

لایه نشانی سرامیک مذاب (FDC) روشی بهینه جهت ساخت کامپوزیت‌های پیزوالکتریک

فریار عین‌خواه، نفیسه سهرابی، زیار تعلی نعمتی

دانشگاه صنعتی اصفهان

feinkhah@alum.sharif.edu

چکیده: کامپوزیت‌های پیزوالکتریک سرامیک- پلیمری به روش‌های مختلفی ساخته می‌شوند که روش لایه نشانی سرامیک مذاب (FDC) یکی از این روش‌ها است. این روش، یک روش ساخت قطعات سه بعدی به صورت ساخت قالب بدون شکل (solid freeform fabrication) SFF می‌باشد. در این روش قطعات بصورت لایه به لایه و کنترل شده توسط کامپیوتر از فایل CAD (computer-aided design) بر روی یک سطح بدون نگهدارنده ساخته می‌شوند. از این طریق بصورت مستقیم یا غیر مستقیم در ساخت کامپوزیت‌های پلیمر- سرامیک استفاده می‌شود. در روش مستقیم لایه نشانی سرامیک مذاب، از فیلمان پلیمری ترموپلاست حاوی ۵۵٪-۵۰ پودر سرامیکی جهت ساخت طرح مورد نظر استفاده می‌شود. به کمک این روش امکان ایجاد ساختارهای جدید با ترکیب‌ها و پیوستگی‌های مختلف جهت کاربردهای متنوع و همچنین قابلیت ساخت کامپوزیت‌ها با نسبت‌های حجمی و ریزساختارهای مختلف وجود دارد. یکی از مزایای روش لایه نشانی سرامیک مذاب نسبت به بقیه روش‌های نمونه‌سازی سریع (RP) قابلیت این پروسه برای ساخت قطعات با هر نوع ماده، با هر اندازه و ساختارهای پیچیده (حتی با ابعاد کمتر از چند میلیمتر) می‌باشد. در این نوشتار ضمن بررسی کلیات، مزایا و معایب این روش در ساخت کامپوزیت‌های پیزوالکتریک برخی نتایج حاصل توسط محققان ارائه شده است.

کلمات کلیدی: لایه نشانی سرامیک مذاب، کامپوزیت‌های پیزوالکتریک، نمونه‌سازی سریع.

۱- مقدمه

پیزوالکتریسیته را می‌توان به توانایی و قابلیت یک ماده برای ایجاد بار الکتریکی متناسب با تنش و کرنش مکانیکی اعمالی، تعریف نمود. خاصیت پیزوالکتریسیته یک خاصیت دو طرفه است. در حالت پیزوالکتریک مستقیم، با اعمال تنش به ماده میدان الکتریکی ایجاد می‌شود و در حالت معکوس میدان الکتریکی اعمالی باعث ایجاد کرنش در ماده می‌شود [۱].

این خاصیت اولین بار توسط برادران کوری (پیر و ژاکوب) در سال ۱۸۸۰ کشف شد. تا آن زمان فقط دو نوع ماده فروالکتریک نمک راشل و فسفات دی هیدروژن پتاسیم، شناخته شده بود. اما طی دهه ۱۹۴۰، اکسیدهای تیتانیوم و باریم و سپس تیتانات باریم به جمع گروه مواد پیزوالکتریک اضافه شدند و به تدریج طی این سال‌ها مهمترین و اصلی‌ترین گروه سرامیک‌های پیزوالکتریک، یعنی خانواده PZT (اکسید تیتانیوم زیرکونات سرب) ساخته شد و به تدریج با رشد و توسعه آنها، کاربردهای زیادی در ساخت تجهیزات صنعتی مطرح گردید [۲].

مواد پیزوالکتریک به دلیل کاربردهای فراوان در انواع سیستم‌های الکترومکانیک بسیار مورد توجه بوده است. از بین انواع سرامیک‌های پیزوالکتریک، PZT جزء مهم‌ترین و اصلی‌ترین گروه به شمار می‌آید. سرامیک‌های PZT، مزایای بیشماری از قبیل ارزان بودن، صرفه اقتصادی و راحتی روش‌های ساخت دارند. همچنین دارای ضریب کوپلینگ الکترومکانیکال مناسب و ضریب دی الکتریک بالا می‌باشند.

علاوه بر مزایای فوق، پیزو الکتریک‌های PZT دارای محدودیت نیز می‌باشند. مثلاً ضریب هیدرواستاتیک (dh) و ضریب ولتاژ هیدرواستاتیک (gh) پایینی دارند. از طرفی امپدانس آکوستیک بالا و سازگاری ضعیف آکوستیکی با آب و محیط‌هایی که امواج از آنها ارسال و یا دریافت می‌شوند، دارا می‌باشد. علاوه بر آن، PZT نمی‌تواند به راحتی روی سطوح انحناء دار شکل بگیرد و نمی‌توان آنها را به اشکال انحناء دار و پیچیده جهت طراحی مبدل‌ها ساخت. به این دلیل که دارای ساختار بسیار شکننده و ترد می‌باشند. از طرفی نویزهای مزاحم زیادی در مورد رزونانس آنها وجود دارد که گسترش آنها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳ و ۴].

دو مسئله بسیار مهم در این بخش مطرح بوده است. یکی فرایند/ فرایندهای ساخت مخصوصاً در قطعات با شکل و یا طراحی پیچیده و یا کامپوزیتی و دیگری خواص نهایی سیستم. در جهت کنترل و دستیابی به خواص مورد نظر در هر دو بخش، پلیمرها در ساخت کامپوزیت‌های پلیمر - سرامیک بکار گرفته شدند. از طرفی از آن جایی که خواص پلیمرها و سرامیک‌های پیزو الکتریک به تنهایی نیازهای صنعتی را برآورده نمی‌کرد، ساخت کامپوزیت‌های پلیمر-سرامیک از دهه ۱۹۸۰ شروع شد و رشد چشمگیری پیدا کرد. کامپوزیت‌های پیزو الکتریک شامل سرامیک پیزوی فعال در زمینه پلیمر غیر فعال می‌باشد که دارای خواص بسیار مناسب در مقایسه با مواد مونولیتیک می‌باشد. طی دو دهه اخیر، محققان روش‌های مختلف ساخت کامپوزیت‌های پیزو الکتریک و بهبود خواص آنها را بررسی کرده‌اند [۵ و ۶].

اکثر روش‌های ذکر شده در ساخت قطعات با طراحی‌های پیچیده، محدودیت‌های زیادی دارند. در زمینه توسعه محصولات، ساخت نمونه یکی از مراحل وقت‌گیر و پرهزینه ساخت است. در طول چند دهه اخیر روش‌های جدیدی بررسی شده که در آن از فایل کامپیوتری CAD برای ساخت مدل کاربردی سرامیکی، فلزی و پلیمری بدون نیاز به قالب استفاده می‌شود. این روش مزایای بیشماری از جمله بهبود طراحی و صرفه جویی در مواد را دارد. به این روش‌ها، روش‌های نمونه‌سازی سریع یا ساخت جامد بدون شکل^۱ گفته می‌شود که نه تنها جهت ساخت نمونه کاربرد دارند، بلکه با پیشرفت‌های اخیر جهت تولید مستقیم محصولات با تیراژ کم و ساخت قالب و بقیه ابزار فلزی یا سرامیکی نیز به کار برده می‌شوند [۷]. در این روش انعطاف‌پذیری جهت ساخت نمونه با اشکال پیچیده بدون نیاز به ابزار خاص وجود دارد. امروزه به کمک این روش‌ها، طی چند روز می‌توان به محصول نهایی دست یافت که در مقایسه با روش‌های سنتی که هفته‌ها یا ماه‌ها برای ساخت قطعات یا ابزار پیچیده قطعات طول می‌کشید، بسیار قابل ملاحظه است. قطعات پیزوالکتریک، بیوسرامیک و کامپوزیت‌های متعددی با روش‌های مختلف نمونه‌سازی سریع ساخته شده و آن را به عنوان روش مناسبی جهت ساخت ابزارهای الکترومکانیکی با بهترین قابلیت درآورده است [۱۰-۶].

مزایای روش نمونه‌سازی و ابزار سازی سریع عبارتند از:

- کاهش زمان ساخت و رساندن محصولات جدید به طور وسیع به بازار
- صرفه اقتصادی به خاطر حذف ابزارهای ساخت
- تسهیل و انعطاف‌پذیری طراحی قطعات
- کاهش سعی و خطا برای ساخت ابزار
- امکان ساخت قطعات پیچیده سرامیکی

روش‌های نمونه‌سازی سریع شامل روش استرئولیتوگرافی (SLA)، تف جوشی لیزری (SLS)، ساخت لایه‌ای قطعات (LOM)، ماسک نوری (SGC)، چاپ سه بعدی (۳D-Printing) و لایه نشانی سرامیک مذاب (FDC) می‌باشد.

بطور اجمالی می‌توان گفت روش استرئولیتوگرافی (SLA) شامل پلیمریزاسیون مواد پلیمری از حالت مایع به

^۱ RP (Rapid Prototyping) or (SFF) Solid free from fabrication



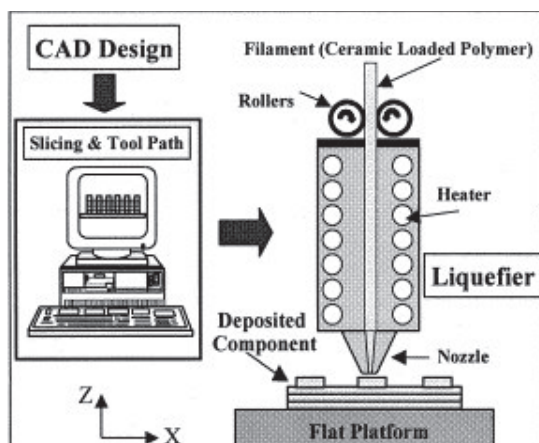
جامد تحت تاثیر اشعه ماوراء بنفش (UV) می باشد [۱۱]. روش تف جوشی لیزری (SLS) بر مبنای جوش دادن یا ترکیب مواد پودری شکل با ابعاد ریز بوسیله اشعه لیزر CO_2 با قدرت بالا (۵۰ وات) بنا شده است [۱۲]. در روش ساخت لایه‌ای، قطعات از لایه‌های باریک ساخته می‌شوند. لایه‌ها به صورت پی در پی با استفاده از یک چسب حساس به دما و فشار به یکدیگر متصل می‌شوند. این لایه‌ها توسط اشعه لیزر CO_2 با قدرتی حدود ۲۵-۵۰ وات با طول موج اشعه مادون قرمز ۱۰/۶ میکرومتر بریده می‌شوند [۱۳]. روش ماسک نوری از نظر انجماد فتو پلیمر رزین، شبیه به روش تف جوشی لیزری می‌باشد. با این تفاوت که بجای نور لیزر از اشعه ماوراء بنفش استفاده می‌شود. روش چاپ سه بعدی، با پخش و پهن کردن پودر مواد بر روی یک سطح صاف آغاز می‌شود. مواد چسبنده بصورت انتخابی و کنترل شده پودرها را بهم می‌چسباند. محصول تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرد تا پخت نهایی انجام و مواد زائد خارج شود. سپس سطح قطعه کار توسط یک پیستون به مقدار ضخامت لایه بعدی پائین می‌رود تا لایه بعدی مجدداً روی آن ساخته شود. از مزایای این روش، توانایی ساختن نمونه با استفاده از طیف وسیعی از مواد شامل سرامیک‌ها، فلزات و کامپوزیت‌های فلز - سرامیک و مواد پلیمری می‌باشد. یکی از روش‌های مطرح، روش لایه نشانی مذاب می‌باشد که در ادامه توضیح داده می‌شود. این روش جهت ساخت انواع سرامیک‌های پیزو الکتریک توسعه یافته و بصورت تجاری نیز در آمده است. به کمک این روش امکان ایجاد ساختارهای جدید زیادی با ترکیب‌ها و پیوستگی‌های مختلف، جهت کاربردهای متفاوت فراهم شده است. همچنین قابلیت ساخت کامپوزیت‌ها با نسبت‌های حجمی مختلف و ریزساختارهای مختلف وجود دارد که این امکان در روش‌های ساخت کامپوزیت سنتی وجود نداشت. کامپوزیت‌های تولید شده به این روش دارای خواص بهتری نسبت به روش سنتی ساخت کامپوزیت‌ها می‌باشند. چون کنترل فازی بصورت تناوبی در ساختار به صورت میکرو و ماکرو وجود دارد. انواع طراحی‌های ساخته شده شامل لانه زنبوری، سه بعدی، نردبانی، میله‌ای، حلقوی و خوشه‌ای می‌باشند [۱۴]. یکی از مزایای این روش نسبت به بقیه روش‌های نمونه‌سازی سریع، قابلیت این فرایند جهت ساخت قطعات با هر نوع ماده، هر اندازه و ساختارهای پیچیده (حتی با ابعاد کمتر از چند میلیمتر) می‌باشد. فرایند لایه نشانی سرامیک مذاب جهت ساخت سرامیک‌های ساختاری (structural ceramics)، تابعی (functional ceramics) و بيو (Bio ceramics) مثل Al_2O_3 ، PZT، Si_3N_4 ، هیدروکسی آپاتیت و فولاد زنگ نزن (به منظور استفاده در کاربردهای ساختاری، الکتروسرامیک‌ها و بیوسرامیک‌ها) بکار می‌رود. تلفات مواد مصرفی در این فرآیند بسیار ناچیز می‌باشد. همچنین تجهیزات فرآیند، ساده و ارزان می‌باشد [۱۵].

۲- نمونه سازی به روش لایه نشانی سرامیک مذاب (FDC)

فرآیند لایه نشانی سرامیک مذاب یکی از روش‌های ساخت بدون شکل جامد و بر پایه تکنیک لایه نشانی مذاب^۱ است که توسط شرکت Stratasys برای ساخت پلیمرها، موم‌ها، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های سرامیک-پلیمر در دهه ۹۰ میلادی تجاری شد. در این روش از فیلمان حاوی ذرات سرامیکی در چسب ترموپلاست استفاده می‌شود. شکل (۱) و (۲) شماتیکی از روش لایه نشانی سرامیک مذاب را نشان می‌دهد. این روش شبیه اکستروژن پیستون مستقیم است که فیلمان‌های سرد تغذیه شده به عنوان پیستون عمل می‌کنند. فیلمان با یک جفت قرقره متحرک به سمت مایع کننده گرم (Heated Liquefier) هدایت می‌شود. در این روش حرکت قرقره‌های متحرک با کامپیوتر کنترل می‌شود. وقتی فیلمان‌ها به گرم کننده می‌رسند، چسب موجود در آنها ذوب و نرم شده و به عنوان حامل ذرات سرامیکی عمل می‌کند. سپس محصول مخلوط، اکستروژن شده و از سیستم خارج می‌شود [۱۶ و ۱۷].

