

بررسی خواص مکانیکی و سایشی نانوکامپوزیت HA/UHMWPE

به عنوان جایگزین استخوان با روش نانوفوذ و نانوخراس

سیدعلی میر صالحی^۱، علیرضا خاوندی^۱، شمس‌الدین میردامادی^۱، محمدرضا نعیمی جمال^۲، سعید روشن‌فر^۱

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ^۲ دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Khavandi@iust.ac.ir

چکیده: امروزه مواد زیستی کامپوزیتی، کاربردهای فراوانی در پزشکی پیدا کرده‌اند ولی به دلیل وجود برخی مشکلات، بیشتر در مرحله‌ی تحقیقات کلینیکی و آزمایشگاهی قرار دارند. در این تحقیق، ابتدا نانوکامپوزیت با زمینه‌ی پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE) و نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت (Nano-HA) به عنوان فاز تقویت‌کننده به کمک روش اختلاط در فاز مذاب با کمک روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی و با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی با مقادیر مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ wt.% از نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت در دمای ۱۸۰ °C ساخته شد. خواص مکانیکی و سایشی نمونه‌ها با انجام آزمون‌های نانوفوذ و نانوخراس مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از آزمون نانوفوذ و نانوخراس نشان دهنده آن است که نمونه با ۵۰ wt.% HA دارای ضریب کشسان و سختی به ترتیب ۳۶۲/۵٪ (۴/۶۲۵) برابر) و ۲۰۰٪ (۳ برابر) و ضریب اصطکاک ۶۳/۵۷٪ (۱/۶۳ برابر) کمتر از نمونه‌ی شاهد است.

کلید واژه: نانوکامپوزیت، نانو نفوذ، نانو خراس، Nano-HA، UHMWPE، خواص مکانیکی، خواص سایشی.

۱- مقدمه

امروزه مواد زیستی کامپوزیتی، کاربردهای فراوانی در پزشکی پیدا کرده‌اند ولی به دلیل وجود برخی مشکلات، بیشتر در مرحله‌ی تحقیقات کلینیکی و آزمایشگاهی قرار دارند. اولین بار بنفیلد^۱ و همکاران کامپوزیت هیدروکسی‌آپاتیت/پلی‌اتیلن را جهت جایگزین نمودن استخوان (مخصوصاً در کاسه‌ی چشم و استخوان گوش میانی) ابداع و ارائه کردند. این کامپوزیت از ضریب کشسانی مشابه ضریب کشسان استخوان برخوردار است که با نام تجاری HAPEX[®] شناخته می‌شود [۱].

از آنجا که این کامپوزیت توانایی تحمل بارهای زیاد را ندارد و از آن نمی‌توان در مکان‌هایی که بارهای مکانیکی بالایی (مثل استخوان فمور و ...) بر آنجا وارد می‌شود، استفاده کرد دانشمندان و محققین تحقیقات خود را در این زمینه گسترش دادند. در ادامه‌ی روند تحقیقات بر روی کامپوزیت‌های زمینه پلی‌اتیلنی، باقری حسین آبادی و همکاران نانو کامپوزیت تری‌کلسیم فسفات/پلی‌اتیلن با چگالی بالا/پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج حاصل از این کار نشان داد که کامپوزیت بالا از سازگاری مکانیکی و بیولوژیکی خوبی با بدن برخوردار است [۲].

کامپوزیت‌های زمینه پلیمری توجه زیادی را به دلیل نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی، هزینه‌ی تولید پایین و

^۱ Bonfield

راحتی ساخت به خود جلب کرده‌اند. در میان پلیمرهای موجود، پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE) به دلیل دارا بودن خواصی مثل مقاومت به سایش، ضریب اصطکاک کم، پایداری شیمیایی، جذب رطوبت پایین و زیست‌سازگاری در مرکز توجه بوده است. کامپوزیت‌های ساخته شده بر پایه‌ی این پلیمر در صنایع زیادی شامل مهندسی شیمی، مهندسی بافت، ساخت کاغذ، داروسازی، مهندسی حمل و نقل و مهندسی کشاورزی کاربرد دارد [۳].

