکه ..... ۶۱
- ۶-۳ تعیین اندازه بلورکها ..... ۶۱
- ۷-۳ مطالعه رفتار حرارتی نمونه‌ها ..... ۶۲
- ۸-۳ اندازه‌گیری سطح ویژه ..... ۶۲
- ۹-۳ تعیین چگالی ..... ۶۲
- ۱۰-۳ مطالعات میکروسکوپی ..... ۶۳
- ۱۱-۳ بررسی سینترپذیری نمونه‌ها ..... ۶۳

## فصل چهارم: نتایج ..... ۶۴-۹۷

- ۱-۴ عوامل موثر بر فرایند تهیه پودر ..... ۶۴
- ۱-۱-۴ تغییرات pH محیط پس از انجام واکنش با pH واکنشگرها ..... ۶۴
- ۲-۱-۴ تغییرات نسبت Ca/P محصولات با pH واکنشگرها ..... ۶۶
- ۳-۱-۴ تغییرات نسبت Ca/P محصولات با Ca/P واکنشگرها ..... ۶۷
- ۴-۱-۴ تغییرات نسبت Ca/P محصولات با غلظت واکنشگرها ..... ۶۷
- ۵-۱-۴ تغییرات نسبت Ca/P محصولات با دفعات شستشوی رسوب ..... ۶۷
- ۶-۱-۴ تغییرات نسبت Ca/P محصولات با زمان همزدن ..... ۷۰
- ۷-۱-۴ ترکیب رسوبهای کلسیم فسفاتی به دست آمده ..... ۷۰

۷۱	۲-۴ ویژگیهای پودرهای تهیه شده
۷۴	۱-۲-۴ شرایط تهیه پودرها
۷۴	۲-۲-۴ نسبت Ca/P و ترکیب پودرهای تهیه شده
۷۵	۳-۲-۴ آنالیز حرارتی
۷۵	۴-۲-۴ چگالی پودرها
۷۹	۵-۲-۴ شکل و ابعاد ذرات پودرها
۸۳	۶-۲-۴ پراش پرتو ایکس
۸۸	۷-۲-۴ طیف سنجی فرسرخ
۹۳	۸-۲-۴ سطح ویژه
۹۳	۹-۲-۴ ثوابت شبکه و حجم سلول واحد
۹۵	۱۰-۲-۴ اندازه بلورکها
۹۵	۱۱-۲-۴ توزیع اندازه ذرات
۹۵	۱۲-۲-۴ سینترپذیری
۹۷	۱۳-۲-۴ آنالیز شیمیایی ناخالصی های مضر

فصل پنجم: سگالش ..... ۹۸-۱۳۳

۹۸	۱-۵ عوامل موثر بر سنتز
۹۹	۱-۱-۵ عامل pH
۱۰۳	۲-۱-۵ درجه حرارت
۱۰۵	۳-۱-۵ نسبت Ca/P اولیه
۱۰۷	۴-۱-۵ غلظت واکنش کننده ها
۱۰۹	۵-۱-۵ شستشوی رسوب
۱۱۱	۶-۱-۵ زمان همزدن رسوب
۱۱۳	۷-۱-۵ آپاتیت غیراستوکیومتری

۱۱۵	..... ویژگی های پودرهای استوکیومتری و غیراستوکیومتری
۱۱۶	..... پودر استوکیومتری ۱-۲-۵
۱۱۷	..... پودرهای غیراستوکیومتری ۲-۲-۵
۱۱۸	..... رفتار حرارتی ۳-۲-۵
۱۲۰	..... تغییرات سطح ویژه ۴-۲-۵
۱۲۲	..... ثوابت و حجم شبکه ۵-۲-۵
۱۲۸	..... اندازه بلورکها ۶-۲-۵
۱۳۰	..... سینترپذیری پودر استوکیومتری ۷-۲-۵
۱۳۲	..... آپاتیت استوکیومتری به عنوان بیوسرامیک ۸-۲-۵