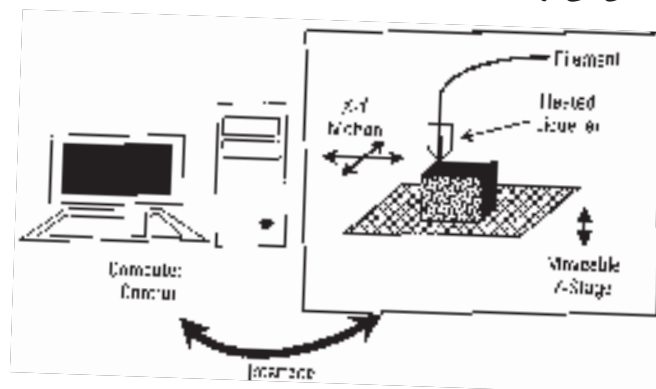
¹ FDM(Fused Deposition Modeling)





شکل ۱- شماتیکی از فرآیند لایه نشانی سرامیک مذاب [۱۶].

مواد حاصل از اکستروژن روی سطح قرار می‌گیرد که میله (Road) خوانده می‌شوند. پهنای و ضخامت این میله‌ها توسط مصرف کننده تعیین می‌گردد.



شکل ۲- شماتیکی از فرآیند FDM [۱۶].

با توجه به این پهنای نازل مناسب برای اکستروژن انتخاب می‌شود. پهنای میله معمولاً $1/2$ تا $1/5$ برابر اندازه نازل است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که فشار اکستروژن، با کاهش اندازه نازل و افزایش طول نازل، افزایش می‌یابد. فیلمان‌های اکستروژن شده در بالای سطح بدون فیکسچر نشست می‌کنند. در این مرحله، حرکت نازل در جهت x و y توسط کامپیوتر براساس هندسه قطعه کنترل می‌شود. در واقع ابتدا طرح کلی ایجاد می‌شود و سپس پیوندهای درونی شکل می‌گیرد و لایه کامل می‌شود. بعد از اینکه اولین لایه شکل گرفت، سطح در جهت z به پایین حرکت می‌کند و سپس لایه‌های بعدی روی لایه اول می‌نشینند. ضخامت لایه‌ها می‌تواند از $25\mu m$ تا $1mm$ تغییر کند. به این ترتیب قطعه خام شکل می‌گیرد. پیوند بین لایه‌ها در اثر چسبندگی پلیمر و یا دوباره ذوب شدن نسبی لایه قبلی ایجاد می‌شود. ویژگی‌های فیلمان تغذیه شده یکی از مهم‌ترین پارامترها در موفقیت فرآیند لایه نشانی سرامیک مذاب است [۱۸ و ۱۵].

بعد از ساخت قطعه خام توسط این روش، قطعات به سمت محفظه عملیات حرارتی هدایت می‌شوند تا چسب‌ها خارج شده و تا رسیدن به دانسیته نهایی زینتر شوند. در نهایت عملیات پرداخت سطحی انجام می‌شود. موفقیت نهایی فرآیند لایه نشانی سرامیک مذاب و تولید قطعه بدون عیب، به کنترل و درک متغیرهای فرایند بستگی دارد، با اینکه کنترل همه متغیرها و ارتباط بین آنها کار ساده‌ای نمی‌باشد [۱۴].

در این فرایند، فرمولاسیون، مشخصات فیزیکی و تهیه فیلمان مناسب گام نخست محسوب می‌شود. انتخاب پلیمر مناسب با خواص و رفتار مناسب، مسئله بعدی است. داشتن سیستم کامپیوتری با قابلیت‌های بالا جهت امکان طراحی‌های سه بعدی نیز از ضروریات است. کنترل عملیات حرارتی پس از شکل‌دهی در راستای رسیدن به قطعه سالم با مشخصات مورد نظر نیز حائز اهمیت فراوان است.

۲-۱-تهیه فیلمان

اولین و کلیدی‌ترین مرحله ساخت قطعه، ساخت فیلمان کامپوزیتی با خواص و ابعاد مناسب می‌باشد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که بزرگترین مانع در به کار بردن مواد جدید در پروسه لایه نشانی سرامیک مذاب، ساخت فیلمان با خواص مناسب است.

مراحل ساخت فیلمان کامپوزیتی به این صورت می‌باشد که ابتدا پودر سرامیکی با اندازه ذرات، مساحت سطح و دانسیته مشخص با پراکنده ساز مناسب پوشش داده می‌شود [۱۷]. در اکثر فرآیندهای ساخت سرامیک‌ها پودر در یک حلال سیال پخش می‌شود که در مورد این روش، سیال یک چسب گرمانرم ذوب شده است. چون سیستم سرامیکی شامل اجزاء مختلف است، یک سری پراکنده ساز برای پایداری مخلوط در مقابل آگلومراسیون لازم است. در این مرحله فیلمان با حدود ۵۵-۳۵٪ سرامیک تهیه می‌شود. پخش پودر در پلیمر اثر شدیدی روی خواص رئولوژی فیلمان تولید شده دارد. هر چه پودر در یک سیال پلیمری بهتر پخش شود، ویسکوزیته محصول کمتر و در اکستروژن، درصد جامد اضافه شده می‌تواند بیشتر باشد. پراکنده ساز نباید خواص مکانیکی، حرارتی یا رئولوژیکی پلیمر مخلوط را تغییر دهد. از طرفی روی مدول الاستیک فیلمان نباید تاثیر بگذارد. همچنین بعد از ساخت قطعه باید بتوان آنرا به طور کامل توسط تجزیه حرارتی خارج کرد تا از هرگونه آلودگی قطعات سرامیکی هنگام زینتر جلوگیری نمود [۱۹].

در مرحله بعدی پودر در آسیاب گلوله‌ای به مدت زمان مناسب مخلوط شده و سپس مخلوط حاصله فیلتر می‌شود. محصول به مدت زمان مناسب در خشک کن خشک شده و سپس در رئومتر چرخشی با مقدار مناسبی چسب پلیمری مخلوط می‌شود. در مرحله بعد، مخلوط حاصله گرانول می‌شود. قبل از آزمایش، گرانول‌ها در دسیکاتور محافظت و سپس به سمت اکستروژن هدایت می‌شوند. فیلمان‌های اکستروژن شده با حاملی که سرعتی متناسب با سرعت اکستروژن دارد، جمع شده و از نظر ابعادی کنترل می‌شوند. در مرحله بعد فیلمان‌ها دور قرقره پیچیده شده و در یک محیط کنترل شده PH نگهداری می‌شود [۱۷].

۲-۱-۱- خواص فیلمان

فیلمان باید خواص مکانیکی، حرارتی و رئولوژیکی مناسبی داشته باشد. از نظر خواص مکانیکی فیلمان باید استحکام کافی برای جلوگیری از شکست، حین باز شدن از قرقره را داشته باشد. علاوه بر آن چون فیلمان به عنوان پیستون اکستروژن ماده مذاب در طول نازل‌های با ابعاد کم عمل می‌کند. باید استحکام مناسب برای این کار را هم داشته باشد [۲۰]. از نظر خواص رئولوژیکی نیز چون فرآیند لایه نشانی سرامیک مذاب نوعی اکستروژن گرم است، ویسکوزیته ماده مذاب باید در محدوده مشخصی باشد. از یک طرف ویسکوزیته باید به اندازه کافی کم باشد تا در طول مایع کننده پمپ شود و پهنای میله مناسبی با حجم و نرخ رسوب مناسب ایجاد کند. از طرف دیگر، ویسکوزیته کافی برای نشست مناسب روی سطح برای جلوگیری از مشکلات پرداخت نهایی تا حد امکان لازم است [۲۱].

بررسی‌ها نشان می‌دهد که دما، نسبت حجمی جامد و مقدار پخش کننده، از مهمترین عوامل موثر بر ویسکوزیته هستند. مدل‌های مختلف جهت بررسی رفتار ویسکوزیته سرامیک در منابع گزارش شده است که در ادامه به چند مورد اشاره می‌شود:

(۱) مدل کازمن: بر اساس این مدل ویسکوزیته از رابطه زیر تبعیت می‌کند:

$$\ln \eta = A' \times \frac{B'}{\ln \frac{T}{T_k}}$$

که در آن:

A' و B': اعداد ثابت

T: درجه حرارت

T_k: دمای کازمن (ثابت)

۲) مدل VFT: بر اساس این مدل، تغییرات ویسکوزیته با دما بصورت ذیل می‌باشد:

که در آن:

A' و B': اعداد ثابت

T: درجه حرارت

T₀: دمای ثابت

$$\ln \eta = A' \times \frac{B'}{T - T_0}$$

۳) مدل آنیدرید-فرنکل: این مدل، مدلی است که بر اساس اکتیواسیون انرژی ویسکوز فلو است. مشکل

این مدل وابستگی خود اکتیواسیون به دماست.

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{u}{KT}$$

خود u تابع دماست U=U₀f(T) به عبارت دیگر چون خود u تابعی از درجه حرارت است بهتر است فرمول به

صورت زیر نوشته شود.

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{u_0(T)}{KT}$$

براساس هر سه مدل واضح است که با افزایش دما، ویسکوزیته کاهش می‌یابد. البته رفتار مدل‌ها، با یکدیگر متفاوت است و معمولاً هم از رفتار ایده‌آلی انحراف نشان می‌دهند. به عنوان مثال اثر دما روی ویسکوزیته طبق مدل نهایی، می‌بایست از یک رابطه آرنیوسی تبعیت کند ولی عملاً اینطور نیست [۱۷].

متغیرهای کلیدی که نیاز به توجه ویژه دارد شامل ویسکوزیته، مدول پیچشی، استحکام و رفتار چسبندگی پیوند است. اکثر عیوب فرایند لایه نشانی سرامیک مذاب ناشی از محدودیت‌های سخت‌افزاری (شکل و اندازه نازل)، محدودیت‌های نرم‌افزاری (روش ساخت) و ویژگی‌های ماده (زمان سفت شدن، رئولوژی، چسبندگی، ابعاد هموژن، پخش پودر در چسب و خواص مکانیکی) می‌باشد [۲۲].

برای ساخت قطعه با خواص مناسب هر گونه عدم ایجاد پیوند بین میله‌های مجاور و لایه‌های مجاور یا هرگونه ناکاملی در پرشدن هر قسمت قطعه باعث ایجاد عیوب در قطعه نهایی می‌شود.

البته برخی از عیوب سطحی نیز با روش‌های پرداخت سطحی بعد از ساخت قطعه می‌توانند حذف شوند. عیوب عمده دیگر، با کنترل پارامترهای فیلمان و بهینه‌سازی پارامترهای سخت‌افزاری و نرم‌افزاری باید کنترل شود. با کنترل این عوامل می‌توان به خواص مناسبی از نظر دانسیته، خواص مکانیکی، انقباض و ریزساختار تقریباً بدون عیب دست یافت [۲۳].

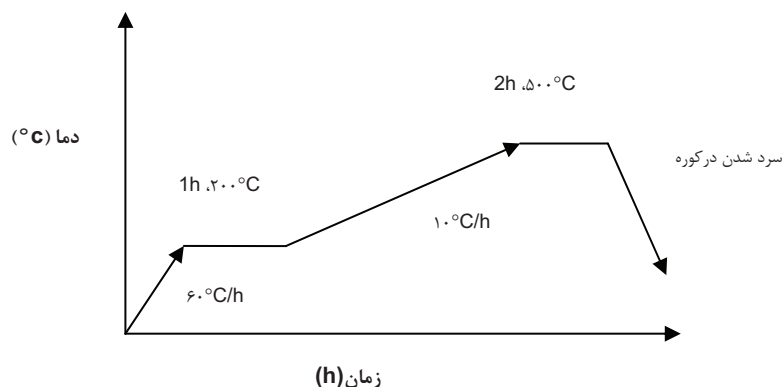
۲-۲- عملیات حرارتی - چسب زدایی و زینترینگ

براساس بررسی‌های انجام گرفته [۲۴] بر پایه آنالیز ترموگراویمتریک (TGA) در نمونه‌های پی‌زو کامپوزیت چسب زدایی شامل سه مرحله زیر می‌باشد:

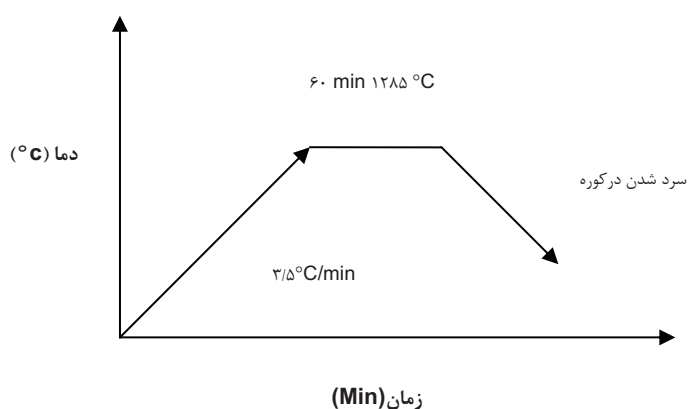
ابتدا عملیات حرارتی در اتمسفر هوای ساکن و دمای حدود ۵۰۰°C به مدت ۴ ساعت انجام می‌شود. نرخ حرارت دهی ۶۰°C/hr از دمای اتاق تا ۲۰۰°C و ۱۰°C/hr از ۲۰۰°C تا ۵۰۰°C می‌باشد. سپس نمونه‌ها در بوته آلومینایی و بستر ذرات درشت PZT قرار می‌گیرند. زینترینگ در دمای بالا (معمولاً حوالی ۱۲۸۵°C) به مدت یک ساعت در اتمسفر حاوی PbO اضافی (برای جلوگیری از کاهش سرب حین زینترینگ) در محفظه آلومینایی با در پوش انجام می‌شود. نرخ حرارت دهی ۳/۵°C/min می‌باشد. میزان اکسیژن درون کوره کنترل نشده است [۲۴].

نمونه‌ای از نمودارهای عملیات حرارتی شامل خروج چسب و زینترینگ در شکل‌های ۳ و ۴ آمده است. کنترل هر دو مرحله از اهمیت بالایی جهت دستیابی به خواص نهایی مورد نظر و ساخت قطعه سالم برخوردار می‌باشد.





شکل ۳- نمودار خروج چسب PZT [۲۴]



شکل ۴- نمودار زینترینگ نمونه [۲۴]

۲-۳- عملیات قطبش و پیر سازی

بعد از زینترینگ قطعات، نمونه‌ها قطبی می‌شوند. بعد از عملیات پیرسازی نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت، ساختار سرامیکی حاصله در پلیمر اپوکسی قرار می‌گیرد. جهت خروج کامپوزیت‌ها از پایه و برداشتن اپوکسی اضافه، نمونه‌ها ماشین کاری می‌شوند. سپس ساختار سرامیک- پلیمر الکتروود گذاری شده و دوباره با همان شرایط قطبی می‌شوند. در نهایت جهت بررسی خواص الکترومکانیکی، تحت آزمایش قرار می‌گیرند [۲۵].

