



تأثیر فرآیند عملیات حرارتی بر روی رشد نانو جاذب هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده در حذف فلزات سنگین

ایمان مباشرپور^{*}، اسماعیل صلاحی و محمد پازوکی

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۸/۰۶/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۰۸/۱۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۱۱/۲۹

چکیده

توسعه محصولات جدیدی که جاذب موثری بوده، کمترین اثر مضر بر محیط زیست را داشته و ارزان قیمت باشند و برای حذف و کاهش غلظت فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی به کار روند، یکی از مهمترین موضوعات مطرح در علم مواد است. هیدروکسی آپاتیت از توانایی‌های مشخصی برای جذب عناصر سنگین برخوردار است و در چند دهه گذشته تحقیقات زیادی بر روی این امر صورت گرفته است. در این پژوهش، پودر نانو بلورک هیدروکسی آپاتیت با استفاده از مواد اولیه نیتراکلسیم و دی آمونیم هیدروژن فسفات توسط فرآیند رسوب از محلول تولید گردید. به منظور بررسی و مطالعه تغییرات ساختاری پودر سنتز شده، از روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز اندازه بلورک‌ها و مورفولوژی آنها تخمین زده شد. در ادامه با استفاده از یک مدل سازی ساده ریاضی پدیده رشد نانوبلورک‌ها با افزایش دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که با استفاده از این روش نانو بلورک‌های هیدروکسی آپاتیت دارای ساختار هگزاگونال و پایدار تا دمای 1200°C با موفقیت سنتز گردیده است و با افزایش دما، اندازه بلورک‌ها در مقیاس نانو به تدریج افزایش می‌یابد. همچنین افزایش ثابت سرعت رشد با افزایش زمان مشاهده گردید.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، نانوبلورین، عملیات حرارتی، رشددانه، جاذب، فلزات سنگین.

۱- مقدمه

است که هیدروکسی آپاتیت دارای ساختار کریستالوگرافی و خواص شیمیایی مشابه با انواع استخوان‌های موجود در جانداران زنده می‌باشد [۱،۲]. آپاتیت نام گروهی از کانی‌هاست که با فرمول عمومی $M_5(\text{AO}_4)_3\text{X}$ یا $M_{10}(\text{AO}_4)_6\text{X}_2$ مشخص می‌شوند. در این فرمول، M معرف فلزات قلیایی خاکی نظیر Sr، Ba و Ca یا عناصری چون

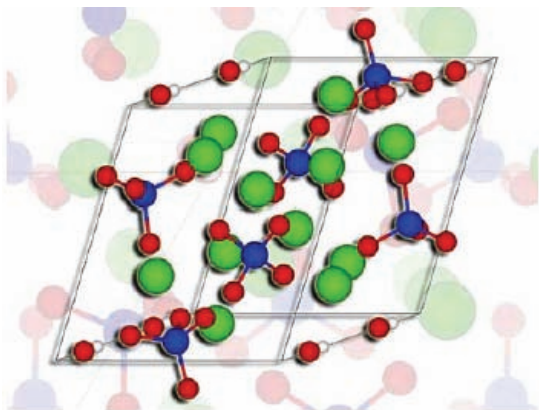
هیدروکسی آپاتیت از قابلیت‌های مناسب و قابل توجهی به‌عنوان مواد جایگزین استخوان‌ها و یا دندان‌های آسیب دیده برخوردار است و در چند دهه گذشته تحقیقات زیادی بر روی این امر صورت گرفته است. این بدان دلیل

^{*} عهده‌دار مکاتبات: ایمان مباشرپور

نشانی: تهران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۰-۹، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: I_Mobasherpour@merc.ac.ir

هیدروکسی آپاتیت بلورین در حالت آرمانی دارای ساختمان هگزاگونال است. اما در نتیجه جایگزینی‌های ایزومرفی، امکان تبدیل ساختار هگزاگونال به مونوکلینیک نیز وجود دارد. سلول واحد هیدروکسی آپاتیت (شکل ۱) دربردارنده شش چهار وجهی PO_4^{3-} در سه موقعیت بلورین جداگانه، ده کاتیون دو ظرفیتی Ca^{2+} در دو موضع بلوری ناهمسان و دو آنیون یک ظرفیتی OH^- است. فرمول شیمیایی هیدروکسی آپاتیت را گاهی به صورت $Ca_5(PO_4)_3OH$ می‌نویسند. اما با در نظر گرفتن تعداد اتم‌های موجود در سلول واحد آن، بهتر است که فرمول به صورت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ نوشته شود [۱،۲].



شکل ۱: ساختار بلورین هیدروکسی آپاتیت [۱].

