فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۹، شماره‌ی ۱، بهار ۱۳۹۹

بررسی عوامل موثر بر ساخت قطعات خام کلسیم فسفاتی به روش چاپ سه بعدی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فهیمه دینی*، جعفر جواد پور، سید امیر غفاری، حمیدرضا رضایی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

F_dini95@metaleng.iust.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

کلسیم فسفات؛ ساخت افزایشی؛ بایندر جت؛ بهینه سازی پودر

چکیده:

سرامیک‌های کلسیم فسفاتی دسته‌ای از مواد زیست فعال هستند که به دلیل شباهت شیمیایی به ترکیب مینرالی استخوان، به صورت گسترده‌ای در مهندسی بافت مورد استفاده قرار می‌گیرند. فناوری ساخت افزایشی به دلیل توانایی تولید مدل‌های سه بعدی با ساختار کنترل شده متناسب با بدن بیمار، روشی کارآمد در تولید داربست‌های استخوانی است. فرآیند بایندر جت یکی از روش‌های ساخت افزایشی است که در آن قطعه از طریق واکنش بین بایندر اسپری شده در مناطق انتخابی یک بستر پودر ایجاد می‌شود. هدف از این پژوهش، درک ارتباط بین ویژگی‌های پودر شامل جریان‌یابی، اندازه و توزیع اندازه ذرات و کیفیت محصول نهایی است. بستر پودر اولیه در این تحقیق شامل هیدروکسی آپاتیت و کربوکسی متیل کیتوسان به ترتیب به عنوان جزء معدنی و آلی داربست است، بدین منظور کربوکسی متیل کیتوسان که یکی از مشتقات کیتوسان و در آب محلول است، سنتز شد. پودر هیدروکسی آپاتیت با کربوکسی متیل کیتوسان با نسبت ۶۰ به ۴۰ ترکیب شده و جریان‌یابی پودر برای رسیدن به یک پودر قابل پرینت، بهینه سازی شد.

۱- مقدمه

برای درمان نقایص استخوانی معمولا از روش پیوند استخوان استفاده می‌شود اما به دلیل محدودیت‌های ناشی از این پیوندها همچون ایجاد جراحت، حساسیت و سرطان، استفاده از استخوان‌های سنتزی مصنوعی یا همان داربست‌ها روش جایگزین مؤثرتری به شمار می‌رود [۱و۲]. سرامیک‌های کلسیم فسفاتی از جمله هیدروکسی آپاتیت به دلیل مشابهت شیمیایی به ترکیب مینرالی استخوان، زیست سازگاری بالا در محیط فیزیولوژیکی و سازگاری با پلیمرهای سنتزی و طبیعی، به صورت گسترده‌ای در مهندسی بافت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. کربوکسی متیل کیتوسان یکی از مشتقات کیتوسان و محلول در آب است. با نشاندن گروه‌های کوچک کربوکسی متیل در ساختار کیتوسان بدون تغییر خواص آن، حلالیتش در محیط قلیایی و خنثی افزایش می‌یابد. به دلیل بهبود زیست سازگای، توانایی بالای جذب آب و ویسکوزیته‌ی بیشتر کربوکسی متیل کیتوسان نسبت به

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.7.5]

کیتوسان، استفاده از آن در تولید داربست‌های استخوانی گسترش یافته است [۴]. استفاده از کیتوسان در مهندسی بافت و تولید داربست، منجر به واکنش پذیری شیمیایی بالا و توانایی بالای آن در ایجاد پیوندهای یونی و هیدروژنی می‌شود [۳]. کامپوزیت‌های متشکل از پلیمرهای طبیعی نظیرکیتوسان و مشتقات آن به همراه یک سرامیک زیست فعال همچون هیدروکسی آپاتیت منجر به درمان اختلالات استخوانی می‌شود. در این کامپوزیت‌ها کیتوسان معمولاً به عنوان یک عامل اتصال دهنده و یا عامل برقراری ارتباط با مولکول زیستی عمل می‌کند [۳]. روش‌های رایج برای ساخت داربست دارای محدودیت‌هایی از جمله کنترل اندازه حفرات و ایجاد حفرات به هم مرتبط است اما روش ساخت افزایشی به دلیل توانایی در کنترل دقیق ریزساختار داربست بر این محدودیت‌ها غلبه کرده است [۱]. فرآیند بایندر جت در ساخت افزایشی، روشی بسیار کارآمد برای تولید داربست استخوانی و متشکل از یک بستر پودر و یک بایندر برای اتصال ذرات پودر به یکدیگر است [۵]. با توجه به اهمیت خواص پودر و تاثیر آن بر کیفیت قطعه نهایی، اطلاعات کمی در این زمینه وجود دارد [۶].