۳- مزایای کاربرد روش لایه نشانی سرامیک مذاب

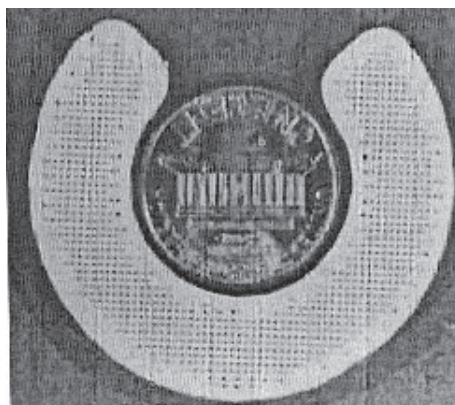
به کمک این روش امکان ساخت ساختارهای جدید زیادی با ترکیب‌های متفاوت و پیوستگی‌های مختلف، برای کاربردهای متعدد فراهم شده است. قابلیت ساخت کامپوزیت‌ها با نسبت‌های حجمی مختلف و ریزساختارهای گوناگون وجود دارد که این امکان در روش‌های ساخت کامپوزیت سنتی وجود نداشت و یا به سختی حاصل می‌شد.

کامپوزیت‌های تولید شده به این روش دارای خواص بهتری نسبت به روش سنتی هستند. چون کنترل فازی بصورت تناوبی در ساختار به صورت میکرو و ماکرو وجود دارد، طراحی‌های گوناگون نیز میسر می‌باشد. طراحی‌های ساخته شده شامل لانه زنبوری، میله‌ای، حلقوی، خوشه‌ای می‌باشد [۱۴].

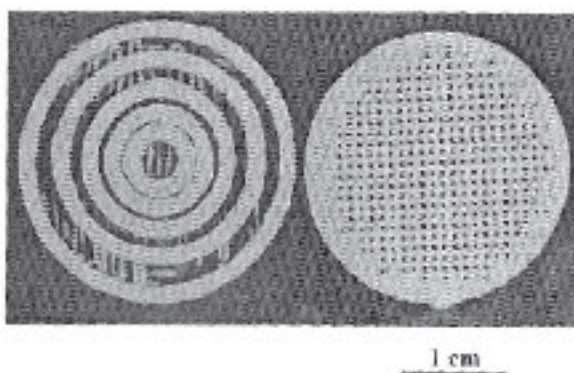
یکی از مزایای این روش نسبت به بقیه روش‌های RP، قابلیت این پروسه برای ساخت قطعات با هر نوع ماده، با هر اندازه و ساختارهای پیچیده (حتی با ابعاد کمتر از چند میلیمتر) می‌باشد.

۴- بررسی شکل سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های ساخته شده به روش FDC

همانگونه که اشاره شد، فرایند لایه نشانی سرامیک مذاب جهت ساخت انواع سرامیک‌ها در کاربردهای مختلف به کار رفته است. به عنوان مثال صفری و همکاران قطعات متعدد سرامیکی PZT را به روش لایه نشانی سرامیک مذاب ساخته‌اند. همانطور که در شکل (۵) و (۶) مشاهده می‌شود انواع ساختارهای Annular Ring , C-Ring Actuator ۲-۲ و ۳-۳ نردبانی طراحی و ساخته شده‌اند [۲۲].



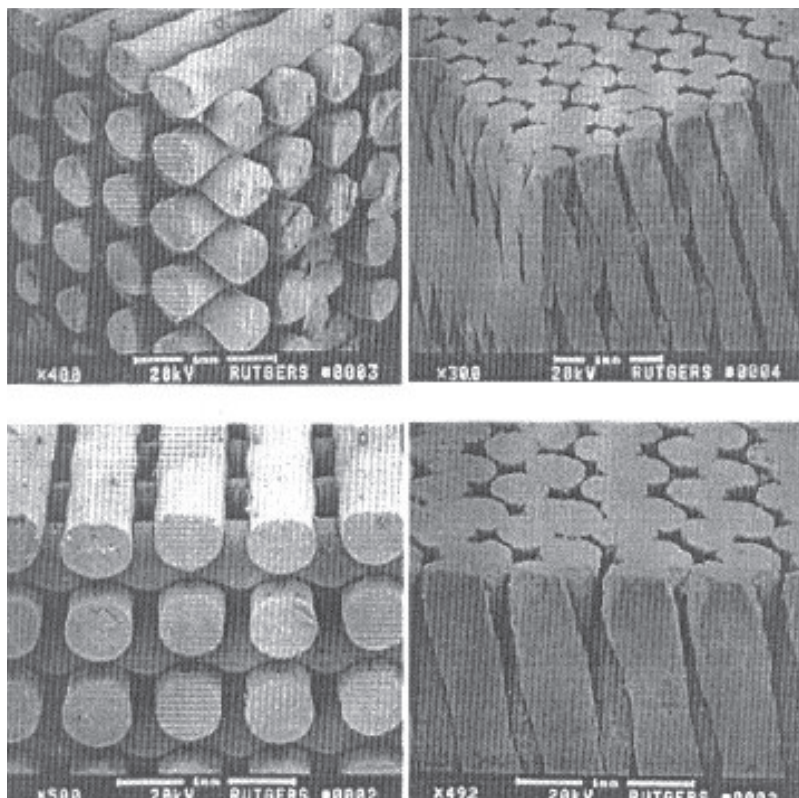
شکل ۵- C-ring actuator با ساختار ۳-۳ نردبانی [۲۲].



شکل ۶- ساختار 2-2 Annular ring و 3-3 Ladder [۲۲].

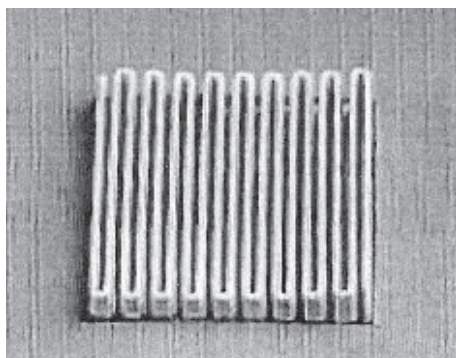
شکل (۷) ریز ساختار ۳-۳ نردبانی سرامیک PZT قبل از پر شدن با اپوکسی که توسط روش لایه نشانی سرامیک مذاب تولید شده است، را نشان می‌دهد [۲۲].

شکل سمت چپ بالا نمای جانبی و شکل سمت چپ پایینی، نمای روبرو از چیدمان ۳-۳ نردبانی را نشان می‌دهد. در این ساختار لایه‌های متوالی با جهت گیری در زاویه ۹۰° ساخته شده است. جزء حجمی فاز سرامیکی در ساختار نشان داده شده به میزان ۷۰٪ می‌باشد و می‌تواند با تغییر عرض و فاصله بین میله‌های سرامیکی خام، تغییر کند. همانگونه که شکل ۷ ریز ساختار سمت چپ بالا نشان می‌دهد، میله‌های سرامیکی به عرض تقریباً $300\mu\text{m}$ و فواصل تقریباً $200\mu\text{m}$ (بین نزدیکترین لبه) قرار گرفته‌اند. شکل شماره ۷ سمت چپ پایین، ساختار یکنواخت با قابلیت تکرار پذیری بسیار مناسب سلول واحد را نشان می‌دهد. شکل سمت راست بالا نیز نمای جانبی دیگر را نشان می‌دهد در حالیکه شکل سمت راست پایینی، نمای روبرو و بالا را نشان می‌دهد. همانطوریکه مشاهده می‌شود در این شکل لایه‌های متوالی در جهت گیری‌هایی غیر از ۹۰° ساخته شده‌اند. با استفاده از جهت گیری‌های متفاوت، تاثیر جهت گیری بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها قابل ارزیابی می‌باشد. جزء حجمی فاز سرامیکی در ساختار نشان داده شده تقریباً ۶۰٪ حجمی می‌باشد. در این شکل میله‌های سرامیکی به عرض تقریباً $275\mu\text{m}$ و فواصل تقریباً $200\mu\text{m}$ (بین نزدیکترین لبه) قرار گرفته‌اند.

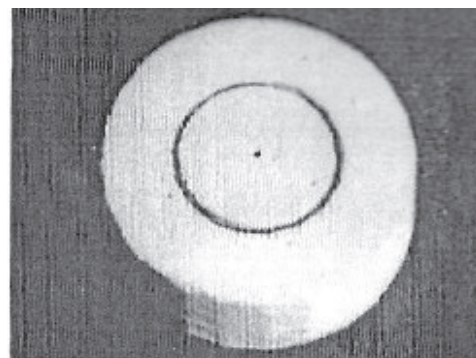


شکل ۷- ریز ساختار ۳-۳ نردبانی سرامیک PZT قبل از پرسیدن با اپوکسی [۲۲].

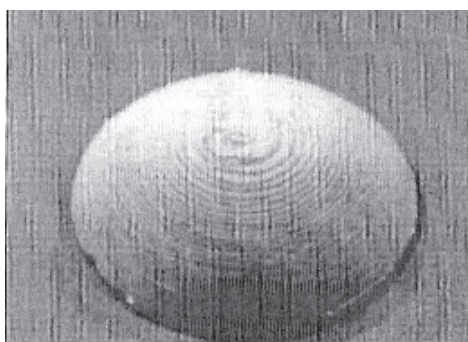
در شکل شماره (۸) ساختار Radial-poled Moonie مشاهده می‌شود. ساختار بعدی ساخته شده از کامپوزیت پلیمر PZT/ با پیوستگی ۲-۲ در شکل (۹) آورده شده است. از دیگر ساختارهای بدست آمده از این ترکیب با دقت ابعادی مناسب، محرک گنبدی شکل (شکل ۱۰) می‌باشد. ابعاد این ساختار به قطر ۳۰mm و ضخامت ۴mm می‌باشد [۱۸].



شکل ۹- طرح ۲-۲ PZT/پلیمر [۱۸]



شکل ۸- طرح Radial-poled Moonie



شکل ۱۰-محرک گنبدی شکل از جنس PZT/ پلیمر [۱۸].

در حالت بلوری نیز این روش به طور کامل برای ساخت داربست‌های متخلخل استخوان موفقیت‌آمیز بوده است. همین‌طور برای ساخت مدل سه بعدی ابزار داخلی بدن به کمک عکس MRI مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱].

۵- خواص نمونه‌های ساخته شده به روش لایه نشانی سرامیک مذاب

جدول (۱) مقایسه خواص مکانیکی قطعات ساخته شده به روش لایه نشانی سرامیک مذاب، پرس ایزو استاتیک سرد و اکستروژن را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود خواص مکانیکی و دانسیته در روش لایه نشانی سرامیک مذاب به مقدار قابل توجهی بهبود یافته است. جدول (۲) نیز مقایسه‌ای بین خواص پیزو الکتریک نمونه‌های کامپوزیتی تولید شده به روش‌های مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقایسه خواص مکانیکی قطعات ساخته شده به روش لایه نشانی سرامیک مذاب و پرس ایزو استاتیک [۲۰].

نمونه	لایه نشانی سرامیک مذاب	اکستروژن	پرس ایزو استاتیک سرد
کامپوزیت FDC صفحه ای	>96	>98	۵۷
کامپوزیت برشکاری	>98	>99	>99
نمونه بالک FDC	$X-Y: 1.16/6 \pm 1.1/3$ $Z: 1.19/3 \pm 1.1/6$	۱۸٪ در همه جهات	۱۶٪ در همه جهات
نمونه پرس شده	824 ± 110	820 ± 150	867 ± 50
	354 ± 10	345 ± 10	365 ± 5

جدول ۲- مقایسه‌ای بین خواص پیزو الکتریک نمونه‌های کامپوزیتی تولید شده به روش‌های مختلف [۲۰].

نمونه	Z(MRayl)	دانسیته (kg/m ³)	d ₃₃ (pC/N)	ضریب اتلاف دی الکتریک	K _p (%)	K _t (%)	درصد حجمی PZT
کامپوزیت FDC صفحه‌ای	۸/۳۴	۲۸۸۰	397 ± 16	۰/۰۲۳	۳۲	۶۸	۲۷
کامپوزیت برشکاری	۹/۷۵	۲۷۷۰	344 ± 20	۰/۰۲۲	۳۱	۶۳	۲۵
نمونه بالک FDC	۳۰/۵۴	۷۷۰۰	664 ± 4	۰/۰۲۳	۷۱	۵۴	۱۰۰
نمونه پرس شده	۳۶/۶۶	۷۸۰۰۰	۶۴۵	۰/۰۲۲	۶۸	۵۶	۱۰۰

۶- نتیجه گیری

سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های پلیمر-سرامیک پیزوالکتریک هم از طریق روش مستقیم و هم غیرمستقیم نمونه‌سازی سریع ساخته می‌شوند. در روش مستقیم لایه نشانی سرامیک مذاب، خواص بهتری در مقایسه با روش‌های سنتی حاصل شده است. کامپوزیت‌های سه بعدی ساخته شده به این روش خواص الکترومکانیکی و ابعادی بسیار مناسبی دارند. بر اساس مطالعات انجام شده، ساختارهای ساخته شده به این روش خواص پیزو الکتریک بسیار خوبی را نیز در مقایسه با سایر روش‌ها از خود نشان می‌دهد این روش امکان ساخت کامپوزیت‌هایی با تناوب‌های فازی کنترل شده، جزء حجمی، میکرو و ماکرو ساختارهای متغیر را فراهم می‌کند.

از دیگر مزایای این روش امکان ساخت انواع قطعات پیچیده سرامیکی (حتی ابعاد کمتر از چند میلیمتر) در مدت زمان کم (چند ساعت) می باشد که این قابلیت ها در روش های ساخت کامپوزیت های سنتی وجود ندارند.