هیدروکسی‌آپاتیت (HA) اولین بار، در سال ۱۸۹۲، توسط فوستر با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ معرفی شد [۴]. HA دارای شبکه بلوری هگزائگونال فشرده با گروه فضایی P_6^3/m است. با پارامترهای شبکه مذکور، ساختار فضایی P_6^3/m دارای گروه نقطه‌ای با یک محور تقارن شش وجهی به همراه یک مارپیچ سه وجهی و یک صفحه تقارن آینه‌ای است [۴،۵]. از مهم‌ترین خواص HA که آن را برای محققان مواد و بیومواد جذاب کرده است، خواص زیستی آن است. HA دارای خواص مهمی مانند بیواکتیویته^۱ و استئوکاندکتیویته^۲ است. بیواکتیویته عبارت است از توانایی برقراری پیوند مستقیم شیمیایی با سلول‌های بدن و به قابلیت هدایت رشد استخوانی، استئوکاندکتیویته می‌گویند. به عبارتی این ماده توانایی آن را دارد که وقتی در محیط بدن قرار می‌گیرد، بازسازی بافت استخوان از دست رفته را تسهیل و تشویق کند [۶، ۷]. به گزارش هوانگ^۳ در مجله Nature، می‌توان علت این پدیده را به پروتئین استئوکلسین^۴، که مهم‌ترین پروتئین غیر کلاژنی استخوان است، منسوب کرد. این پروتئین نقش سیگنال‌دهنده را برای سلول‌های استئوبلاست و استئوکلاست بازی می‌کند. استئوکلسین به HA گرایش دارد و به آن می‌چسبد. بررسی‌های ساختاری این پروتئین نشان داده است که سطح این پروتئین بار منفی دارد و در آن یون‌های کلسیم به‌صورتی جهت‌گیری کرده‌اند که دقیقاً مکمل یون‌های کلسیم موجود در HA هستند [۸].

روش نانو نفوذ یکی از روش‌های اندازه‌گیری خواص مکانیکی نظیر ضریب کشسانی، سختی و خواص سایشی مواد مختلف است [۹]. این روش به تازگی به عنوان یک ابزار قدرتمند برای اندازه‌گیری خواص مکانیکی در مقیاس نانو و میکرو در بافت‌ها و بیومواد مطرح شده است. این روش از نظر نحوه‌ی انجام آزمون و اعمال نیرو، بسیار شبیه به روش‌های معمول سختی سنجی است. تفاوت عمده‌ی این روش با روش‌های سختی سنجی در مقیاس میکرو و ماکرو در مقدار نیروی اعمالی، مقدار عمق نفوذ و اطلاعات قابل استخراج از این آزمون است. این روش پیشرفته‌ی بررسی خواص مکانیکی مواد، دارای محدوده‌ی اعمال نیرو در گستره‌ی ۱ میکرو نیوتون تا ۵۰۰ میلی نیوتون است. همچنین عمق نفوذ هرم الماسه در این روش در محدوده‌ی ۱ نانومتر تا ۲۰ میکرومتر است [۱۰].

توسط آزمون نانو نفوذ علاوه بر سختی نمونه می‌توان اطلاعات مکانیکی دیگری مثل ضریب کشسان و خواص ویسکوکشسان ماده (برای نمونه‌های پلیمری) را نیز به دست آورد. در حین انجام آزمون رایانه‌ی متصل به دستگاه، نیروی عمودی اعمالی به نمونه و عمق نفوذ را در هر لحظه ثبت می‌کند و نهایتاً نمودار نیرو-جابجایی عمودی را در اختیار کاربر قرار می‌دهد. این روش اولین بار توسط الیور و فار ابداع و مورد استفاده قرار گرفت [۱۱].

¹ Bioactivity

² Osteoconductivity

³ Hoang

⁴ Osteocalcin

در این پژوهش ابتدا نانوکامپوزیت HA/UHMWPE به کمک روش اختلاط در فاز مذاب با کمک روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی و با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی با مقادیر مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ wt.% از Nano-HA که به روش سل-ژل با سرعت گرم کردن $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و زمان نگهداری ۵ ساعت در دمای 600°C سنتز شده بود [۱۲]، در دمای 180°C ساخته شد. خواص مکانیکی و سایشی نمونه‌ها با استفاده از روش نانو نفوذ اندازه‌گیری شد و با خواص مکانیکی استخوان مقایسه شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از پلیمر UHMWPE ساخت شرکت سیگما آلدیج آمریکا با جرم مولکولی متوسط $3000000 - 6000000 \text{ g/mol}$ و چگالی 0.94 g/cm^3 در دمای 25°C و نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت (شکل ۱) با چگالی $3/2 \text{ g/cm}^3$ که از پیش ماده‌های P_2O_5 و $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با روش سل-ژل سنتز شد [۱۲] و روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی ساخت شرکت Merck آلمان با کد تجاری ۱۰۷۱۷۴، چگالی 0.86 g/cm^3 در دمای 20°C و گرانیروی $30 - 40 \text{ MPa.s}$ استفاده شد.