تهیه هیدروکسی آپاتیت به روش رسوب‌گیری محلول در عمل از اهمیت زیادی برخوردار است و بیشترین مقدار پودرهای هیدروکسی آپاتیت به این طریق تولید می‌شود. متداول‌ترین راه برای تهیه هیدروکسی آپاتیت به روش محلول، تهیه محلول‌هایی از نمک‌های کلسیم و فسفر در آب، تنظیم pH آنها در محدوده قلیایی به کمک بازهایی نظیر آمونیاک و سود و افزودن تدریجی آنها به هم به منظور ایجاد رسوب مورد نظر است. حسن این روش آسانی کنترل شرایط و عوامل واکنش است. در مقابل، انجام این روش به مقدار زیادی آمونیاک نیاز دارد و برای حذف محصولات جانبی واکنش نظیر نیترات آمونیوم و آمونیاک باقی‌مانده، نیاز به آب و شستشوی بیشتر است. افزودن تدریجی یک ترکیب اسیدی حاوی فسفر به یک ترکیب بازی حاوی کلسیم و انجام واکنش اسید-باز،

Pb، Cd و Mn است. موضع A می‌تواند توسط عناصری چون V، P و As اشغال شود که در این صورت به ترتیب چهار وجهی‌های فسفات، وانادات و آرسنات به وجود می‌آید. یون‌هایی نظیر F^- ، Cl^- و OH^- معمولاً در محل X قرار می‌گیرند [۳،۴].

علاوه بر جایگزینی‌های استوکیومتری، شماری از آپاتیت‌های غیراستوکیومتری نیز وجود دارند که به همین دلیل فرمول عمومی آپاتیت‌ها را می‌توان به صورت $MX_2(M_3(AO_4)_2)_3$ بازنویسی کرد. از جمله عوامل ایجاد تغییرات در ساختمان آپاتیت‌ها، یکی فقر محتوای MX_2 و دیگری جایگزینی بخشی از $M_3(AO_4)_2$ با $MHAO_4$ است [۲].

مهمترین عضو گروه آپاتیت‌ها کلسیم هیدروکسی آپاتیت با فرمول $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ است که در حوزه‌های مختلفی از زیست‌شناسی، زمین‌شناسی، علم مواد و پزشکی کاربرد دارد.

کلسیم هیدروکسی آپاتیت، یا آن طور که اغلب از آن نام برده می‌شود هیدروکسی آپاتیت، به عنوان جزء اصلی تشکیل دهنده استخوان و دندان از معدود بلورهایی است که به مقدار زیاد در بدن موجودات زنده وجود دارد. کلسیم فسفات‌های آپاتیته رسوب داده شده از محلول‌های آبی اغلب به صورت مجموعه‌های غیراستوکیومتری دیده می‌شوند. بخشی از این واقعیت به دلیل جایگزینی یون‌های بیگانه در ساختار است. ابعاد بسیار ریز بلورها و در نتیجه، بارز شدن تاثیر خواص سطحی بر ترکیب را نیز باید دلیل دیگری برای ایجاد این مجموعه‌های غیراستوکیومتری دانست.

هیدروکسی آپاتیت دارای سلول واحد پیچیده و نسبتاً بزرگی است که احتمال از دست رفتن یکپارچگی در آن زیاد است. همچنین در هنگام تهیه هیدروکسی آپاتیت به روش‌های محلول، احتمال باقی ماندن فازهای اولیه و میانی در محصول نهایی همواره وجود دارد. مجموع عوامل یاد شده، مطالعه شیمی و ساختار کلسیم فسفات‌های آپاتیته را بسیار دشوار ساخته است و نتایج بعضاً متناقضی را که پژوهشگران مختلف در هنگام مطالعه هیدروکسی آپاتیت به دست آورده‌اند باید به این پیچیدگی‌ها و دشواری‌ها نسبت داد [۲].

آبزیان در اثر تخلیه پساب‌های دارای فلزات سنگین، در دنیا بی‌سابقه نیست. فلزات سنگین شامل سرب، جیوه، روی، نیکل، کرم، کادمیم و غیره می‌باشند. وجود فلزات سنگین، در غلظت‌های بیش از مقدار استاندارد، در آب آشامیدنی باعث عوارض گوناگون مانند مسمومیت، حساسیت شدید، ایجاد ضایعات کروموزومی، عقب افتادگی ذهنی، فراموشی، پارکینسن، سنگ کلیه، نرمی استخوان و انواع سرطان می‌شود [۱۴].

روش‌های رایج برای تصفیه چنین فاضلاب‌هایی، شیمیایی و زیستی است که هر یک از این روش‌ها مزایا و محدودیت‌هایی دارد. امروزه، فرآیند جذب سطحی به‌ویژه با استفاده از کربن فعال مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است؛ زیرا برای حذف مقادیر جزئی فلزات سنگین موثر است. لیکن این فرآیند به‌دلیل هزینه بالا، به طور گسترده به کار نمی‌رود. به همین دلیل، اهمیت استفاده از سایر مواد جاذب که ظرفیت جذب بالاتری داشته و ارزان قیمت نیز باشند، برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها قابل توجه است.