مراجع

1. Jaffe et al., 1971 B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic, New York (1971).
2. Safari A., V. F. Janas., "Processing of Fine Piezoelectric Ceramic/polymer Composites for Transducer Applications", Ferroelectrics, Vol. 196, 1997, pp. 187-190.
3. Safari A., R k panda. Janas V. F "Ferroelectricity; Materials characteristics and applications", Advanced ceramic materials: Key engineering Materials, Vol. 5, 1996, pp. 35-71.
4. Bown L., Next "Generation Acoustic Transducer Materials; 1-3 Piezocomposite and Beyond", Acoustic seminar, February 4, 2000.
5. Smith A., Arden W., "Piezo-composite Materials For Acoustical Imaging Transducers", 21st International Symposium on Acoustical Imaging, March 1994.
6. Tseng A. A., Tanaka M., "Advanced Deposition Techniques for Freeform Fabrication of Metal and Ceramic Parts", Rapid Prototyping journal, Vol. 7, No.1, 2001pp. 6-17.
7. Weeren R. V., Agawala M., Safari A., Whalen P., "Quality of Parts Processed by Fused Deposition", Rapid Prototyping Journal, Vol. 7, No. 1, 2001, pp. 6-17.
8. Jafari M. A., Han W., Mohammadi F., Safari A., "A Novel System for Fused Deposition of Advanced Multiple Ceramics", Rapid Prototyping Journal, Vol. 6, No. 3, 2000, pp.161-174.
9. Bellini A., "New Developments in Fused Deposition Modeling of Ceramics", Rapid Prototyping Journal, Vol. 11, No. 4, 2005, pp. 214-220.
10. Dufaud S. O, Corbel., Stereolithography of PZT ceramic suspensions, Rapid prototyping Journal, Vol. 8, No. 2, 2002, pp. 83-90.
11. Licciulli A., Greco A., Maffezzoli A., "Development of a pre-ceramic Suspension for the free form fabrication of ceramic parts by Stereolithography" Journal of Material Science, Vol. 36, 2001, pp. 99-105.
12. Kathuria Y. P., "Microstructuring by Selective Laser Sintering of Metallic Powder" Surface and coating Technologies, Vol. 116, 1999, pp. 643-647.
13. Lee C. H., Gaffney T. M Thomas C. L., "Soft Tooling For Low Production Manufacturing of Larg Structures" Solid Free form Fabrication Symposium Proceedings, University of Texas at Austin, Texas, Aug. 1996, pp.207-214.
14. Wu S., Rangarajan S., Dai C., Lanarana A., Safari A., "Warm isostatic Pressing of GS44 Si3N4 FDC Part for Defect Removal", Material and Design, Vol. 24, 2003, pp. 681-686.
15. Jafari M. A., Han W., Mohammadi F., Safari A., "A Novel System for Fused Deposition of Advanced Multiple Ceramics", Rapid Prototyping Journal, Vol. 6, No. 3, 2000, pp. 161-174.
16. Allahverdi M., Danforth S. C., Jafari M., Safari A., "Processing of Advanced Electroceramic Components by Fused Deposition Technique", Journal of European ceramic Soc, Vol. 21, 2001, pp. 1485-90.
17. Bandyopadhyay A., Safari A., Panda R. K., "Processing of Piezoelectric by Fused Deposition Technique", J. Am Ceram Soc, Vol. 80, No. 6, 1997, pp. 1366-72.
18. Venkataraman N., Rangarajan S., Safari A., "Feedstock Material Property-Process Relationships in Fused Deposition Of Ceramics (FDC)", Rapid Prototyping Journal, Vol. 6, No. 4, 2000, pp. 244-252.
19. McNulty F., Shanefield J., Danforth C., Safari A., "Dispersion of Lead Zirconate Titanate for Fused Deposition of Ceramics", J. Am ceram. Soc, Vol. 82, No. 7, 1999, pp. 1757-60.
20. Mukesh K. A., Bandyopadhyay A., Safari A., "FDC, Rapid Fabrication of Structural Components", Am Ceram Soc Bulletin, Vol. 75, No. 11, November 1996, pp.59-65.
21. Bandyopadhyay A., Danforth S. C., Safari A., "Effects of Processing History on Thermal Debinding", Journal of Materials Science, Vol. 35, 2000, pp. 3983-3988.
22. Bandyopadhyay A., Panda R. K., McNulty T. F., Mohammadi F., Safari A., "Piezoelectric Ceramics and Composites via Rapid Prototyping Techniques", Rapid prototyping Journal, Vol. 4, No. 1, 1998, pp. 37-49.
23. Grida I., Evants J. R., "Extrusion Freeforming of Ceramics through Fine Nozzles", Journal of European Ceramic Society, Vol. 23, 2003, pp. 629-635.
24. Venkataraman N., Rangrajan S., Mattheewson M. J., Safari A., "Mechanical and Rheological Properties of Feedstock Material for Fused Deposition of Ceramics and Metals (FDC and FDMet) and Their Relationship to Process Performance", Solid Freeform Fabrication Proceeding, 1999, pp.351-36.
25. Stanely M., "Fused Deposition Modeling for Product Development", Prototyping Technology International, 1997.
26. Gwenaelle M. Lous., Ivan A. Cornejo., Safari A., "Fabrication of Piezoelectric Ceramic/polymer Composite Transducers Using FDC", J. Am Ceram Soc, Vol. 83, No. 11, 2000, pp. 124-28.

بررسی ظرفیت و محل قرارگیری یون وانادیم در ساختار رنگدانه زیرکونی آبی وانادیم

میثم ریاحی، محمدعلی فقیهی ثانی، سید محمد مهدی میرحسینی

دانشگاه صنعتی شریف

Meisam.riahi@gmail.com

چکیده: زیرکن میزبان مناسبی جهت ورود فلزات انتقالی و خاک‌های نادر به داخل ساختار بلوری آن می‌باشد. بسته به نوع این فلزات، طیف‌های نسبتاً گسترده‌ای از رنگدانه‌های بر پایه زیرکن تهیه می‌گردد که یکی از مهمترین آنها، رنگدانه آبی وانادیم است. بر اساس تحقیقات صورت گرفته ابتدا دانشمندان بر این عقیده بودند که یون وانادیم در موقعیت دودکاهدرال جایگزین یون زیرکنیم می‌شود. اما با پیشرفت روش‌های آنالیز در دهه آخر قرن بیستم احتمال قرار گرفتن یون وانادیم در موقعیت تتراهدرال یون سیلیسیم افزایش یافت. اخیراً بررسی‌های صورت گرفته روی مدل تقارنی مولکول زیرکن، قرارگیری یون زیرکنیم در موقعیت بین نشین $16g$ (موقعیتی با تقارن C_2) را تقویت کرده است.

کلمات کلیدی: زیرکن، وانادیم، طیف سنجی، عدد همسایگی، ظرفیت.

۱- مقدمه

زیرکن میزبان مناسبی جهت ورود فلزات انتقالی و خاک‌های نادر به داخل ساختار بلوری آن است. بسته به نوع این فلزات، طیف‌های نسبتاً گسترده‌ای از رنگدانه‌های بر پایه زیرکن تهیه می‌گردد. یکی از رنگدانه‌های پرمصرف و مهم، رنگدانه‌های آبی وانادیوم بر پایه زیرکن است که در مقایسه با دیگر رنگدانه‌های آبی دارای مزایای زیر است:

- پایداری دمایی بالاتر
 - ته رنگ تمیزتر و شدت رنگ بیشتر
 - حساسیت کمتر در برابر اتمسفر کوره
 - عدم حساسیت نسبت به ترکیبات مختلف لعاب
 - قابلیت مصرف در کنار رنگ‌های دیگر داخل لعابی و عدم واکنش با آنها [۱]
- علت اصلی ایجاد رنگ آبی قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن و تغییر انرژی اوربیتال‌های یون وانادیوم در اثر میدان لیگاند ناشی از یون‌های همسایه آن است. بنابراین مطالعه در مورد محل قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن و همچنین ظرفیت اتمی آن می‌تواند باعث درک بهتر علت ایجاد رنگ آبی در این رنگدانه گردد. اکثر دانشمندان تا قبل از سال ۱۹۹۵ میلادی بر اساس محاسبات تئوری انجام شده (که در بخش بعد به آن پرداخته خواهد شد) بر این باور بودند که یون وانادیم در ساختار زیرکن در موقعیت دودکاهدرال زیرکنیم قرار می‌گیرد [۲، ۳، ۴].

اما در سال ۱۹۹۵ میلادی آقای تارتاج و همکارانشان طی تحقیقاتی (با انجام آزمون‌های XAS^1 شامل $EXAFS^2$ و $XANES^3$ ، آزمون XRD^4 و همچنین آزمون طیف سنجی مادون قرمز^۵) نشان دادند که یون وانادیم

¹ X-ray Absorption Spectra

² Extended X-ray Absorption Fine Structure

³ X-Ray Absorption Near-Edge Structure

⁴ X-Ray Diffraction

⁵ IR Spectroscopy



در ساختار زیرکن در هر دو موقعیت سیلیسیم و زیرکنیم می‌تواند قرار گیرد. همچنین آنها نشان دادند میزان جانشینی یون وانادیم در موقعیت سیلیسیم بسیار بیشتر از میزان قرارگیری آن در موقعیت زیرکنیم است [۵]. اما در سال ۲۰۰۲ میلادی آقای نیزرت و همکارانشان با تحقیقاتی که در مورد تقارن بلور زیرکن پس از وارد شدن یون وانادیم به درون ساختار آن و تأثیر میدان لیگاند بر موقعیت اوربیتال‌های یون وانادیم انجام دادند (آزمون^۱ PEAS) به این نتیجه رسیدند که یون وانادیم پس از ورود به ساختار زیرکن در موقعیت بین نشین ۱۶g (موقعیتی با تقارن G_2) قرار می‌گیرد [۶].

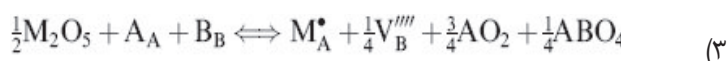
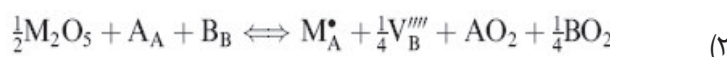
در اینجا ابتدا محاسبات تئوری در تعیین ظرفیت و مکان قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن، سپس نتایج آزمون‌های XAS و طیف سنجی مادون قرمز و در نهایت نتایج آزمون PEAS مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- بررسی ظرفیت و موقعیت قرارگیری یون وانادیم در ساختار زیرکن بر اساس تئوری انرژی آزاد

کاتیون‌های پنج ظرفیتی از لحاظ تئوری می‌توانند در موقعیت زیرکنیم و همچنین سیلیسیم قرار گیرند. برای ایجاد تعادل بار الکتریکی در هنگام ورود کاتیون پنج ظرفیتی در ساختار، لازم است جای خالی فلزی و یا الکترون اضافی در سیستم ایجاد گردد. برای مکانیزم ایجاد جای خالی فلزی دو امکان وجود دارد: مطابق با رابطه ۱ جای خالی می‌تواند جای خالی کاتیونی باشد که توسط کاتیون پنج ظرفیتی جایگزین شده است:



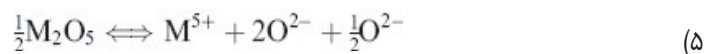
همچنین مطابق روابط ۲ و ۳ جای خالی می‌تواند جای خالی کاتیون دیگر باشد:



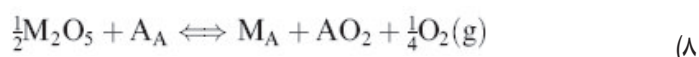
در حالت دیگر، بر اساس محاسبات انجام گرفته توسط آقای اختر [۷] ایجاد الکترون اضافی در موقعیت زیرکنیم از لحاظ سطح انرژی ارجح‌تر است (رابطه ۴).



همچنین برای جایگزینی کاتیون پنج ظرفیتی در ساختار زیرکن پیشنهاد می‌شود این یون‌ها در حالت چهار ظرفیتی به جای حالت پنج ظرفیتی وارد محلول جامد شوند. از این رو روابط زیر برای تأمین تعادل بار الکتریکی پیشنهاد می‌گردد:



مجموع سه رابطه بالا را می‌توان به صورت رابطه ۸ بیان کرد:



با توجه به جدول ۱، انرژی حل شدن کاتیون پنج ظرفیتی در ساختار زیرکن در حالت چهار ظرفیتی نسبت به سایر حالت‌ها کمتر است. بنابراین، این نظریه که کاتیون پنج ظرفیتی در حالت چهار ظرفیتی خود وارد ساختار

¹ Polarized Electronic Absorption Spectra



می‌شود، تقویت می‌شود. همچنین مشخص است که جایگزین شدن وانادیم در موقعیت زیرکسیم بر اساس انرژی حل شدن محتمل‌تر است [۷].

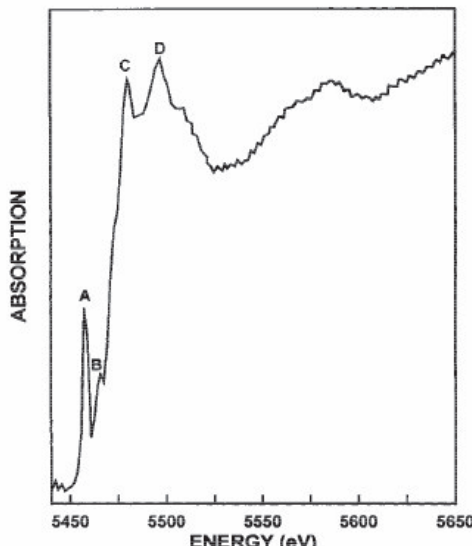
جدول ۱- انرژی حل شدن وانادیوم پنج ظرفیتی در ساختار زیرکن [۷]

موقعیت	انرژی حل شدن (eV) بر اساس رابطه:				
	(۱)	(۲)	(۳)	(۴)	(۵)
سیلیسیم	۷/۸۲	۶/۹۷	۷/۰۳	۱۷/۸۴	-۱۰/۹۲
زیرکسیم	۳/۴۷	۴/۳۲	۴/۳۷	۱۴/۳۴	-۱۶/۰۹

۳- بررسی ظرفیت یون وانادیم درون ساختار زیرکن بر اساس آزمون XANES

با استفاده از XANES به عنوان روشی مؤثر برای پروب کردن ساختار مولکولی، می‌توان نوع پیوند را بررسی نمود و با بررسی نحوه تغییر رزونانس با زاویه نمونه، جهت‌گیری مولکولی را نیز تعیین کرد. همچنین می‌توان ظرفیت یون در ساختار و وضعیت لایه ظرفیت آن را توسط این تکنیک مشخص نمود [۸].

بر اساس محاسبات ارائه شده در قسمت قبل ثابت شد از لحاظ تئوری عناصر پنج ظرفیتی تمایل دارند با ظرفیت چهار خود وارد ساختار زیرکن شوند. همچنین نتایج آزمون XANES (شکل ۱) چهار لبه جذب کاملاً واضح را برای وانادیم در ساختار زیرکن نشان می‌دهد [۹]. بنابر تحقیقات وونگ و همکاران [۱۰] پیک اول در لبه جذب (پیک A) مؤید حضور وانادیم با ظرفیت چهار در ساختار می‌باشد. گرچه شدت این پیک از شدت پیک مربوط به قرار گرفتن یون وانادیوم در موقعیت تتراهدرال (یا تتراهدرال اعوجاج یافته) کمی کمتر است، ولی از قرار گرفتن یون وانادیوم در موقعیت دودکاهدرال (با عدد همسایگی ۸) بسیار بیشتر است.