در یک بستر پودر، ذرات ریز جریان‌یابی کمتری دارند و نمی‌توانند به راحتی حرکت کنند تا با قرار گرفتن بین ذرات درشت‌تر، دانسیته تراکمی پودر را بالا ببرند و از طرفی استحکام خام شدیدا با افزایش اندازه‌ی ذرات کاهش می‌یابد و این نتیجه درست برعکس تراکم پودر به دست آمده که برای ذرات بزرگتر مقدار بزرگتری را نشان می‌دهد، است. در واقع تراکم پودر بیشتر، استحکام خام کمتری ایجاد می‌کند که با مطالعاتی که تا کنون انجام شده متفاوت است [۷].

جریان‌یابی پودر در این روش بسیار مهم است. جریان‌یابی مناسب باعث ایجاد لایه‌های با دقت بالا شده و از طرفی اگر جریان‌یابی مناسب نباشد غلتک توزیع پودر نمی‌تواند ذرات پودر را به حرکت درآورده و در این صورت ساخت لایه‌ها امکان پذیر نخواهد بود [۶]. در مقایسه با پودرهای ریز با یک اندازه‌ی منفرد، استفاده از پودری متشکل از چند اندازه متفاوت باعث بهبود تراکم پودر تا ۸/۲ ٪ جریان‌یابی تا ۱۰/۵ ٪ و افزایش دانسیته‌ی پس از زینتر تا ۴ ٪ و کاهش انقباض پس از زینتر تا ۶/۴ ٪ می‌شود [۸].

پژوهش‌های انجام گرفته در حوزه مهندسی بافت با استفاده از روش بایندر جت تاکنون، عمدتا با استفاده از بستر پودری از جنس تری کلسیم فسفات (TCP) و یا هیدروکسی آپاتیت (HA) و یک محلول بایندر پلیمری بوده است (جدول ۱) [۹].

جدول ۱- مروری بر مطالعات انجام شده [۹].

بایندر	پودر	محققین
فسفریک اسید	تری کلسیم فسفات	Castiho et al
-------	هیدروکسی آپاتیت/تری کلسیم فسفات	Detsch et al
سیتریک اسید	تترا کلسیم فسفات	Khalyfa et al
دکسترین	تری کلسیم فسفات + هیدروکسی آپاتیت	Rath et al
بایندر پلیمری	تری کلسیم فسفات، هیدروکسی آپاتیت	Warnke et al
بایندر پایه شکری	کلسیم فسفات + سیلیکا	El-Ghannam et al
بایندر پایه آبی	تری کلسیم فسفات + هیدروکسی آپاتیت + دکسترین	Strobel et al

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.7.5]

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه و آماده سازی بستر پودر

پودر هیدروکسی آپاتیت با فرمول $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ و میانگین اندازه ذرات μm ۲-۲۰ از شرکت Merck، کیتوسان با وزن مولکولی متوسط از شرکت Sigma Aldrich، پلی وینیل پیرولیدون (PVP) از شرکت ره آورد تامین و دکسترین نیز از شرکت کیمیا بن فوژان خریداری شد. کربوکسی متیل کیتوسان طبق روش ارائه شده توسط Lu et al سنتز شد [۱۰]. پودر هیدروکسی آپاتیت به میزان ۶۰ درصد وزنی و بایندر مورد استفاده ترکیبی از کربوکسی متیل کیتوسان، دکسترین و پلی وینیل پیرولیدون به میزان ۴۰ درصد وزنی استفاده شد و از روش پوشش دهی ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت توسط بایندر [۱۱] به منظور افزایش استحکام اتصال بهره گرفته شد. بدین صورت که ابتدا ترکیب سه جزئی از پلیمرها در آب مقطر حل و پودر هیدروکسی آپاتیت به آن اضافه شد و یک دوغاب حاصل شد. سپس این دوغاب خشک شد و در نهایت جامد حاصل از آن توسط آسیاب، خرد و دانه‌بندی شد.