هیدروکسی آپاتیت از توانایی‌های مشخصی برای جذب عناصری چون سرب، کادمیم، روی، آرسنیک، وانادیم و اورانیم برخوردار است که به دلیل وجود مناطق سطحی واکنش‌پذیر گوناگون بر روی هیدروکسی آپاتیت است. Ca^{2+} و PO_4^{3-} برای تعویض کاتیونی و OH^- و PO_4^{3-} برای ایجاد ترکیب و جذب سطحی پیشنهاد شده‌اند [۱۵، ۱۶].

۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا محلول‌های حاوی کلسیم و فسفر به طور جداگانه و با استفاده از نیترات کلسیم چهار آب و $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Analar, No.10305) با فرمول دی آمونیم هیدروژن فسفات (Merck No.1205) با فرمول $(NH_4)_2HPO_4$ تهیه شدند. مقدار کلسیم و فسفر در محلول‌های ابتدایی به نحوی انتخاب شد که نسبت مولی Ca/P اولیه بر اساس برنامه آزمایش‌ها برابر با ۱/۶۷ باشد. سنتز پودر در pH نزدیک به ۱۱ و در درجه حرارت محیط انجام گرفت. واکنشگاه مورد استفاده شامل بشرهای شیشه‌ای از جنس پیرکس بوده که برابر نیاز از حجم‌های

امکان دیگری برای تهیه هیدروکسی آپاتیت از محلول است که به خوبی شناخته شده و در موارد گوناگونی به کار رفته است. در این روش اغلب از $Ca(OH)_2$ و H_3PO_4 به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود [۸-۵] اما گزارش‌هایی نیز در خصوص استفاده از $CaHPO_4$ ، $Ca_4(PO_4)_2O$ و $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ به عنوان واکنش‌کننده وجود دارند [۹-۱۱]. این روش برای تولید صنعتی مناسب به نظر می‌رسد زیرا تنها محصول فرعی آن آب است. اما واکنش رسوب‌دهی در این شرایط شامل حل شدن $Ca(OH)_2$ در آب، نفوذ اجزای یونی (OH^- و Ca^{2+}) و هیدرولیز یون‌های ارتوفسفات است که با توجه به کم بودن حلالیت $Ca(OH)_2$ در آب و وابستگی حالت یون ارتوفسفات به pH، کنترل شرایط واکنش برای به دست آوردن پودری با ویژگی‌های مورد نظر دشوار جلوه می‌کند [۱۲].

در روش محلول عواملی نظیر کیفیت مواد اولیه، نسبت Ca/P مواد اولیه، pH محلول‌های واکنش‌کننده، درجه حرارت، غلظت محلول‌های واکنش‌کننده، زمان و سرعت همزدن، بر ترکیب استوکیومتری و خلوص محصول نهایی اثر می‌گذارند. صرف نظر از جزئیات مربوط به مواد اولیه و عوامل موثر بر واکنش، پس از تهیه رسوب هیدروکسی آپاتیت آن را شستشو داده و برای حذف ناخالصی‌های فرار و افزایش بلورینگی، رسوب را در درجه حرارت $700-1000^\circ C$ کلسینه می‌کنند [۱]. حضور فلزات سنگین در پساب‌ها و فاضلاب‌های آبی، یکی از مسائل اساسی است که باعث بروز مشکل شده و بر سلامتی انسان، جانداران موجود در آن اقلیم و گیاهان اثر می‌گذارد. به همین علت قوانین استاندارد و سخت‌گیرانه‌ای برای کنترل محیط زیست وضع شده است [۱۳]. فاضلاب صنعتی و شهری، اغلب دارای کاتیون‌های فلزی است که می‌توانند برای زندگی جانداران آبی و سلامت بشر مفید باشند، لیکن غلظت بیشتر از حد مجاز برخی از این کاتیون‌ها، همواره اثر مخرب و جبران‌ناپذیری را بر محیط زیست و جانداران وارد می‌کند. فلزات سنگین، با توسعه شهرنشینی و گسترش صنایع، که منجر به افزایش میزان فاضلاب و پساب تولید شده می‌شود، به طور عمده از طریق دفع نادرست و غیر بهداشتی فاضلاب شهری و پساب صنعتی وارد محیط زیست می‌شوند. مرگ و میرهای