شکل ۱- آزمون XANES برای یک نمونه رنگدانه آبی پایه زیرکونی [۹]

۴- بررسی محل قرار گیری یون وانادیم درون ساختار زیرکن بر اساس

آزمون‌های EXAFS، XRD، IR و PEAS

۴-۱- نتایج آزمون EXAFS

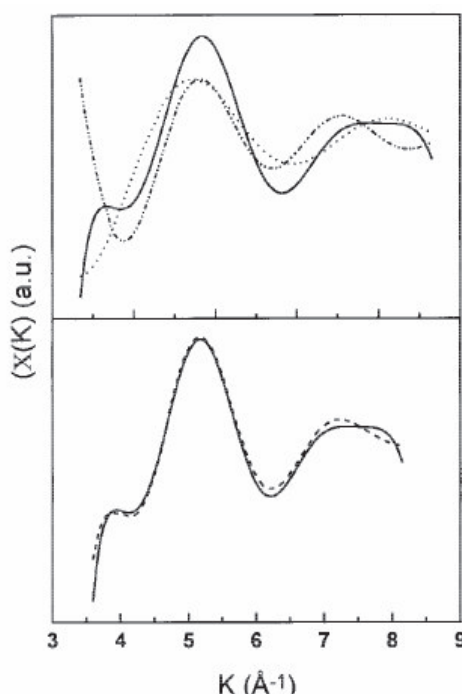
EXAFS روشی قوی برای به دست آوردن تعداد اتم‌های همسایه، فاصله اتم‌ها و نظم چیدمان اتم‌ها در اطراف اتم هدف است. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است با افزایش فاصله اتمی، شدت پیک‌ها افزایش

می‌یابد. بعلاوه با افزایش تعداد اتم‌های همسایه، فرکانس نوسان افزایش می‌یابد. همچنین با تغییر فاصله بین اتمی همسایه‌ها، شکل منظم نوسان به ضربه تبدیل می‌شود [۸].

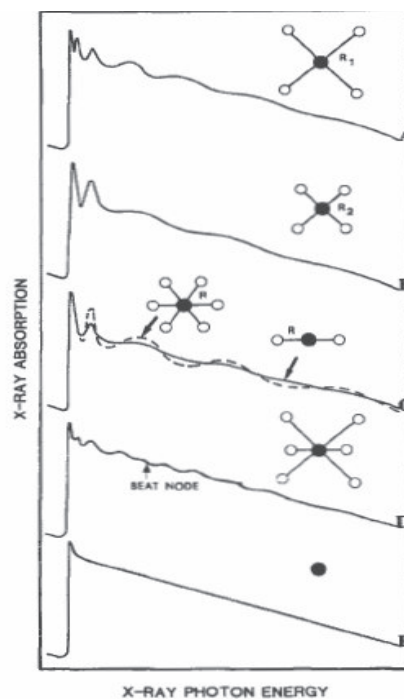
شکل ۳ تبدیل معکوس نوسان EXAFS که بر نخستین پیک تابع تبدیل فوریه اعمال شده است را نشان می‌دهد. وجود دو پیوند V-O با طول پیوند ۱/۷۸ و ۲/۲۰ آنگستروم با توجه به نمودار بالا و پایین مشخص است که این دو عدد بسیار نزدیک به اعداد اندازه گیری شده بر اساس انرژی شبکه بر اثر جایگزینی V^{4+} به جای Si^{4+} (۱/۷۶ آنگستروم) و به جای Zr^{4+} (۲/۱۶ آنگستروم) است. بنابراین مشخص است یون وانادیم در هر دو موضع تتراهدرال و دودکاهدرال می‌تواند قرار گیرد. نسبت قرارگیری یون وانادیم در این دو موضع را می‌توان از رابطه ۹ محاسبه کرد [۹]:

$$\frac{N_t}{N_d} = \frac{\frac{N_{OI}}{4}}{\frac{N_{OII}}{8}} \quad (9)$$

در رابطه ۹، $NO_{(I)}$ تعداد اکسیژن‌های موجود در موقعیت تتراهدرال و $NO_{(II)}$ تعداد اکسیژن‌های موجود در موقعیت دودکاهدرال می‌باشد. با جاگذاری اولین لایه کوردیناسیون تبدیل فوریه نسبت $NO_{(I)} / NO_{(II)}$ برابر ۰/۸ به دست می‌آید. بنابراین تعداد وانادیم‌هایی که در موقعیت تتراهدرال قرار می‌گیرند ۱/۶ برابر تعدادی است که در موقعیت دودکاهدرال قرار می‌گیرند [۹].



شکل ۳- نمایشی از نتیجه آزمون EXAFS در حالت‌های مختلف [۸]
شکل ۳- نتایج آزمون EXAFS برای یک نمونه رنگدانه آبی پایه زیرکونی بر اساس عدد موج $[K(\text{\AA}^{-1})]$ [۹]



۴-۲- نتایج آزمون XRD

برای بررسی تغییرات حجم شبکه با اضافه کردن یون وانادیوم، نمونه‌ها تحت آزمون XRD قرار می‌گیرند. در برخی مواقع به علل گوناگون ممکن است نمودار و در نتیجه پیک‌ها به سمت راست یا چپ کشیده شوند. جهت جلوگیری از خطای اندازه‌گیری به نمونه‌ها عنصر سیلیسیم اضافه می‌گردد. الگوی پراش اشعه ایکس عنصر سیلیسیم دارای پیک‌های شارپ (تقریباً به صورت خط) در مکان‌های کاملاً مشخص است که جهت تصحیح پارامترهای شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقایسه پارامترهای شبکه مینرال زیرکن و یک نمونه

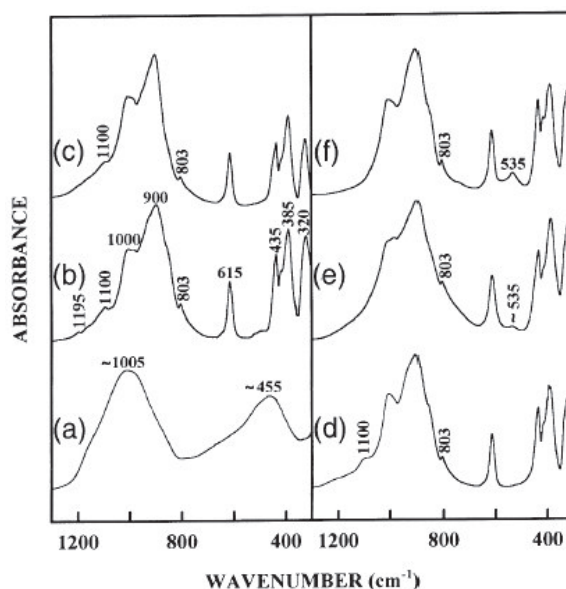
رنگدانه آبی در جدول ۲ و نیز مقایسه شعاع‌های اتمی کاتیون‌های موجود ($R_{Si^{4+}} < R_{V^{4+}} < R_{Zr^{4+}}$)، نشان می‌دهد که افزایش حجم شبکه در رنگدانه، به دلیل جایگزینی وانادیم در موقعیت سیلیسیم ساختار زیرکن است [۹].

جدول ۲-مقایسه ثوابت شبکه رنگدانه آبی پایه زیرکنی و مینرال زیرکن [۹]

پارامترهای شبکه سلول واحد			نمونه
a (Å)	c (Å)	حجم ($\text{\AA}^3$)	
۶/۶۱۲	۵/۹۹۷	۲۶۲/۲	Zirconium-Vanadium + silicon
۶/۶۰۴۶	۵/۹۷۹۸	۲۶۰/۸۴	ZrSiO ₄ + silicon

۴-۳-نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز

برای بررسی بهتر ساختار رنگدانه از آزمون طیف سنجی مادون قرمز استفاده می‌شود (شکل ۴). پیک ۱۰۰۵ مربوط به پیوند Si-O، پیک ۴۵۵ مربوط به پیوند Zr-O، پیک ۱۱۰۰-۱۲۰۰ مربوط به کریستوبالیت، پیک ۵۳۵ مربوط به زیرکونیا و پیک ۷۳۰-۹۱۵ مربوط به قرارگیری وانادیم در موقعیت تتراهدرال است. بنابراین با توجه به پیک موجود در عدد موج ۸۰۳، می‌توان گفت وانادیم در موقعیت تتراهدرال سیلیسیم جایگزین شده است [۵].



شکل ۴- آزمون طیف نمایی مادون قرمز از رنگدانه ساخته شده در شرایط متفاوت [۵]

۴-۴-بررسی نتایج آزمون PEAS

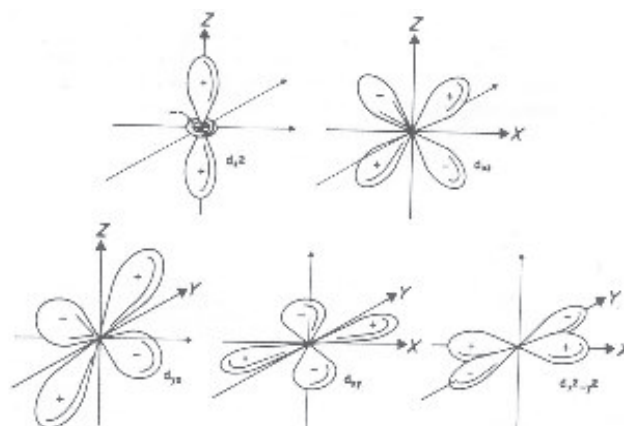
دو دلیل کلی برای توجیه قرارگرفتن یون وانادیم در موقعیت بین نشین $16g$ وجود دارد:

۱- طول پیوند V-O برابر با $1/76\text{\AA}$ است. همچنین با دانستن این موضوع که در موقعیت تتراهدرال $16g$ دو فاصله $1/76\text{\AA}$ و همچنین دو فاصله $2/02\text{\AA}$ برای پیوند V-O وجود دارد، مشخص است که با قرار گرفتن یون وانادیم در این موقعیت اعوجاج زیادی در شبکه بلوری زیرکن ایجاد نخواهد شد.

۲- محاسبات تئوری در خصوص نحوه تقسیم اوربیتال تک الکترون d برای یون V^{4+} در صورت قرارگرفتن آن در موقعیت بین نشین $16g$ و نتایج عملی بدست آمده از آزمون PEAS مشابه یکدیگرند. نمای کلی اوربیتال d در شکل ۵ مشخص است [۱۱].

ساختار الکترونی اتم وانادیم $[Kr]4d^3 5s^2$ و یون V^{4+} ، $[Kr]4d^1$ است. اوربیتال d تک الکترون یون وانادیم در اثر قرار گرفتن در موقعیت‌های مختلف و با توجه به تعداد و فاصله لیگاندهای اطرافش به شکل‌های مختلف منشعب^۱ می‌شود.

^۱ Split

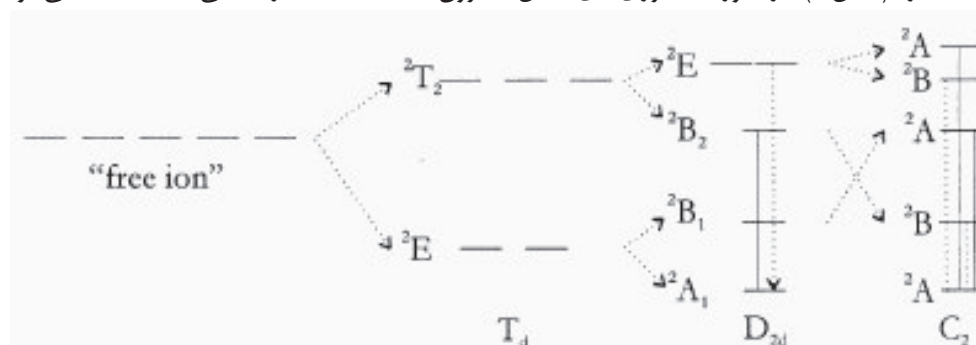


شکل ۵- نمایی از اوربیتال d [۱۱]

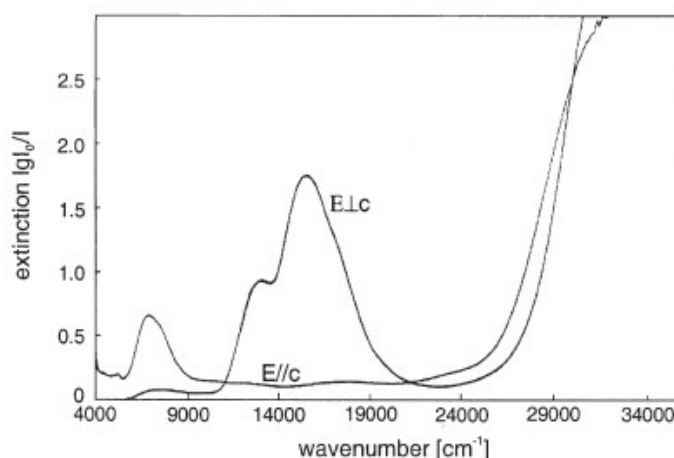
شکل ۶ قرار گرفتن V^{4+} را در موقعیت مکعبی^۱، در موقعیت با تقارن D_{2d} به جای زیرکیم (در فضای بلوری 4a) و یا به جای سیلیسیم (در فضای بلوری 4b) و همچنین قرار گرفتن در موقعیت بین نشین با تقارن C_2 (در موقعیت بلوری ۱۶g) را نشان می‌دهد [۶].

تراز $2A_1$ پایین‌ترین سطح انرژی را در حالتی که یون وانادیم در موقعیت ۱۶g قرار می‌گیرد داراست. این تراز در حقیقت همان اوربیتال تک الکترونی d_{x^2} می‌باشد.

انرژی‌های انتقال الکترون بین ترازهای مختلف انرژی در حالتی که یون وانادیم در موقعیت مکعبی و یا در حالت جانشینی قرار می‌گیرد، هیچ‌گونه همخوانی با انرژی‌های جذب مشاهده شده در منحنی حاصل از آزمون PEAS ندارد (شکل ۷). در صورتیکه انرژی‌های انتقال الکترون $2A_1 \leftrightarrow 2A_1$ دقیقاً در منحنی PEAS دیده می‌شود.



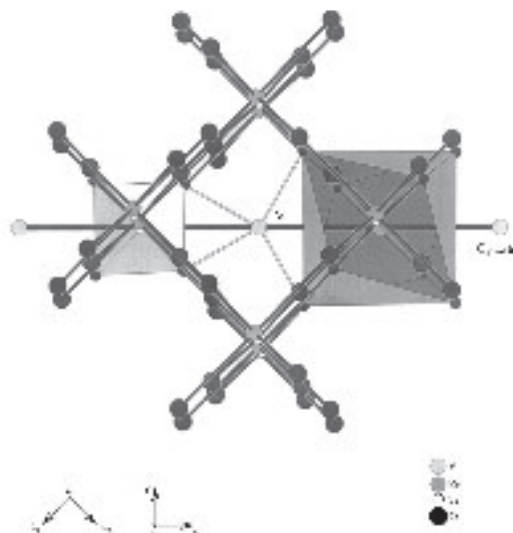
شکل ۶- تقسیم شدن اوربیتال‌های d یون V^{4+} وارد شده در ساختار زیرکن در اثر میدان لیگاند در موقعیت‌های مختلف [۶]



شکل ۷- منحنی PEAS رنگدانه آبی وانادیم بر پایه زیرکن [۶]

¹ Cubic

براساس مطالب بالا، شکل ۸ در خصوص موقعیت قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن (به صورت بین نشین) پیشنهاد شده است [۱۲، ۶]. همچنین لازم به ذکر است که محور C_2 بر جهت بلوری [۱۱۰] منطبق است.