۲-۲- ساخت کامپوزیت

در این پژوهش برای ساخت کامپوزیت از دستگاه مخلوط‌کن داخلی مدل پلاستیک اوردر ساخت شرکت برابندر آلمان استفاده شد. قبل از مخلوط کردن پلیمر و پودر Nano-HA با دستگاه مخلوط‌کن داخلی، روغن پارافین و پلیمر با نسبت ۱:۳ [۱۳] به صورت دستی در دمای 100°C با هم مخلوط شدند. این کار به منظور جذب سطحی روغن توسط پودر پلیمر صورت گرفته است. سپس مخلوط به دست آمده درون مخلوط‌کن داخلی با دمای 180°C و سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه ریخته شد. پس از ذوب کامل پلیمر، سرعت دستگاه به ۸۰ دور بر دقیقه تقلیل داده شد و پودر Nano-HA (شکل ۱) به مذاب پلیمر اضافه شد و این دو جزء به مدت ۱۰ دقیقه با هم مخلوط شدند و مخلوط در هوا سرد شد. پس از ساخت کامپوزیت‌ها به منظور تهیه‌ی نمونه‌هایی با توزیع مناسب ذرات فاز دوم در زمینه پلیمری و ساخت موادی با ترکیب همگن، کامپوزیت‌های ساخته شده توسط دستگاه بال میل نیمه صنعتی مدل Retsch ZM200، پودر شدند. در جدول ۱ ترکیب وزنی نمونه‌ها مشخص شده است.

جدول ۱- ترکیب وزنی نمونه‌ها

کد نمونه	درصد وزنی UHMWPE (wt.%)	درصد وزنی Nano-HA (wt.%)	چگالی (gr/cm^3)
شاهد	۱۰۰	۰	۰/۹۴
U1H	۹۰	۱۰	۱/۱۶۶
U2H	۸۰	۲۰	۱/۳۹۲
U3H	۷۰	۳۰	۱/۶۱۸
U4H	۶۰	۴۰	۱/۸۴۴
U5H	۵۰	۵۰	۲/۰۷

۳-۲- خارج کردن پارافین

- بعد از ساخت کامپوزیت‌ها، روغن پارافین اضافه شده به‌طور کامل از آن‌ها به صورتی که در زیر توضیح داده می‌شود، خارج شد:
- ۱- پرس گرم: ابتدا کامپوزیت‌ها توسط دستگاه پرس گرم تحت پرس با دمای 100°C و فشار $3/8\text{MPa}$ به مدت ۱ ساعت قرار گرفتند. به دلیل کمتر بودن چگالی پارافین ($0/86\text{ g/cm}^3$ در دمای 20°C) از پلیمر ($0/94\text{ g/mL}$ در دمای 25°C) و HA ($3/2\text{ g/cm}^3$)، پارافین بر روی سطح جمع شد و مقدار زیادی از پارافین اضافه شده، به این روش خارج شد.
 - ۲- شست و شو با استون: در مرحله بعد کامپوزیت‌ها توسط دستگاه بال میل Retsch ZM200 پودر شد و برای حذف پارافین هر ترکیب کامپوزیت پودر شده ۳ مرتبه با استون خالص ساخت شرکت مرک آلمان، به این صورت که مخلوط استون و کامپوزیت پودر شده در بشر ریخته شد و توسط همزن مکانیکی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۹۰ دقیقه و با دمای $35-50^{\circ}\text{C}$ (دمای جوش استون 60°C) هم‌زده و شست و شو شد. این کار برای هر ترکیب ۳ بار تکرار شد.
 - ۳- خشک کردن و حذف استون: به منظور حذف استون پودرهای شست و شو شده درون خشک‌کن با دمای 100°C و به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند [۴، ۱۴-۱۸].
 - ۴- شست و شو نمونه‌های نانوفوذ با استون: بعد از ساخت نمونه‌های نانوفوذ، به منظور حذف پارافین احتمالی موجود بر روی سطح نمونه‌ها، آن‌ها را توسط استون با استفاده از دستگاه التراسونیک با دمای 40°C به مدت ۳۰ دقیقه شسته و برای حذف استون، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در خشک‌کن با دمای 100°C قرار داده شدند.