اندازه گام $0.2/\lambda$ درجه و محدوده روبش بین 20 تا 60 درجه انتخاب گردید. فازهای موجود با مقایسه زاویه تفرق پیک‌های XRD و میزان شدت مربوطه با مقادیر ارائه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند. اندازه متوسط دانه‌ها با استفاده از فرمول Scherrer بر مبنای رابطه زیر تعیین گردید [۱۷]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن، B عرض پیک در نصف ارتفاع (برحسب رادیان)، λ طول موج اشعه مورد استفاده بر حسب nm، θ زاویه تفرق بلندترین پیک برحسب رادیان و d قطر متوسط دانه‌ها بر حسب nm می‌باشد. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانه‌های کریستالی کمتر از 1000 \AA باشد. اندازه دانه‌های محاسبه شده با کمک رابطه شرر تخمینی بوده و با اعمال نسبت‌های تصحیح مربوط می‌توان دقت این روش را بهبود بخشید. برای تعیین اندازه دانه‌ها از پیک‌های مربوط به صفحاتی که دارای ماکزیمم شدت هستند، به دلیل وضوح و تفکیک مناسب آنها از سایر پیک‌ها استفاده گردید.

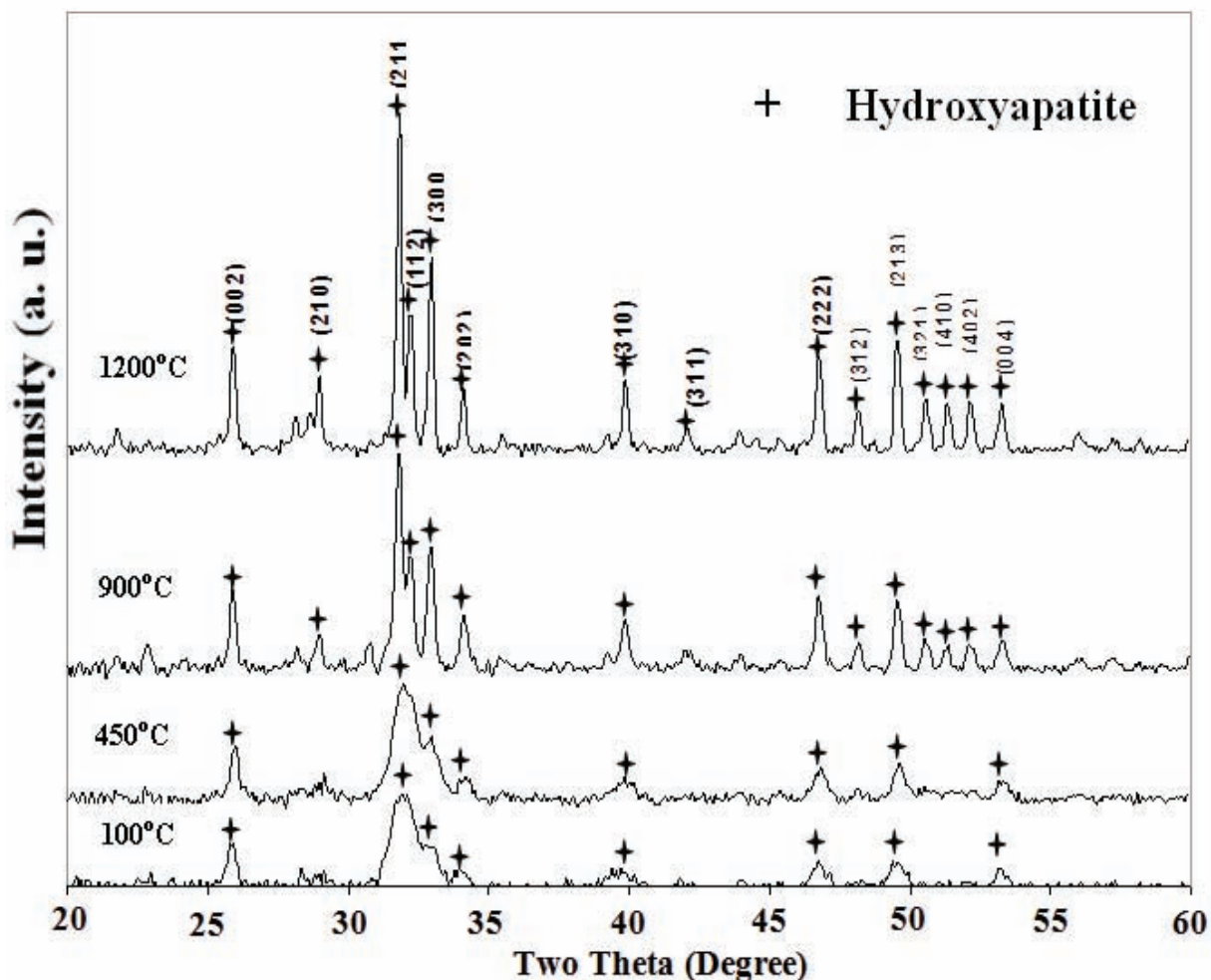
۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و عملیات حرارتی