شکل ۸- موقعیت بین نشین ۱۶g (تتراهدرال) با قرار گرفتن یون وانادیم در ساختار زیرکن [۱۲، ۶]

۵- نتیجه گیری

براساس تحقیقات صورت گرفته، نتایج تئوری و عملی ثابت می‌کند وانادیم با ظرفیت چهار وارد ساختار زیرکن می‌شود. همچنین بر خلاف نتایج تئوری، وانادیم در موقعیت تتراهدرال با عدد همسایگی ۴ وارد ساختار زیرکن می‌شود. اما بحث اصلی بر سر مکان قرار گرفتن آن می‌باشد. بر اساس نتایج PEAS احتمال قرار گرفتن یون وانادیم در موقعیت بین نشین ۱۶g با توجه به مدل پخش اوربیتال‌ها محتمل‌تر می‌باشد.

مراجع

1. R W Batchelor, "Modern Inorganic Pigments", Trans J Br Ceram Soc., 73 [8], 297-301, 1974.
2. M. Trojan, "Synthesis of a Blue Zircon Pigment", Dyes and Pigments, 9, 231-232, 1988.
3. M. Trojan, "Synthesis of a Green-Blue Zirconium Silicate Pigment", Dyes and Pigments, 14, 9-22, 1990.
4. G. Monres, j. Carda, M. A. Tena, P. Escribano, " Vanadium clusters in doped ZrO_2-SiO_2 toughened ceramic composites obtained from alkoxides", Solid State Ionics, 63-65, 218-225, 1993.
5. Psdro Tartaj, Carlos J. Serna and Manuel OCANA, "Preparation of Blue Vanadium-Zircon Pigment by Aerosols Hydrolysis", Journal of American Ceramic Society, 78(5), 1147-1152, 1995.
6. A. Niesert, M. Hanrath, A. Siggel, M. Jansen and K. Langer, "Theoretical study of the polarized electronic absorption spectra of vanadium-doped zircon", Journal of Solid State Chemistry, 169, 2002.
7. M. J. Akhtar and S Waseem, "Atomistic Simulation Studies of Zircon", Chemical Physics, 274, 109-120, 2001.
8. C. Richard Brundle, Charles A. Evans, Shaun Wilson, "ENCYCLOPEDIA OF MATERIALS CHARACTERIZATION", BUTTERWORTH-HEINEMANN, 1992.
9. M Ocana, A R Gonzalez Elipe, "Spectroscopic Studies on the Localization of Vanadium (IV) in Vanadium-Doped Zircon Pigments", J Am Ceram Soc, 81 [2], 395-400, 1998.
10. J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, and D. H. Maylotte, "K-edge Absorption Spectra of Selected Vanadium Compounds", Phys. Rev. B: Condens. Matter, 30, 5596-608, 1984.
11. Kurt Nassau, "The physics and chemistry of color", John Wiley and sons, 1983.
12. Silvia Ardizzone, Giuseppe Cappelletti, Paola Fermo, Cesare Oliva, Marco Scavini and Fabio Scime, "Structural and Spectroscopic Investigations of Blue, Vanadium-Doped $ZrSiO_4$ Pigments Prepared by a Sol-Gel Route", J. Phys. Chem. B, 109, 22112-22119, 2005.

سنتر فلوئور آپاتیت به روش شیمیایی

پگاه حسن زاده، سحر سیفی، جعفر جوادپور، بیژن افتخاری یکتا

دانشگاه علم و صنعت ایران

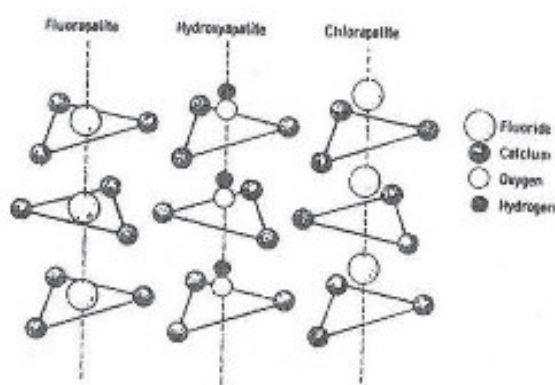
Sahar.seyfi@gmail.com

چکیده: در این پژوهش نانو ذرات فلوئور آپاتیت به روش رسوب از محلول (شیمیایی) با استفاده از مواد اولیه هیدروکسید کلسیم و ارتوفسفات دی آمونیوم و فلوئورید سدیم تهیه شد. سپس نمونه در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به منظور حذف ناخالصی‌های فرار و افزایش بلورینگی کلسینه شد. مشخصه یابی پودرهای حاصل به وسیله آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) صورت پذیرفت. مورفولوژی پودر فلوئور آپاتیت سنتز شده به روش شیمیایی کروی و اندازه ذرات آن در حد نانو بود. پس از کلسینه کردن پودر فلوئور آپاتیت سنتز شده در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، فقط فاز بلورین فلوئور آپاتیت تک فاز متبلور شد. مانند آنچه منابع گزارش کرده‌اند با کلسینه کردن پودر فلوئور آپاتیت در دمای ۸۰۰°C به مدت ۳ ساعت، میزان جایگزینی فلوئور در ساختار افزایش می‌یابد. مقایسه مورفولوژی پودر فلوئور آپاتیت کلسینه شده در این پژوهش با پودری که از روش هیدروترمال با مواد اولیه یکسان به دست آمده است، حاکی از ریزتر بودن و تا حدودی خوشه‌ای بودن ذرات به دست آمده از روش هیدروترمال نسبت به ذرات کروی روش شیمیایی می‌باشد.

۱- مقدمه

به طور کلی تصور علم پزشکی بدون امکان بازسازی قسمت‌های آسیب دیده بدن انسان، بسیار مشکل است. ماده زیستی یک ماده مصنوعی است که برای جایگزین‌سازی یا تعویض بخشی از بدن انسان یا موجود زنده یا به منظور کارکردن در تماس نزدیک با بافت زنده استفاده می‌شود. یک ماده بیولوژیکی، ماده‌ای مانند زمینه استخوان یا مینای دندان است که بدن انسان یا هر موجود زنده آن را ایجاد می‌کند. موارد استفاده مواد زیستی در جایگزین‌سازی و تعویض اندام و اعضاهایی از بدن است که بر اثر بیماری یا آسیب، کاربری خود را از دست داده‌اند تا از این طریق جراحات یا بیماری اعضای مذکور التیام پذیرند، کاربری یا عمل آنها اصلاح شود و ناهنجاری یا وضعیت غیرطبیعی آنها تصحیح شود [۱]. سرامیک زیستی، یک ماده زیستی سرامیکی است. به این معنا که ماده‌ای سرامیکی، جایگزین بافت یا اعضای بدن می‌شود. پیشرفت در سرامیک‌های زیستی خاصی مانند آلومینا، زیرکونیا، هیدروکسی آپاتیت، تری کلسیم فسفات و شیشه‌های زیست فعال، باعث ایجاد توسعه‌ای شگفت‌انگیز در حفظ سلامتی و افزایش کیفیت زندگی بشر شده است. این سرامیک‌های زیستی می‌توانند در بدن استفاده شده و جایگزین قسمت‌های آسیب دیده و بیمار سیستم اسکلتی شوند [۲]. هنگام استفاده این سرامیک‌های زیستی در بدن، هیچگونه ماده سمی آزاد نمی‌شود. پاسخ بدن به این گونه مواد، تشکیل غشای فیبری نازک در اطراف کاشتنی است. ضخامت این لایه متغیر است و به عوامل متعددی از جمله مشخصات کاشتنی و بافت میزبان، نوع حرکت در فصل مشترک بستگی دارد [۳، ۱]. در این میان هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، ترکیب معدنی شناخته شده‌ای برای استخوان‌ها و دندان‌ها است و در واقع جایگزین اصلی بخش معدنی استخوان انسان در درمان عیوب محسوب می‌شود. این ماده دارای ترکیب شیمیایی مشابه بافت سخت بدن است و از فعالیت زیستی و زیست‌سازگاری عالی برخوردار است. اگرچه این ماده به دلیل چقرمگی و استحکام شکست کم در کاشتنی‌های تحت بار کمتر کاربرد دارد و می‌توان از آن نیز به عنوان پوشش بر روی ایمپلنت‌های فلزی استفاده کرد [۱]. هیدروکسی آپاتیت دارای ساختاری است که امکان جایگزینی عناصر دیگری نیز در آن وجود دارد. جایگزینی

در ساختار آپاتیت برای گروه‌های Ca ، PO_4 و OH باعث تغییرات در خواص آن، از جمله پارامتر شبکه، مورفولوژی و حلالیت می‌شود. اگر چه Elliott و Young [4] نشان دادند که جایگزینی Cl باعث کاهش تقارن هگزاگونال شده و به دلیل موقعیت‌های متناوب اتم Cl در ساختار و بزرگ شدن سلول واحد در جهت b ، تقارن مونوکلینیک ایجاد می‌شود. جایگزینی F برای OH معمولاً باعث انقباض در محور a و افزایش بلورینگی و یا کاهش کرنش شده و پایداری بیشتری را در ساختار ایجاد می‌کند (شکل ۱). جایگزینی‌های مختلف باعث تغییرات ابعادی محور a در مقابل c برای می‌شود. پایداری بیشتر نیز به دلیل مشاهده‌هایی مبنی بر حلالیت کمتر آپاتیت با جایگزینی F نسبت به آپاتیت بیولوژیکی و یا سنتزی بدون F است [۱].



شکل ۱- مقایسه موقعیت اتم‌های OH ، F و Cl در مرکز مثلث Ca در ساختار HA [۱]

بلورینگی یکی از مواردی است که بر روی جذب یون تاثیر دارد. هر چه بلورینگی بیشتر باشد امکان جذب یون‌های دیگر به صورت جانشینی در ساختار کاهش می‌یابد. مثلاً در استخوان که میزان بلورینگی کم است، امکان جذب افزایش می‌یابد و یون‌های فلزات سنگین که کمی سمی هستند می‌توانند توسط استخوان جذب شوند و در واقع استخوان می‌تواند به عنوان یک سیستم غیرسمی عمل کند [۱]. فلئوئور آپاتیت یک ماده معدنی با فرمول $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ می‌باشد. فلئوئور آپاتیت یک جامد بلورین سخت است. اگرچه نمونه‌های آن می‌توانند رنگ‌های مختلفی داشته باشند (سبز، قهوه‌ای، آبی، بنفش یا بی رنگ)، ماده معدنی خالص آن همان طور که برای ماده بدون فلزات انتقالی انتظار می‌رود، بی‌رنگ است. فلئوئور آپاتیت جزء اصلی مینای دندان می‌باشد [۵]. این کانی دارای سختی ۵ در مقیاس موس بوده و بوسیله چاقو خط بر می‌دارد. وزن مخصوص آن $3/15$ تا $3/20$ گرم بر سانتیمتر مکعب و دارای جلای شیشه‌ای و نیمه صمغی است [۶]. فلئوئور آپاتیت بیشترین تقارن را در میان کانی‌های آپاتیت دارد [گروه فضایی $(195) p63/m$ با ثابت شبکه A $c=6/8841$ Å، $a=9/368$ Å]. اثر ضد پوسیدگی فلوراید به این علت است که می‌تواند هیدروکسی آپاتیت کربناتی در مینای دندان را به فلئوئور آپاتیت یا فلئوئور هیدروکسی آپاتیت به صورت ترمودینامیکی پایدارتر تبدیل کند. در حین فرایند پوسیدگی فلوراید آزاد می‌شود که دینامیک دوباره مینرالیزه شدن یا دی مینرالیزه شدن را تغییر می‌دهد [۷].

فلوراید الکترو نگاتیوترین عنصر است و دارای شعاع یونی کوچک با دانسیته بار بالا است که توانایی تشکیل باندهای یونی و هیدروژنی قوی را دارد، که باعث می‌شود یون فلوراید پتانسیل تقابل هم با فازهای مینرالی و هم با ماکرومولکول‌های آلی را داشته باشد و به دلیل این خواص، به خصوص اندازه کوچک آن، می‌تواند به عنوان "تشکیل‌دهنده ساختار" در آب عمل کند. این امر تحرک مولکول‌های آب در محلول و لایه‌های هیدراسیون پروتئین‌ها و سطوح آپاتیت را کاهش می‌دهد [۷].

هر سلول واحد شامل یک فرمول واحد $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ می‌باشد. اگر یون‌های فسفات کروی در نظر گرفته شوند، سپس ساختار FAp می‌تواند به عنوان هگزاگونال close-pack از یون‌های فسفات با کانال‌هایی از

حفرات هشت وجهی داخل ساختار موازی با محور c هگزاگونال، (کانال‌های X)، توضیح داده شود. HAp طبیعی ساختار هگزاگونال همانند FAp دارد [۸].

فلوئورآپاتیت در بلورهای هیدروکسی آپاتیت مستقیماً در ستون‌های هیدروکسیل جایگزین می‌شود یا جای خالی هیدروکسیل را اشغال می‌کند که موجب کاهش در پارامترهای شبکه a و c در کریستال به همراه کاهش در انرژی بلور می‌شود. این یک ساختار خیلی پایدار به وجود می‌آورد و حلالیت اسیدی بلورها به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و به بلورها یک خاصیت ضد فاسد شدن می‌دهد [۷، ۹].

فلوراید F^- جایگزین گروه OH^- در HAp می‌شود و به میزان زیادی خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی آن را بهبود می‌بخشد. همچنین فلوراید به کریستالیزاسیون HAp آمورف کمک می‌کند و فلوئورآپاتیت (FHAp) در محیط زیستی مقاومت به خوردگی بیشتری دارد [۱۰، ۱۱].