۴-۲- ساخت نمونه نانوفوذ و نانوخراس

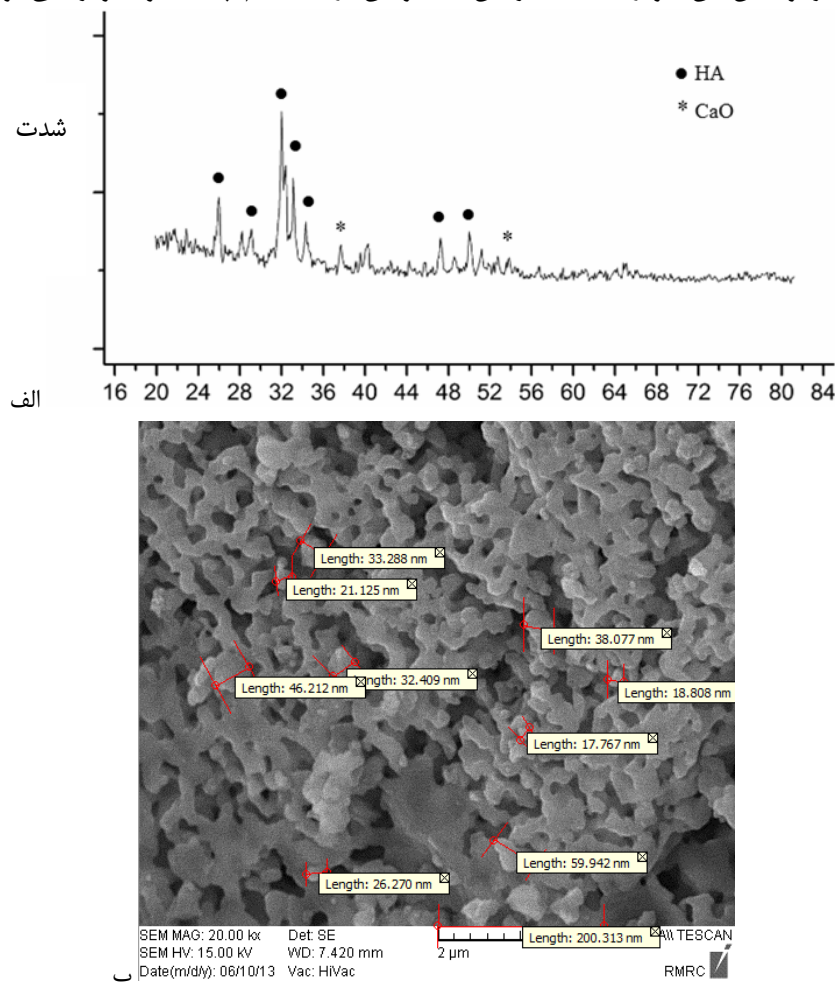
نمونه‌های آزمون نانو نفوذ و نانو خراش با استفاده از پرس گرم ساخته شدند. بدین منظور ابتدا کامپوزیت پودر شده درون قالب به شکل قرص با ضخامت ۳mm و قطر ۱۰mm ریخته شد و تحت پرس گرم با فشار $3/8\text{MPa}$ و دمای 200°C به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. بدین منظور ابتدا کامپوزیت‌های پودر شده درون قالب ریخته شدند و تحت فشار کم قرار گرفتند تا مواد ضمن نرم شدن تمامی حفره‌های احتمالی را پر کنند و به خوبی در قالب پخش شوند. سپس نیرو را افزایش و تحت شرایط اشاره شده به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند. سپس مواد تحت فشار تا دمای اتاق سرد شده تا کیفیت کامپوزیت ساخته شده حفظ شود. پس از آن، قالب از زیر پرس و نمونه از داخل آن خارج شد.