بررسی تغییر فاز و ساختار پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در طول عملیات حرارتی تا دمای 1200°C که دمای کاری جهت تهیه پودر لازم برای تعیین خاصیت جذب فلزات سنگین می‌باشد توسط آنالیز XRD صورت پذیرفت. بدین منظور رسوبات هیدروکسی آپاتیت به‌دست آمده پس از خشک شدن در 100°C در سه دمای 450°C ، 900°C و 1200°C مورد عملیات حرارتی قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD در شکل ۲ نمایانگر این امر است که در طول عملیات حرارتی از دمای 100°C تا 1200°C هیچ‌گونه فاز دیگری از فازهای کلسیم فسفاتی تشکیل نگردیده و هیدروکسی آپاتیت تولید شده توسط این فرآیند تا دمای 1200°C از پایداری خوبی برخوردار است.

یک لیتری استفاده گردید. این بشرها بر روی دستگاه همزن قرار گرفته و به هنگام نیاز برای اطمینان از تهیه محلول‌های همگن از یک میله مغناطیس چرخان که با تفلون روکش شده استفاده گردید.

با توجه به نسبت مولی اشاره شده، مقدار مورد نظر از نیترات کلسیم و دی آمونیم هیدروژن فسفات با استفاده از ترازوی یک کفه دیجیتال A&D Company ساخت ژاپن با دقت 0.001 گرم توزین شد. سپس محلول‌های حاوی Ca و P با استفاده از آب مقطر تهیه گردید. برای اطمینان از تهیه محلول‌های همگن، از همزن برای حل کردن نمک‌های مورد نظر کمک گرفته شد. با افزودن آب مقطر، حجم محلول‌های کلسیم و فسفر به ترتیب به 350 و 250 سانتیمتر مکعب رسانده شد. pH محلول‌ها با استفاده از محلول آمونیاک (Merck:No.5432) برابر با مقدار مورد نظر تنظیم شد. برای اندازه‌گیری همزمان pH و درجه حرارت از دستگاه pH متر Metrohm 691 ساخت سوئیس استفاده گردید. محلول حاوی کلسیم به واکنشگاه منتقل شد و محلول حاوی فسفر با استفاده از یک بورت در مدت تقریباً 120 دقیقه به آرامی و به صورت قطره قطره به آن اضافه گردید. در تمام مدتی که واکنش انجام می‌گرفت، محلول داخل واکنشگاه همزده شده تا محصول به طور یکنواخت تشکیل گردد. در پایان عملیات افزودن دو محلول به هم، با استفاده از دستگاه سانتریفوژ Sigma2-15 ساخت کشور آلمان به ظرفیت $4 \times 10^3 \text{ cm}^3$ با سرعت 3000 rpm در مدت 3 دقیقه از محلول جدا شد. سرانجام رسوب‌های به‌دست آمده به ظرف‌های شیشه‌ای تخت منتقل و در خشک‌کن در درجه حرارت $50 \pm 10^\circ\text{C}$ به مدت 24 ساعت خشک شدند. رسوب‌های خشک، با استفاده از هاون عقیق به طور دستی ساییده و از الک $210 \mu\text{m}$ عبور داده شدند تا آزمایش‌های مورد نظر بعدی بر روی آنها انجام شود. برای تعیین فازهای به‌دست آمده بعد از حرارت دیدن نمونه‌ها و مطالعه ساختار آنها از روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده گردید. الگوهای پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ 30 kV و جریان 25 mA صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس $\text{Cu}_{K\alpha}$ با طول موج 1.5404 \AA استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه،



شکل ۲: الگوی پراش پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده که در درجه حرارت‌های مختلف تا دمای ۱۲۰۰ °C کلسینه گردیده است.

با توجه به الگوی پراش اشعه X مذکور می‌توان گفت که هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش رسوب‌گیری از محلول که در درجه حرارت‌های مختلف تا دمای ۱۲۰۰ °C کلسینه شده، به دلیل داشتن بلورک‌هایی در محدوده زیر ۱۰۰ nm دارای ساختاری نانومتری است. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش درجه حرارت کلسیناسیون، به دلیل فرآیند رشد کریستال‌های پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده، اندازه بلورک‌های آن افزایش می‌یابد. از طرف دیگر نیز می‌توان بیان داشت که با افزایش درجه حرارت کلسیناسیون شدت پیک‌های پودر هیدروکسی آپاتیت $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ افزایش یافته است که این امر بدان دلیل است که با افزایش درجه حرارت میزان تبلور افزایش می‌یابد.