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- سنتز فلوئورآپاتیت

برای تهیه فلوئورآپاتیت از هیدروکسید کلسیم $Ca(OH)_2$ با خلوص ۹۶٪ برای تامین کلسیم، از ارتوفسفات دی آمونیوم $(NH_4)_2HPO_4$ با خلوص ۹۹٪ به عنوان منبع فسفاتی و از فلوئورید سدیم NaF با خلوص ۵۰/۹۸٪ برای تامین فلوئور لازم استفاده شد. فلوئورآپاتیت با این مواد اولیه طبق فرمول (۱) بدست می‌آید:

$$6(NH_4)_2HPO_4 + 10 Ca(OH)_2 + 2NaF \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 6H_2O + 2NaOH + 12NH_4OH \quad (1)$$

توجه به این فرمول استوکیومتری، نسبت یونی $Ca/P = 1/67$ و $Ca/F = 5$ در نظر گرفته شد. با توجه به در نظر گرفتن $[Ca^{+2}] = 0/9 \text{ mol/lit}$ ، غلظت یون‌های فسفر $[P^{+5}] = 0/54 \text{ mol/lit}$ و فلوئور $[F^-] = 0/18 \text{ mol/lit}$ محاسبه شد. برای بدست آوردن مقدار لازم از پودر فلوئور آپاتیت، ۳ محلول با حجم ۱۲۰ سی‌سی در نظر گرفته شد که با توجه به آن مقادیر مولی و سپس گرمی هر کدام محاسبه شد و سپس مقادیر نهایی هر ماده با توجه به خلوص آن بدست آمد. بعد از انجام محاسبات، $Ca(OH)_2$ ۸/۳۳ گرم، $(NH_4)_2HPO_4$ ۸/۶۵ گرم و NaF ۰/۹۲ گرم هر کدام در بشر جدا وزن شد. حجم هر کدام با آب مقطر به ۱۲۰ سی‌سی رسانده شد. محلول $Ca(OH)_2$ روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm هم زده شد و محلول شیری رنگی ایجاد شد. pH حدود ۱۳-۱۴ بود. محلول $(NH_4)_2HPO_4$ روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm هم زده شد و محلول شفاف با pH حدود ۴ ایجاد شد. محلول NaF روی همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ rpm هم خورد و محلول شفاف با pH حدود ۷ ایجاد شد. محلول NaF به محلول ارتوفسفات دی آمونیوم اضافه شد و سپس مخلوط NaF و $(NH_4)_2HPO_4$ به صورت قطره‌ای با سرعت مناسب به محلول $Ca(OH)_2$ در حال هم خوردن اضافه شد. پس از مدتی pH از ۱۴ شروع به پایین آمدن کرد. با افزودن حدود ۱۰ میلی لیتر آمونیاک (Amonia Solution 25%, Extrapure)، pH حدود ۹ ثابت شد. این فرایند تا تمام شدن محلول اولیه ادامه پیدا کرد، در ضمن تمام واکنش‌ها در دما و فشار محیط انجام گرفت. محلول حاصل حدود ۱۸ ساعت به همراه هم خوردن و حدود ۶ ساعت به صورت ساکن پیر سازی شد. سپس رسوب توسط قیف و کاغذ صافی مناسب جدا شد و با آب مقطر یک بار شستشو داده شد. رسوب حاصل در خشک کن به مدت ۳۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید.

۲-۲- کلسیناسیون فلوئور آپاتیت

به منظور حذف ناخالصی‌های فرار و افزایش بلورینگی، مقداری از پودر فلوئور آپاتیت حاصل با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره‌ی الکتریکی در اتمسفر معمولی کلسینه شد. نمونه مورد نظر برای یک ساعت در دمای ثابت نگه داشته شد.

۳-۲- روش‌های تعیین ویژگی‌ها و خواص

به منظور تعیین فازهای ایجاد شده و تایید حضور فازهای مطلوب در ترکیب، آنالیز پراش پرتو X برای همه‌ی نمونه‌ها انجام شد. برای این منظور از تشعشع α Cu-K دستگاه XRD (JEOL, GDX-803) در ولتاژ $V=30$ ، شدت جریان $I_A=20$ mA و طول موج $\lambda=0.154$ nm استفاده شد. بنیان‌های موجود در محصول با استفاده از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز (FTIR, Thermo Nicolet) در محدوده $400-4000$ cm^{-1} مطالعه شد. ریزساختار و مورفولوژی ذرات پودر به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1455VP بررسی شد. تعیین اندازه بلور به روش شرر انجام شد. شرر سهم کرنش شبکه در پهن شدن پیک را در نظر نگرفت و تمام پهن شدن ذاتی را مربوط به ریز شدن بلورها ها فرض کرد و رابطه (۱) را پیشنهاد داد [۱۲]:

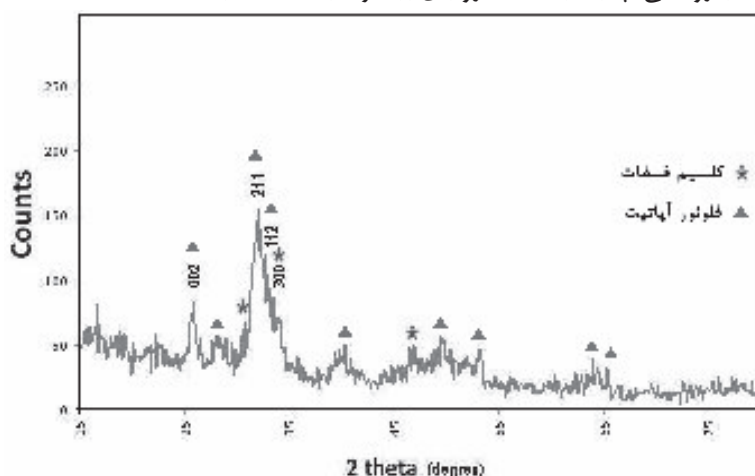
$$t = 0.89 \lambda / B \cos \theta \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه t اندازه دانه، λ طول موج مورد استفاده (برای تیوب مس برابر با 0.154 nm)، B عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پیک بر حسب درجه است. در روش شرر برای محاسبه B از پیک (۰۰۲) استفاده شد انتخاب این پیک به علت موقعیت منفرد آن در الگوی پراش بود [۲].

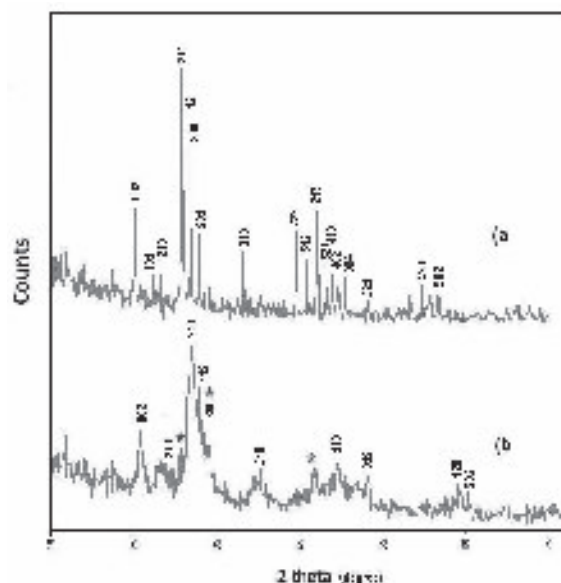
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز فازی

شکل (۲) الگوی پراش اشعه X فلئور آپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. در این الگو علاوه بر این فاز، فاز کلسیم فسفات نیز دیده شد. در این الگو پهن بودن پیک‌ها می‌تواند ناشی از درجه بلورینگی کم ساختار و ریز بودن کریستال‌ها باشد در شکل (۳) که الگوی پراش اشعه ایکس فلئور آپاتیت سنتز شده و کلسینه شده است. اگرچه تمام پیک‌های دو الگوی XRD مربوط به Fap است هر پیک تیز تر شده و شدت آن با انجام عملیات حرارتی افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته است. این بدان معنی است که بلورهای Fap با عملیات حرارتی رشد کرده‌اند. افزایش شدت پیک در نمونه کلسینه شده حاکی از افزایش میزان فاز فلئور آپاتیت می‌باشد. مقایسه الگوی پراش پرتو X فلئور آپاتیت و هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. از آنجا که شعاع یون فلوراید ($1/32$ Å) از شعاع یون هیدروکسید ($1/68$ Å) کمتر است [۱۴، ۱۳]، با جایگزین شدن OH^- توسط فلوراید فاصله صفحات بلوری کاهش و طبق رابطه‌ی براگ (رابطه ۲) با ثابت بودن λ ، زاویه‌ی پراش افزایش می‌یابد، در نتیجه انتظار می‌رود الگوی پراش اشعه ایکس فلئور آپاتیت نسبت به الگوی پراش اشعه ایکس هیدروکسی آپاتیت به سمت زوایای بیشتر شیف‌ت داشته باشد.



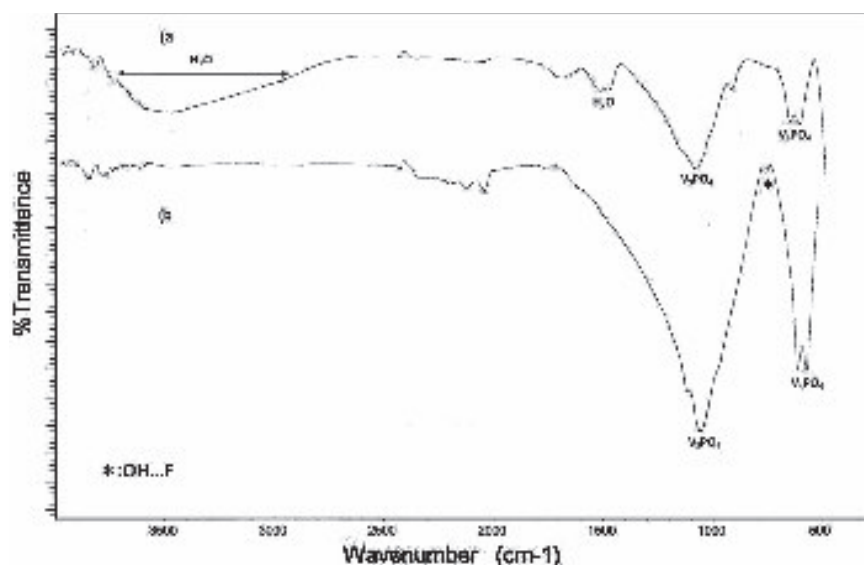
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X فلئور آپاتیت سنتز شده در دمای اتاق



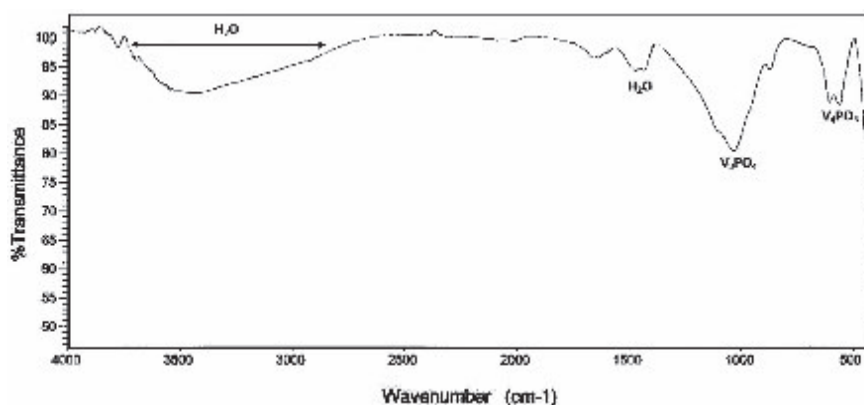
شکل ۳- الگوی پراش اشعه X، (a) فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت (b) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق 25°C

۳-۲- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

شکل (۵) طیف FTIR فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. باندهای مشخصه برای گروه PO_4^{3-} در $1033/1022\text{cm}^{-1}$ (ν_3)، $567/567\text{cm}^{-1}$ (ν_4)، $607/73\text{cm}^{-1}$ (ν_4) دیده می‌شود. باند ضعیف در $1469/12\text{cm}^{-1}$ و $2008/10\text{cm}^{-1}$ مشخصه گروه‌های آلایندگی CO_3 که طی سنتز هنگام هم زدن وارد نمونه شده است، می‌باشند. باندهای مشخصه گروه‌های هیدروکسید در موقعیت‌های 474cm^{-1} ، 632cm^{-1} ، 1990cm^{-1} و 3570cm^{-1} مشاهده نشد که می‌تواند نشان دهنده جایگزینی OH^- با F^- باشد. از طرف دیگر باند پهن در $32/3424\text{cm}^{-1}$ (کششی) و باند $1631/60\text{cm}^{-1}$ (خمشی) مربوط به جنبش‌های H_2O است که به نظر می‌رسد آب شیمیایی جذبی است. باند $871/57\text{cm}^{-1}$ مربوط به گروه HPO_4^{2-} است. باندهای $3691/96\text{cm}^{-1}$ و $377/69\text{cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی $\text{O}\cdots\text{H}$ موجود در ساختار می‌باشد. این الگو تشکیل ساختار آپاتیت را به وضوح نشان می‌دهد و با آنچه در منابع گزارش شده است، مطابقت دارد [۸-۱۲، ۱۴-۱۸].



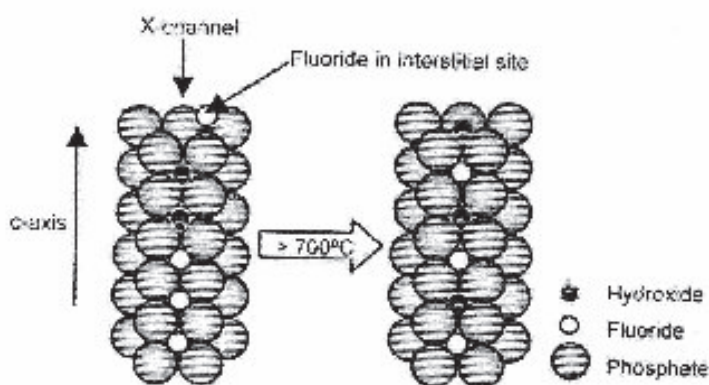
شکل ۴- طیف FTIR (a) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق، (b) فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت



شکل ۵- طیف (a, FTIR) فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق

همان طور که در شکل (۴) مشاهده می شود، با کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت، شدت باندهای PO_4^{3-} مشخصه ساختار آپاتیت اولیه نمونه ها با حرارت افزایش می یابد که می تواند نشانه ی تشکیل بیشتر ساختار در تأیید نتایج الگوهای پراش اشعه ی X این ماده باشد. حذف پیک پهن آب و پیک $1469/12\text{cm}^{-1}$ در نمونه ی کلسینه شده نشانه ی ترک آب شیمیایی شبکه در این دما است. حضور باندهای $2007/03\text{cm}^{-1}$ و $2086/50\text{cm}^{-1}$ در نمونه ی کلسینه شده حاکی از بین رفتن گروه های کربناتی با انجام عملیات حرارتی است. باندهای حدود 3700cm^{-1} حضور ارتعاشات کششی گروه های OH در هر دو نمونه را نشان می دهد این باندها نشانگر عدم جانشینی کامل OH^- با F^- است و به نظر می رسد ماده ی حاصل FHAp می باشد. با توجه به تحقیقات انجام شده حتی با انتخاب میزان F به مقدار استوکیومتری، آنالیزهای انجام شده برای تعیین میزان F واقعی نمونه، نشان از عدم جانشینی کامل OH^- با F^- و تشکیل FHAp دارد [۱۳].