۲-۲- آزمون طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)

به منظور اطمینان از سنتز کامل کربوکسی متیل کیتوسان از دستگاه آنالیز طیف سنجی مادون قرمز مدل S ۸۴۰۰ استفاده شد.

۲-۳- مشخصه‌یابی پودر

برای ارزیابی جریان یابی پودر حاصل، از فاکتور Hausner استفاده شد [۸]. از آنجایی که توزیع اندازه ذرات پودر به منظور دستیابی به یک صافی سطح و تراکم مناسب و همچنین دقت قطعه پرینت شده بسیار مهم است، در این تحقیق از رابطه دینگر فانک[1] برای بهینه سازی دانه بندی ذرات پودر نهایی استفاده شد.

۲-۴- پرینت قطعه

برای پرینت قطعه از یک مدل سه بعدی شش ضلعی در یک دستگاه بایندر جت ساخت ایران استفاده شد. حلال مورد استفاده در دستگاه نیز یک حلال پایه آبی بوده که از طریق نازل دستگاه بر روی بستر پودر به منظور ساخت لایه‌ها استفاده شد. از آنجایی که روش پرینت این قطعه به نفع حضور پلیمرها در قطعه نهایی، روش دما پایین [۲] بود نیاز به عملیات پخت وجود نداشت.

۲-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای مشاهده‌ی ریزساختار قطعه‌ی کلسیم فسفاتی پرینت شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ نمودار FTIR مربوط به سنتز کربوکسی متیل کیتوسان نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در عدد موجی $1612\ cm^{-1}$ متعلق به تغییر شکل متقارن گروه کربوکسیلیک اسید (-COO-) بوده و دلیل ایجاد آن تبدیل گروه COOH– به نمک کربوکسیلیک اسید (-COONa) و در نتیجه تغییر مکان پیک است. علت ظهور پیک موجود

[1] Dinger Funk

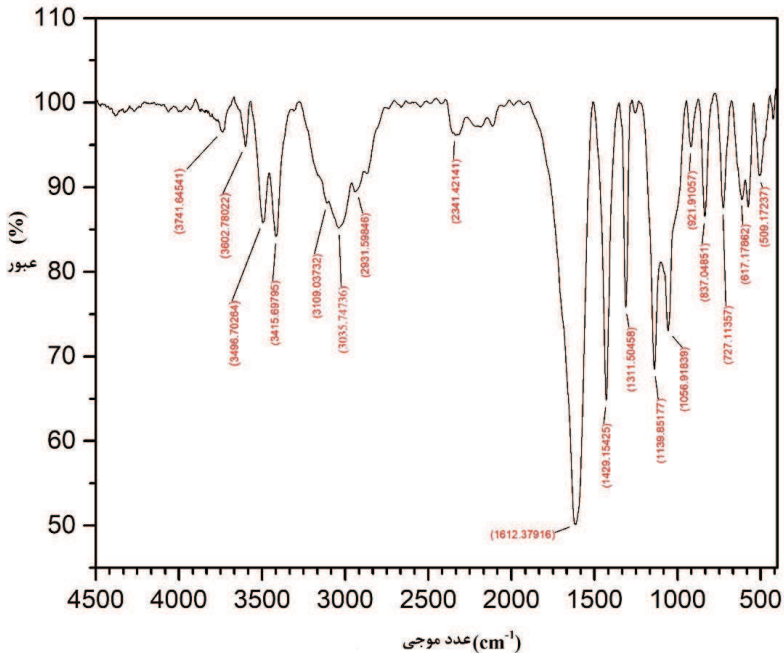
[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.7.5]

در عـدد مـوجی $1429\ cm^{-1}$ نیـز تغییـر شـکل نامتقـارن – COO- است.