به عبارت دیگر می‌توان گفت هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به استوکیومتری بسیار نزدیک است به طوری که با عملیات حرارتی تا دمای ۱۲۰۰ °C هیچ‌گونه تغییر فازی نداشته و فاز هیدروکسی آپاتیت پایدار باقی مانده است. تخمین ابعاد بلورک‌های پودرهای سنتز شده در دماهای مختلف با استفاده از الگوهای پراش XRD آنها و بر مبنای فرمول شر صورت پذیرفته است.

اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهد که ابعاد بلورک‌ها بلافاصله پس از تشکیل رسوب و خشک کردن محصول به دست آمده در دمای ۱۰۰ °C در حدود ۸ nm و برای پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده‌ای که در درجه حرارت ۱۲۰۰ °C کلسینه شده است، اندازه بلورک‌ها به حدود ۶۰ nm می‌رسد.

۲-۳- بررسی رشد بلورکها

با توجه به تشکیل بلورکهای هیدروکسی آپاتیت و رشد دانهها با افزایش دما می‌توان گفت که تشکیل هیدروکسی آپاتیت بر اساس پدیده جوانه‌زنی و رشد صورت گرفته است. مکانیزم های جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت در فرآیند رسوب‌گیری از محلول واضح و شناخته شده نمی‌باشد. لیکن فرآیند رشد کریستالیت‌ها بر اساس دیفوزیون مولکولی و یا تجمع و پیوستن بلورکهای اولیه به همدیگر، با افزایش دما می‌باشد. جدول ۱ نشان دهنده رشد دانه های هیدروکسی آپاتیت در طول فرآیند عملیات حرارتی از دمای ۱۰۰ °C تا دمای ۱۲۰۰ °C است.

جدول ۱: اندازه بلورکهای هیدروکسی آپاتیت به عنوان تابعی از دمای عملیات حرارتی و زمان.

دما (K)	اندازه بلورک (nm)	زمان عملیات حرارتی (s)
۳۷۳	۷/۷۵	۶۰۰
۷۷۳	۸/۰۱	۲۷۰۰
۱۱۷۳	۲۷/۷۹	۵۴۰۰
۱۴۷۳	۵۹/۰۶	۷۲۰۰

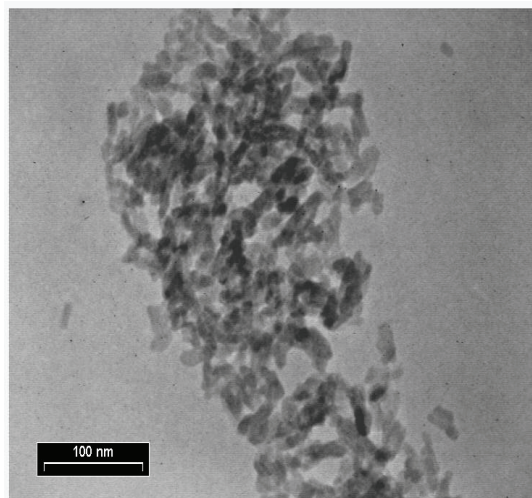
به طور کلی رشد دانه در مواد پلی کریستال به جهت کاهش انرژی آزاد سیستم توسط کاهش انرژی مرز دانه صورت می‌گیرد. از سوی دیگر مطابق با معادله ۲ سرعت رشد دانه با اندازه دانه رابطه معکوس دارند.

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D} \quad (2)$$

که در این رابطه D اندازه دانه، t زمان عملیات حرارتی و k ثابت سرعت رشد می‌باشد. ثابت سرعت رشد به صورت رابطه ۳ تعریف می‌گردد.

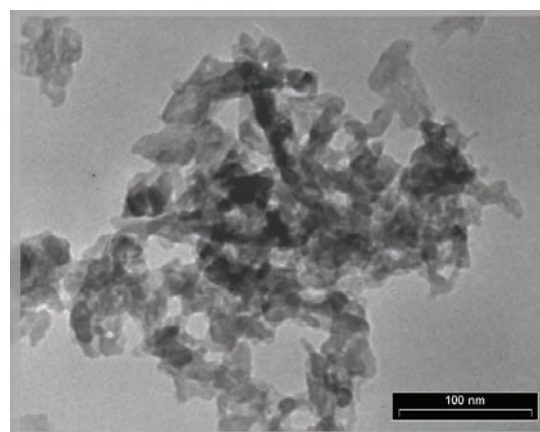
$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

که در رابطه ۳، R، Q، T و k_0 به ترتیب ثابت عمومی گازها، انرژی فعال‌سازی، دمای مطلق و یک مقدار ثابت است. با انتگرال‌گیری از رابطه ۲، رابطه ۴ حاصل می‌شود.