عملیات سمباده‌زنی به ترتیب با مش‌های ۲۴۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ و سپس عملیات پولیش بر روی نمونه‌ها، برای ایجاد یک سطح کاملاً صاف برای انجام آزمون‌های بالا، انجام شد.

۵-۲- سنتز نانوذرات HA با روش سل- ژل

جهت تهیه‌ی پودر هیدروکسی‌آپاتیت، ابتدا P_2O_5 در اتانول حل شد. در ظرف جداگانه‌ای انحلال کلسیم نیترات چهار آبه در اتانول انجام شد. سپس هر کدام از محلول‌ها با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی، هم‌زده شدند. در ادامه محلول حاوی فسفر به صورت قطره قطره به محلول حاوی کلسیم ($\text{Ca/P}=1.67$) اضافه شد و پس از اضافه شدن کامل محلول حاوی کلسیم به محلول حاوی فسفر، محلول بدست آمده به مدت یک ساعت با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه

توسط همزن مغناطیسی، هم‌زده شد. سل حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق پیرسازی و نیز ۲۴ ساعت در دمای ۸۰°C خشک گردید. پس از پیرسازی، پودر به‌دست آمده در دمای ۶۰۰°C و با سرعت ۱۰ درجه بر دقیقه و به مدت ۵ ساعت حرارت داده شد. بعد از گذشت این زمان، نمونه در داخل کوره سرد شد. سپس به‌منظور بررسی فازی و مورفولوژیکی از طیف‌سنجی اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. همانطور که در شکل (الف) دیده می‌شود اغلب پیک‌های اصلی از جمله پیک‌ها با شدت ۱۰۰ و ۸۰ مربوط به فاز هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد الگوی XRD نشان می‌دهد که تنها ترکیب اصلی موجود در پودر سنتز شده فاز هیدروکسی‌آپاتیت بلوری است، با این حال آثار ضعیف احتمالی از ترکیب CaO را نیز می‌توان شناسایی کرد. با توجه به شکل (ب) اکثر ذرات در محدوده‌ی کمتر از ۱۰۰ nm می‌باشد. همانطور که در تصویر SEM دیده می‌شود نانوذرات HA به هم چسبیده و آگلومره شده‌اند که این امر به‌دلیل اندازه کوچک ذرات می‌باشد که باعث می‌شود مساحت سطح ذرات نسبت به حالت میکرونی و بزرگتر افزایش یابد در نتیجه انرژی سطح آزاد افزایش می‌یابد که این عامل باعث افزایش انرژی داخلی ماده با افزایش انرژی سطحی ناشی از وجود نانو ذرات می‌شود و در نتیجه برای کاهش انرژی درونی و پایداری بیشتر، واکنش بین نانوذرات HA، افزایش یافته و این ذرات به هم چسبیده و آگلومره می‌شوند.



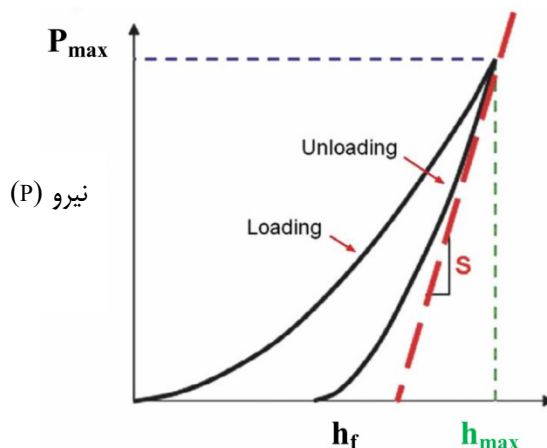
شکل ۱- (الف) طیف XRD، (ب) تصویر SEM نانوذرات HA سنتز شده به روش سل - ژل با سرعت گرم کردن ۱۰°C/min و زمان نگهداری ۵ ساعت در دمای ۶۰۰°C

۳- بررسی خواص مکانیکی و سایشی

برای بررسی خواص مکانیکی و سایشی نمونه‌های کامپوزیتی در این تحقیق از آزمون نانوفوذ و نانوخراش استفاده شد.