فصل ششم: نتیجه گیری ..... ۱۳۴-۱۳۷

مراجع ..... ۱۳۸-۱۶۶

## فهرست جدولها

شماره	صفحه
۱-۲	فهرست برخی از آزمایشهای ارزیابی زیست‌سازگاری ..... ۱۰
۲-۲	مقایسه مشخصات مواد زیستی فلزی، پلیمری و سرامیکی ..... ۱۵
۳-۲	مقایسه ترکیب و خواص چند نوع بیوسرامیک متداول ..... ۱۶
۴-۲	عمده‌ترین کلسیم فسفاتهای دارای کاربرد بیولوژیک ..... ۲۴
۵-۲	عمده‌ترین ترکیبات کلسیم فسفاتی بر مبنای رابطه ۱-۲ ..... ۲۵
۶-۲	مقایسه خواص مکانیکی هیدروکسی آپاتیت و $\beta$ -TCP با استخوان و مینای دندان ..... ۳۸
۷-۲	روشهای سنتز هیدروکسی آپاتیت ..... ۴۲
۱-۳	مقدار مواد اولیه استفاده شده بر حسب نسبت Ca/P مورد نظر ..... ۵۶
۱-۴	تغییرات pH محیط واکنش با pH واکنشگرها در درجه حرارت‌های مختلف ..... ۶۵
۲-۴	تغییرات نسبت Ca/P محصولات واکنش با pH واکنشگرها در درجه حرارت‌های مختلف ..... ۶۶
۳-۴	تغییرات نسبت Ca/P محصولات واکنش با pH واکنشگرها در نسبت‌های Ca/P اولیه مختلف ..... ۶۸
۴-۴	تغییرات نسبت Ca/P محصولات واکنش با غلظت واکنشگرها ..... ۶۹

۶۹	تغییرات نسبت Ca/P رسوب با دفعات شستشو	۵-۴
۷۰	تغییرات نسبت Ca/P رسوب با زمان همزدن	۶-۴
	فازهای کلسیم فسفاتی موجود در رسوبهای تهیه شده در نسبت Ca/P اولیه واکنشگرها برابر	۷-۴
۷۲	با ۱/۶۷ و در pH و درجه حرارت‌های مختلف واکنشگرها	
	فازهای کلسیم فسفاتی موجود در رسوبهای تهیه شده در درجه حرارت ۲۰°C در pH ها	۸-۴
۷۳	و نسبت‌های Ca/P مختلف واکنشگرها	
۷۴	شرایط تهیه پودرهای هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری و غیراستوکیومتری	۹-۴
۷۵	نسبت Ca/P و ترکیب پودرهای آپاتیت استوکیومتری و غیراستوکیومتری	۱۰-۴
۷۵	چگالی پودرهای مورد آزمایش	۱۱-۴
۹۳	سطح ویژه پودرهای مورد آزمایش پس از حرارت دیدن در درجه حرارت‌های مختلف	۱۲-۴
۹۴	ثوابت شبکه نمونه‌های مورد آزمایش پس از حرارت دیدن در درجه حرارت‌های مختلف	۱۳-۴
۹۴	حجم سلول واحد نمونه‌های مورد آزمایش پس از حرارت دیدن در درجه حرارت‌های مختلف	۱۴-۴
۹۵	اندازه بلورکهای نمونه‌های مورد آزمایش پس از حرارت دیدن در درجه حرارت‌های مختلف	۱۵-۴
۹۷	چگالی کلی نمونه HAP-1.67 پس از سینتر در درجه حرارت‌های مختلف	۱۶-۴
۹۷	مقدار ناخالصی‌های مضر در پودر HAP-1.67	۱۷-۴
۱۰۱	ثوابت تفکیک و تجمع بعضی از ترکیبات موثر در تشکیل کلسیم فسفات‌ها	۱-۵
۱۳۳	مقایسه ناخالصی‌های رسوب شسته شده HAP-1.67 و استاندارد ASTM F1185-88	۲-۵