به نظر می رسد با انجام کلسیناسیون در دمای 800°C ، باند مربوط به باند HPO_4^{2-} نیز از بین می رود. حضور باند 747cm^{-1} مربوط به پیوند $\text{OH}\cdots\text{F}$ در نمونه ی کلسینه شده و عدم حضور آن در نمونه ی سنتز شده در دمای اتاق نشان از افزایش جایگزینی فلوئور در ساختار با انجام عملیات حرارتی دارد.



شکل ۶- مدل تغییرات موقعیت یون های هیدروکسید و فلوراید حین حرارت دادن در ساختار فلوئورو هیدروکسی آپاتیت [8].

با توجه به شکل (۶) اگر یون های فلوراید در ساختار در دمای اتاق شرکت کنند، در شبکه در طول X-channels قرار می گیرند و بخشی از زنجیر یون های فلوراید را تشکیل می دهند و به طور تصادفی در میان یون های هیدروکسید پخش نمی شوند، سپس تنها تعداد کمی از یون های هیدروکسید، فلوراید را بر خلاف حضور زیاد یون های فلوراید، در نزدیکی خود خواهند داشت. [۸]

پیوند هیدروژنی فلوراید با یون هیدروکسید، تحرک یون هیدروکسید را برای نفوذ در X-channels کم

می‌کند. بنابراین به نظر می‌رسد که نفوذ یون فلوراید در دمای اتاق خیلی آسان نیست. به نظر می‌رسد حرارت دادن باعث دوباره سازماندهی یون‌های فلوراید در شبکه و در نتیجه قرارگیری تصادفی آن‌ها شود [۱۹].

Freund et al موقعیت ارتعاش OH را به صورت تابعی از میزان جایگزینی یون فلوراید در شبکه آپاتیت بررسی کرد. نتایج آنها امکان تشخیص ۶-۱۰٪ یون فلوراید از تغییر مکان در باند 631cm^{-1} و همچنین در باندهای اضافی در ناحیه $630\text{--}750\text{cm}^{-1}$ را بیان می‌کند. موقعیت‌های زیادی برای یون فلوراید و یون هیدروکسید امکان پذیر است و این مدل فرض کرده است که هر موقعیت به باند ارتعاشی متفاوتی مربوط است. وابسته به میزان جایگزینی فلوراید، ترتیب خاصی در ساختار غالب می‌شود [۲۰]. این مدل بیانگر چگونگی تبدیل باند حدود 630cm^{-1} به 747cm^{-1} با افزایش جایگزینی F^- می‌باشد. در حضور مقادیر زیاد فلوراید، به نظر می‌رسد میزان کم OH^- باقی مانده، در زنجیری از F^- پخش می‌شوند و ساختار OH FFF FFF را پدید می‌آورد که باعث ایجاد باند 747cm^{-1} می‌شود.

با توجه به توضیحات Baumer و همکارانش موقعیت، تعداد و جذب‌های نسبی باندهای کششی OH در ناحیه $600\text{--}800\text{cm}^{-1}$ می‌تواند برای برآورد مقدار یون فلوراید در نمونه به کار رود. میزان فلوراید می‌تواند از نسبت جذب دو باند محاسبه شود. همچنین استفاده از باندهای OH برای برآورد میزان فلوراید باید در نمونه‌های کلسینه شده انجام شود تا نتایج معنی داری حاصل گردد زیرا هیچ تغییری در موقعیت باند یا تعدد باندها در نمونه‌های غیر کلسینه دیده نمی‌شود [۲۱].

جدول ۱- برآورد میزان F از طیف FTIR در نمونه‌های FHAp کلسینه شده [20,21]

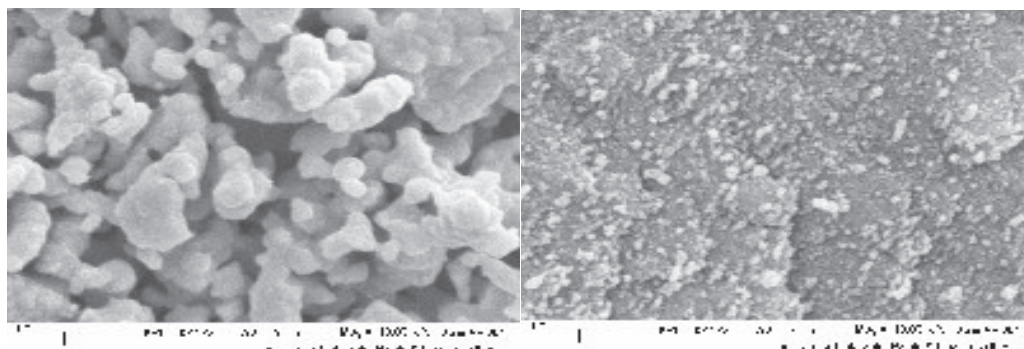
Sample	HF/LF ratio	% ^a OH _{band}	% ^b OH _{calc}	% ^d found
calc-HAp	—	0	0	0
calc-FHAp1	0.881	10-20	19	18
calc-FHAp2	0.528	20-25	31	26
calc-FHAp3	0.096	50-75	50	56
calc-FHAp4	0.015	50-75	76	72
calc-FHAp5	0.034	50-75	76	72

^a ratio of high frequency (HF) and low frequency (LF) absorption of the OH stretching. ^b %fluorine predicted from the ratio of HF and LF absorption by comparing to data in reference 5. ^c %fluorine predicted from the spectral signature of the OH bending band by comparing to data in reference 4. ^d %fluorine determined by fluoride selective electrode

با توجه به شکل (۵) نسبت جذب باند 747cm^{-1} به 637cm^{-1} به دست آمد که حدود ۰/۰۳۲ بود که در مقایسه با جدول (۱) به نظر می‌رسد میزان فلوراید موجود در نمونه ۷۶٪ می‌باشد.

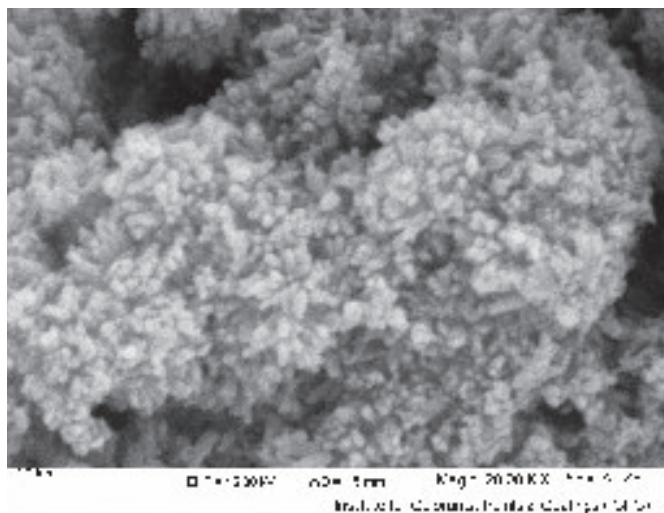
۳-۳- بررسی ریز ساختار پودر به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل (۷) ریز ساختار پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد شکل ذرات به صورت کروی است و ابعاد ذرات ریز و کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. اندازه‌ی کریستالیت فلوئورآپاتیت از [۰۰۲] توسط رابطه‌ی (۱) محاسبه شد. اندازه‌ی بلور برای پودر سنتز شده برابر با ۴/۷ نانومتر می‌باشد.



شکل ۷- تصویر SEM فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای اتاق
شکل ۸- تصویر SEM فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت با بزرگنمایی 10000X

البته این روش با خطای زیادی همراه است زیرا استفاده از رابطه‌ی شرر باید به همراه انتخاب ماده‌ی استاندارد انجام گیرد. [۲۲] بنابراین در این پژوهش فقط به منظور مقایسه اندازه ذرات به صورت نسبی از این روش استفاده شد. شکل (۸) ریز ساختار پودر فلوئورآپاتیت کلسینه شده در دمای 800°C را در نشان می‌دهد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که پودر به دست آمده شامل آگلومره می‌باشد. همانطور که انتظار می‌رود با انجام کلسیناسیون ذرات به صورت آگلومره در می‌آیند که رشد بلور و اتصال ذرات در فلوئورآپاتیت کلسینه شده مشهود می‌باشد. اندازه ی کریستالیت فلوئورآپاتیت کلسینه از [۰۰۲] توسط رابطه‌ی (۱) محاسبه شد. اندازه‌ی بلور برای پودر کلسینه شده برابر با $3/40$ نانومتر می‌باشد که آگلومره شدن ذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۹- تصویر SEM فلوئورآپاتیت سنتز شده به روش هیدرو ترمال با فشار $15/8\text{bar}$ به مدت ۸ ساعت [13]

شکل (۹)، تصویر SEM فلوئورآپاتیت سنتز شده با مواد اولیه ارتوفسفات دی آمونیوم و Ca(OH)_2 و NaF در فشار $15/8$ بار به مدت ۸ ساعت، دمای خشک کردن 60°C سانتی‌گراد، $\text{pH}=7$ و $\text{Ca/P}=1/67$ را نشان می‌دهد [۱۳]. شکل (۹) حاکی از تا حدودی خوشه‌ای بودن ذرات است. همان طور که مشاهده می‌شود، با مواد اولیه یکسان و تغییر روش سنتز، مورفولوژی متفاوتی برای فلوئور آپاتیت به دست آمد.

۴- نتیجه گیری

- ۱- مورفولوژی پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده به روش شیمیایی کروی و اندازه ذرات آن در حد نانو بود.
- ۲- پس از کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت سنتز شده در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت، فقط فاز بلورین فلوئورآپاتیت تک فاز متبلور شد.
- ۳- همانند آنچه منابع گزارش کرده‌اند با کلسینه کردن پودر فلوئورآپاتیت در دمای 800°C به مدت ۳ ساعت، میزان جایگزینی فلوئور در ساختار افزایش می‌یابد.
- ۴- مقایسه مورفولوژی پودر فلوئورآپاتیت کلسینه شده در این پژوهش با پودری که از روش هیدروترمال با مواد اولیه یکسان به دست آمده است، حاکی از ریزتر بودن و تا حدودی خوشه‌ای بودن ذرات به دست آمده از روش هیدروترمال نسبت به ذرات کروی روش شیمیایی می‌باشد.

مراجع

۱. ارغوان فرزادی، دکتر مهران صولتی هاشجین، "سنتز و مشخصه یابی نانو پودرهای کلسیم فسفات دو فازی به کمک مایکروویو"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پزشکی (بیومتریال) دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۷.

2. T. V. Thamaraiselvi and S. Rajeswari, "Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review", Trends Biomater. Artif. Organs, Vol 18 (1), (2004), pp 9-17.
۳. مهران صولتی هاشجین، "تأثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت"، پایان نامه دکتری مهندسی مواد (سرامیک)، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۷۶.
4. H. Nishikawa, "Thermal behavior of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics", Materials Letters 50 (2001) 364-370.
5. Hulbert and Klein. "Manual of Mineralogy, 19th Edition", (1997).
6. J. M Hughes, M. Cameron and K. D. Crowley, "Crystal Structures of Natural Terney Apatite", Amer. Mineral (1990), 75,295-304.
7. H. Chen, K. Sun, Z. Tang, R. V. Law, J. F. Mansfield, A. Czajka-Jakubowska, and B. H. Clarkson, "Synthesis of Fluorapatite Nanorods and Nanowires by Direct Precipitation from Solution", Crystal Grow & Design, 6(6), 1504-1508, 2006.
8. Llew Rintoul, Edeline Wentrup-Byrne, Shuko Suzuki, Lisbeth Grondahl, "FT-IR spectroscopy of fluoro-substituted hydroxyapatite: strengths and limitations", J Mater Med (2007) 18:1701-1709.
9. F. Ben Ayed, J. Bouaziz, K. Bouzouita, "Pressureless sintering of fluorapatite under oxygen atmosphere", Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1069-1076.
10. D. Siva Rama Krishna, C. K. Chaitanya, S. K. Seshadari and T. S. Sampath Kumar, "Fluorinated Hydroxyapatite by Hydrolysis under Microwave Irradiation", Trends Biomater. Artif. Organs. Vol. 16 (1) pp 15-17 (2002).
11. M. Okazaki, Y. Miake, H. Tohda, T. Yanagisawa, J. Takahashi, "Fluoridated apatite synthesized using a multi-step fluoride supply system", Biomaterials 20 (1999) 1303-1307.
۱۲. احسان محمدی زهرانی، محمد حسین فتحی، "تأثیر زمان پیر سازی ژل بر خلوص و ترکیب فازی نانوپودر در فلوئور آپاتیت تولید شده به روش سل-ژل"، دوازدهمین کنگره سالانه انجمن مهندسين متالورژی ایران.
۱۳. لیلا منتظری، جعفر جوادپودر، محمد علی شکرگزار، بررسی تأثیر غلظت فلوراید بر سنتز و خصوصیات نانو پودر فلوئور هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترومال، پروژه در حال انجام کارشناسی ارشد، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۸.
14. L. M. Rodriguez-Lorenzo, J. N. Hart, K. A. Gross, "Influence of fluorine in the synthesis of apatites. Synthesis of solid solutions of hydroxy-fluorapatite", Biomaterials 24 (2003) 3777-3785.
15. L. J. JHA, S. M. BEST, J. C. KNOWLES, I. REHMAN, J. D. SANTOS, W. BONFIELD, "Preparation and characterization of fluoride-substituted apatites", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE 8 (1997) 185-191.
16. H. Nishikawa, "Thermal behavior of hydroxyapatite in structural and spectrophotometric characteristics", Materials Letters 50 (2001) 364-370.
17. F. Freund, R. M. Knobel, "Distribution of Fluorine in Hydroxyapatite studied by Infrared Spectroscopy", J.C.S. Dalton.
18. I. Nikcevic, V. Jokanovic, M. Mitric, Z. Nedic, D. Makovec, and D. Uskokovic, "Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite/fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite/fluorhydroxyapatite", Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 2565-2574.
19. R. A. YOUNG, W. Van der LUGT and J. C. ELLIOTT, Nature, 223 (1969) 729.
20. F. FREUND and R. M. KNOBEL, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1977) 1136.
21. A. BAUMER, M. GANTEAUME and W. E. KLEE, Bull. Mineral. 108 (1985) 145.
۲۲. دکتر فرهاد گلستانی فرد، دکتر محمد علی بهره‌ور، دکتر اسماعیل صلاحی، روش‌های شناسایی و آنالیز مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۸۳.