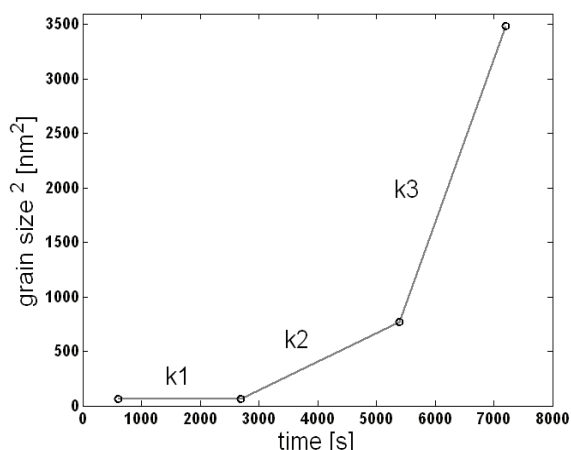


شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از پودر هیدروکسی آپاتیت خشک شده در ۱۰۰ °C.

جهت بررسی نتایج به‌دست آمده در مورد اندازه بلورکها توسط آنالیز XRD و مشاهده دانه‌ها، پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده پس از خشک شدن در دمای ۱۰۰ °C و بعد از کلسینه کردن در دمای ۱۲۰۰ °C توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر و تخمین اندازه بلورکها از روی تصاویر، می‌توان گفت نتایج به‌دست آمده از مشاهده دانه‌ها در زیر میکروسکوپ الکترونی عبوری با نتایج محاسبه اندازه دانه‌ها به وسیله رابطه شرر تقریباً همخوانی داشته و با هم مطابقت می‌کنند.

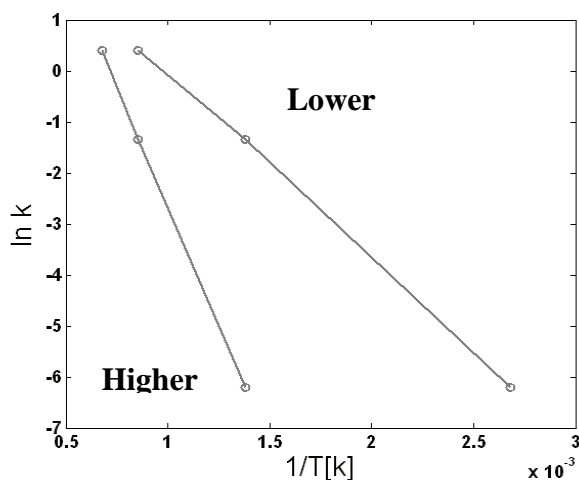


شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از پودر هیدروکسی آپاتیت کلسینه شده در ۱۲۰۰ °C.



شکل ۵: منحنی رشد بلورکهای هیدروکسی آپاتیت برای ۳ بازه به کمک رابطه ۵.

نمودار شکل ۶ نشان دهنده رسم منحنی $\ln k$ بر حسب $1/T$ است که به ترتیب برای بازه پایین دما و بازه بالایی دما رسم شده است. متوسط انرژی فعال سازی برای بازه پایین دما برابر با $3/6$ کیلو ژول بر مول و برای بازه بالایی دما $9/4$ کیلو ژول بر مول محاسبه شد.



شکل ۶: نمودار لگاریتم ثابت سرعت بر حسب معکوس دمای مطلق عملیات حرارتی.

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد، پودرهای هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش رسوب گیری از محلول دارای ساختاری نانومتری بوده و بر حسب دمای کلسینه کردن از $1000-1200$ °C می توانند دارای بلورهای ریزی در محدوده $60-8$ nm باشند. همچنین کلسیم هیدروکسی آپاتیت سنتز شده

$$D^2 - D_0^2 = kt \quad (4)$$

به کمک رابطه ۳ و ۴ می توان بررسی ساده و اولیه ای بر روی فرآیند رشد هیدروکسی آپاتیت و به دست آوردن انرژی اکتیواسیون رشد انجام داد. فرآیند رشد دانه ها در اثر افزایش دما را می توان به صورت مراحل جدا در نظر گرفت و در نتیجه رشد را در مراحل کوچک تری از بازه دمایی مورد محاسبه قرار داد، در این صورت رابطه ۴ را می توان به صورت زیر نوشت و ثابت سرعت را در هر مرحله مورد محاسبه قرار داد.

$$\int_{D_0}^{D_n} DdD = \int_{D_0}^{D_1} DdD + \dots + \int_{D_{n-1}}^{D_n} DdD = \int_0^{t_1} k_1 dt + \dots + \int_{t_{n-1}}^{t_n} k_n dt \quad (5)$$

یا

$$D^2 - D_0^2 = \begin{cases} k_1 t & t \leq t_1 \\ \dots & \dots \\ k_1 t + \dots + k_n (t - t_{n-1}) & t > t_{n-1} \end{cases} \quad (6)$$

k_1, k_2, \dots, k_n ثابت های سرعت رشد در هر مرحله می باشند. در روند طراحی صورت گرفته در این تحقیق سه بازه دمایی 100 تا 450 ، 450 تا 900 و 900 تا 1200 سانتیگراد در نظر گرفته شده و در هر مرحله ثابت سرعت مورد محاسبه قرار گرفته است. جدول ۲ و شکل ۵ نشان دهنده تغییرات ثابت سرعت رشد در هر مرحله دمایی در نظر گرفته شده می باشند.