برای ارزیابی جریان‌یابی ذرات پودر در بستر پودر دسـتگاه از فاکتور نرخ هاسنر استفاده شد. ایـن فـاکتور حاصـل تقـسیم دانـــسیته ضـــربه‌ای (Tapping) بـــه دانـــسیته ظـــاهری (Apparent) است. افـزایش نـرخ HR بـه معنـی افـزایش نیـروی چـسبندگی بـین ذرات پـودر و در نهایـت کـاهش جریان‌یابی است. بیشترین جریان‌یابی بـرای نـرخ هاسـنری معادل با ۱/۲۱ حاصل می‌گردد [۱۲]. جـدول ۲ بـه مقایـسه جریان‌یابی و چگالی دو بچ پودری اولیه و نهایی که در ایـن تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است، می‌پردازد.

پودر اول به دلیل بزرگ‌تر بودن انـدازه ذرات و همچنـین عدم وجود توزیـع در انـدازه ذرات، نـسبت بـه پـودر دوم دارای کمترین نرخ هاسنر و در نتیجه بیـشترین جریـان-یابی است. با کاهش در اندازه ذرات، امکان آگلومره شدن ذرات به دلیل نیروی واندروالس بین آن‌ها وجود داشـته و در نتیجه همانطور که در پودر نهایی قابل مشاهده اسـت، نرخ هاسنر افزایش یافته و جریان‌یابی کاهش می‌یابد. در واقع پودرهای با جریان‌یابی بالا، دانسیته ظاهری بیشتری داشـته و افـزایش در دانـسیته آن‌هـا پـس از tapping، نسبت به پودرهای با جریان‌یابی کمتر، کمتر خواهـد بـود [۱۳].



شکل ۱- نمودار FTIR کربوکسی متیل کیتوسان

جدول ۲- مقایسه جریان‌یابی دو بچ پودری

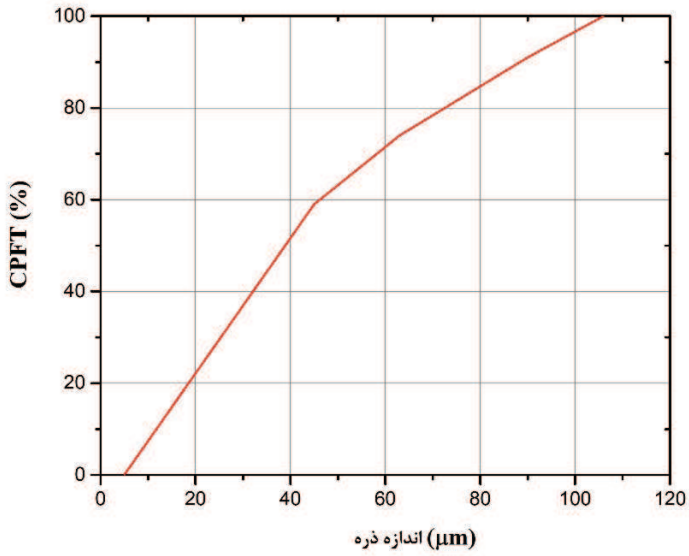
پودر	نرخ هاسنر	دانسیته ضربه‌ای gr/cm^3	دانسیته ظاهری gr/cm^3	اندازه ذرات
P_1	۱/۲۲	۰/۹۹۹	۰/۸۱۷	۱۴۹ µm
P_2	۱/۴۵	۱/۱۹۱	۰/۸۱۶	۱۰۶-۵ µm

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.7.5]

در پودر اول علی رغم جریان‌یابی بالا، به دلیل عدم توزیع در اندازه ذرات، این پودر قابلیت پرینت پذیری را ندارد. بنابراین برای رسیدن به بیشترین تراکم برای پودر و با استفاده از رابطه دینگر-فانک از توزیع اندازه ذرات به منظور ایجاد یک پودر قابل پرینت بهره گرفته شد [۱۴]. با استفاده از توزیع اندازه ذرات پهن و بهینه شده، ذرات ریزتر در فضای خالی بین ذرات درشت‌تر قرار گرفته و بدین ترتیب دانسیته لایه‌های پودری به هنگام پرینت افزایش یافته و جریان‌یابی در مقایسه با ذرات بزرگتر کاهش می‌یابد [۱۵]. در شکل ۲ منحنی درصد تجمعی ذرات ریزتر از بزرگ‌ترین اندازه ذره (CPFT)، بر اساس رابطه‌ی دینگر-فانک برای پودر دوم نشان داده شده است. بر اساس این منحنی، ۱۰۰٪ ذرات دارای اندازه‌ی زیر ۱۰۶ µm بوده و هیچ ذره‌ای زیر ۵ µm وجود ندارد.