جدول ۲: محاسبه ثابت سرعت رشد در هر بازه.

محدوده زمان (s)	ثابت سرعت (nm^2/s)
۶۰۰-۲۷۰۰	۰/۰۰۲
۲۷۰۰-۵۴۰۰	۰/۲۶۲۳
۵۴۰۰-۷۲۰۰	۱/۵۰۸۸

همانطور که مشاهده می شود با افزایش زمان، ثابت سرعت رشد افزایش می یابد به طوری که $k_1 < k_2 < k_3$ است. انرژی فعال سازی رشد را در هر مرحله می توان به کمک رابطه ۳ و با رسم نمودار $\ln k$ بر حسب $1/T$ به دست آورد، که در این صورت شیب خط برابر با $-Q/R$ است.

[۲] اسماعیل صلاحی، "بررسی عامل pH بر تهیه پودر بیوسرامیک کلسیم فسفات"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد (سرامیک)، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، شهریور ۱۳۷۵.

- [3] B. Sowerby, "Inorganic Chemistry", Academic Press, London, 1975.
- [4] A.V. Milovsky, O.V. Kononov, "Mineralogy", Mir Publishers, Moscow, 1985.
- [5] S. Suzuki, T. Fuzita, T. Maruyama, M. Takahashi, *American Ceramic Society*, **76**, 1993, 1638.
- [6] H. Nagai, Y. Nishimura, "Hydroxyapatite Ceramic Material and Process for Preparing Thereof" U.S.Patent, Oct. 22, 959, (1985).
- [7] A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, M. Asada, K. Takahashi, *Journal of Materials Science Materials Medicine*, **2**, 1991, 151.
- [8] A. Slosarczyk, *Powder Metallurgy International*, **21**, 1989, 24.
- [9] P.W. Brown, *American Ceramic Society*, **75**, 1992, 17.
- [10] P.W. Brown, N. Hocke, S. Hoyle, *American Ceramic Society*, **74**, 1991, 1848.
- [11] K.S. Thenhuisn, P.W. Brow, *Journal of Materials Science Materials Medicine*, **7**, 1996, 309.
- [12] M. Tanahashi, K. Kamiya, T. Suzuki, H. Nasu, *Journal of Materials Science Materials Medicine*, **3**, 1992, 48.
- [13] E. Malkoc, Y. Nuhoglu, *Journal of separation purification technology*, **54**, 2007, 291.
- [14] J.A. Gomez del Rio, P.J. Morando, D.S. Cicerone, *Journal of Environmental Management*, **71**, 2004, 169.
- [15] A. Leyva, J. Marrero, P. Smichowsky, D. Cicerone, *Environmental Science Technology*, **35**, 2001, 3669.
- [16] Y.M. Wang, T.C. Chen, K.J. Yeh, M.F. Shue, *Journal Hazardous Materials*, **B88**, 2001, 63.
- [17] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", second edition, edited by Morris Cohen, Addison- Wesley, publishing, San Diego, 1977.

تحت شرایط انجام این پژوهش تا دمای کاری 1200°C پایدار بوده و تا این دما هیچ اثری از حضور سایر فازهای کلسیم فسفاتی مشاهده نمی‌شود. با استفاده از نتایج بررسی رشد بلورکها، افزایش ثابت سرعت رشد با افزایش زمان عملیات حرارتی مشاهده گردید. همچنین متوسط انرژی فعال‌سازی برای بازه پایین دما برابر با $3/6$ و برای بازه بالایی دما $9/4$ کیلو ژول بر مول محاسبه شد.

سپاسگزاری

بدینوسیله نویسندگان این تحقیق از همکاری‌های ارزشمند متخصصین و مسئولین پژوهشگاه مواد و انرژی و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ریاست جمهوری کمال تشکر و قدردانی را ابراز می‌دارند.

مراجع

- [۱] ایمان مباشرپور، "تهیه و بررسی خواص کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- آلومینا- زیرکونیا برای مصرف به‌عنوان ایمپلنت دندان"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد (سرامیک)، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ۱۳۸۵.