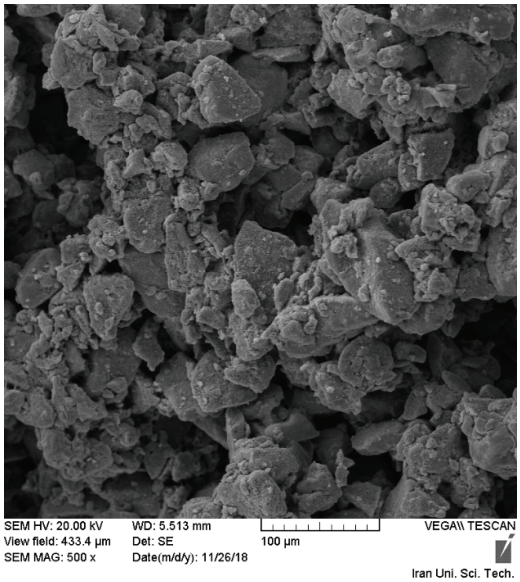
شکل ۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع قطعه پرینت شده با پودر نهایی را نشان می‌دهد. با توجه به عدم پخت نمونه‌ها به منظور ایجاد یک کامپوزیت سرامیکی-پلیمری، اتصال بین ذرات هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شده با ترکیب پلیمری که توسط حلال پایه آبی توزیع شده از نازل دستگاه ایجاد شده است، به خوبی قابل مشاهده است. شکل ۴ تصویر قطعه پرینت شده را نشان می‌دهد. با توجه به این تصویر قطعه از دقت ابعادی مناسبی برخوردار است.



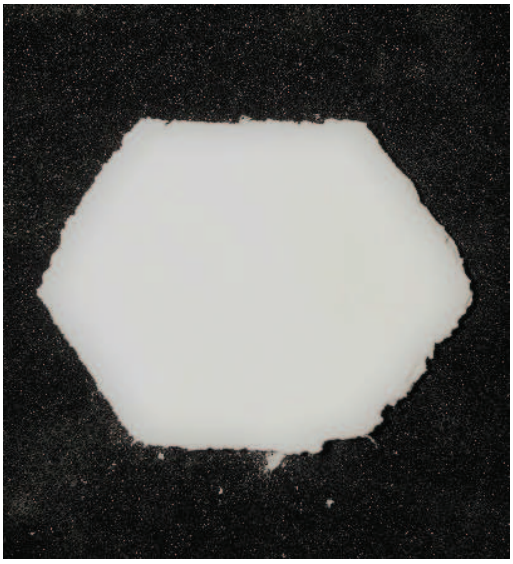
شکل ۲- منحنی CPFT برای پودر دارای توزیع اندازه ذرات

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.7.5]



شکل ۳- تصویر SEM از سطح مقطع قطعه پرینت شده



شکل ۴- تصویر قطعه پرینت شده با فرآیند بایندر جت

۴- نتیجه‌گیری

در فرآیند بایندر جت، به منظور دست‌یابی به یک پودر قابل پرینت، اندازه ذرات از پارامترهای بسیار مهم است. جریان‌یابی با افزایش اندازه ذرات، افزایش و با کاهش اندازه ذرات، کاهش می‌یابد. به دلیل توزیع پودر توسط غلتک در این فرآیند، جریان‌یابی مناسب ذرات از اهمیت زیادی برخوردار است. با افزایش جریان‌یابی، نرخ هاسنر کاهش می‌یابد. در این پژوهش برای پرینت یک قطعه هیدروکسی آپاتیتی با فرآیند بایندر جت، پلیمر مورد استفاده به عنوان بایندر، روی ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت پوشش داده شد و از پودری با توزیع اندازه ذرات پهن استفاده و مقدار بهینه برای اندازه‌ی ذرات به دست آمد. با استفاده از توزیع اندازه ذرات در مقایسه با ذراتی با اندازه منفرد، چگالی ضربه‌ای افزایش و در نهایت نرخ هاسنر افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر در این شرایط، جریان‌یابی به نفع افزایش تراکم ذرات پودر، کاهش می‌یابد. بهینه سازی هر دو پارامتر جریان‌یابی و تراکم لایه‌ی پودری و ایجاد یک تعادل بین آن‌ها در این فرآیند، از اهداف این پژوهش بوده است.

مراجع

[1] TURNBULL, G., CLARKE, J., PICARD, F., RICHES, P., JIA, L., HAN, F., LI, B. & SHU, W. J. B. M. 2017. 3D bioactive composite scaffolds for bone tissue engineering.

[2] INZANA, J. A., OLVERA, D., FULLER, S. M., KELLY, J. P., GRAEVE, O. A., SCHWARZ, E. M., KATES, S. L. & AWAD, H. A. J. B. 2014. 3D printing of composite calcium phosphate and collagen scaffolds for bone regeneration. 35, 4026-4034.

[3] PIGHINELLI, L. & KUCHARSKA, M. J. C. P. 2013. Chitosan–hydroxyapatite composites. 93, 256-262.

[4] UPADHYAYA, L., SINGH, J., AGARWAL, V. TEWARI, R. P. J. C. P. 2013. Biomedical applications of

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.7.5]

carboxymethyl chitosans. 91, 452-466.
[5] FARZADI, A., WARAN, V., SOLATI-HASHJIN, M., RAHMAN, Z. A. A., ASADI, M. & OSMAN, N. A. A. J. C. I. 2015. Effect of layer printing delay on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous prototypes in bone tissue engineering. 41, 8320-8330. 6- BUTSCHER, A., BOHNER, M., ROTH, C., ERNSTBERGER, A., HEUBERGER, R., DOEBELIN, N., VON ROHR, P. R. & MÜLLER, R. J. A. B. 2012. Printability of calcium phosphate powders for three-dimensional printing of tissue engineering scaffolds. 8, 373-385.
[6] LU, K., HISER, M. & WU, W. J. P. T. 2009. Effect of particle size on three dimensional printed mesh structures. 192, 178-183.
[7] BAI, Y., WAGNER, G., WILLIAMS, C. B. J. J. O. M. S. & ENGINEERING 2017. Effect of particle size distribution on powder packing and sintering in binder jetting additive manufacturing of metals. 139, 081019.
[8] TROMBETTA, R., INZANA, J. A., SCHWARZ, E. M., KATES, S. L. & AWAD, H. A. J. A. O. B. E. 2017. 3D printing of calcium phosphate ceramics for bone tissue engineering and drug delivery. 45, 23-44.
[9] LUO, Y., TENG, Z., WANG, X. & WANG, Q. J. F. H. 2013. Development of carboxymethyl chitosan hydrogel beads in alcohol-aqueous binary solvent for nutrient delivery applications. 31, 332-339.
[10] DU, W., REN, X., MA, C. & PEI, Z. Binder Jetting Additive Manufacturing of Ceramics: A Literature Review. ASME 2017 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 2017. American Society of Mechanical Engineers, V014T07A006-V014T07A006.
[11] DE CAMPOS, M. M., FERREIRA, M. D. C. J. A. I. M. S. & ENGINEERING 2013. A comparative analysis of the flow properties between two alumina-based dry powders. 2013.
[12] ZOCCA, A., GOMES, C. M., MÜHLER, T. & GÜNSTER, J. J. A. I. M. E. 2014. Powder-bed stabilization for powder-based additive manufacturing. 6, 491581.
[13] BREWE, J. E. PARTICLE SIZE OPTIMIZATION FOR REDUCED CEMENT HIGH STRENGTH CONCRETE.
[14] SILVA, A. P., PINTO, D. G., SEGADÃES, A. M. & DEVEZAS, T. C. J. J. O. T. E. C. S. 2010. Designing particle sizing and packing for flowability and sintered mechanical strength. 30, 2955-2962.

[Downloaded from ijcse.ir on 2026-10-17]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1399.9.1.7.5]