۳-۱- آزمون نانو نفوذ

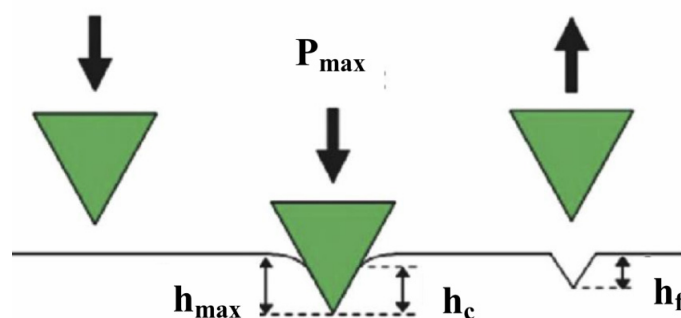
برای بررسی سختی و ضریب کشسان نمونه‌ها از آزمون نانو نفوذ بر اساس استاندارد ISO14577 استفاده شد. توسط آزمون نانو نفوذ علاوه بر سختی و ضریب کشسان نمونه می‌توان اطلاعات مکانیکی دیگری مثل خواص ویسکوکشسان ماده (برای نمونه‌های پلیمری) را نیز به دست آورد. در حین انجام آزمون رایانه‌ی متصل به دستگاه، نیروی عمودی اعمالی به نمونه و عمق نفوذ را در هر لحظه ثبت می‌کند و نهایتاً نمودار نیرو-جابجایی عمودی را در اختیار کاربر قرار می‌دهد. روش بررسی خواص مکانیکی در این آزمون در ادامه توضیح داده می‌شود. منحنی شکل ۲ نماینده‌ای از داده‌های بوجود آمده از آزمون نانو نفوذ است.



جابجایی (h)

شکل ۲- خروجی داده‌های آزمون نانوفوذ

نحوه‌ی تماس هرم الماسه با سطح نمونه در طول آزمایش در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- نحوه‌ی تماس هرم الماسه با سطح نمونه در طول انجام آزمون نانوفوذ

با استفاده از روش انطباقی، سختی و ضریب کشسان کاهش (E_r) به‌طور مستقیم از تجزیه و تحلیل منحنی نیرو-تغییر مکان به‌دست می‌آید. E_r نشان دهنده آن است که ضریب کشسان، هم در نمونه‌ی مورد آزمایش (E) و هم در فروبرنده (E_i) اتفاق

می‌افتد و مقدار آن وابسته به E و E_i می‌باشد. که با استفاده از روابط زیر [۱۱] توسط نرم‌افزار تریبویو^۱ محاسبه می‌شود:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (۱)$$

$$S = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} \times \left[\frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \right]^{-1} \times \sqrt{A_C} \quad (۲)$$

که در روابط بالا S شیب منحنی در هنگام باربرداری منحنی نیرو- تغییر مکان، β ثابت هندسی فروبرنده، v ضریب پواسان، E ضریب کشسان نمونه، i اندیس مربوط به مشخصات فروبرنده و A_C مساحت سطح تماس فروبرنده با نمونه در بار حداکثر است. در مورد فروبرنده برکویچ^۲ ثابت هندسی برابر با $۱/۰.۳۴$ ، ضریب پواسان و ضریب کشسان آن به ترتیب ۰.۰۷ و ۱۱۴۱ GPa است. در نتیجه ضریب کشسان کاهشی نمونه از رابطه (۳) به دست خواهد آمد:

$$E_{red} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \times \frac{s}{\sqrt{A_C}} \quad (۳)$$

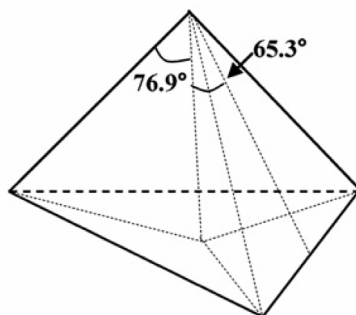
با توجه به ارتباط بین ضریب کشسان با ضریب کشسان کاهشی و با مشخص بودن مقادیر E_i و v_i برای فروبرنده به کار رفته، خواهیم داشت:

$$\frac{1}{E_{red}} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad (۴)$$

سختی از رابطه (۵) محاسبه شد:

$$H = \frac{P_{max}}{A_C} \quad (۵)$$

این آزمون با استفاده از دستگاه سیستم تریبواسکوپ^۳ (Hyston Inc.) با فروبرنده برکویچ (شکل ۴) با حداکثر نیروی اعمالی $۲۰۰ \mu N$ انجام شد.



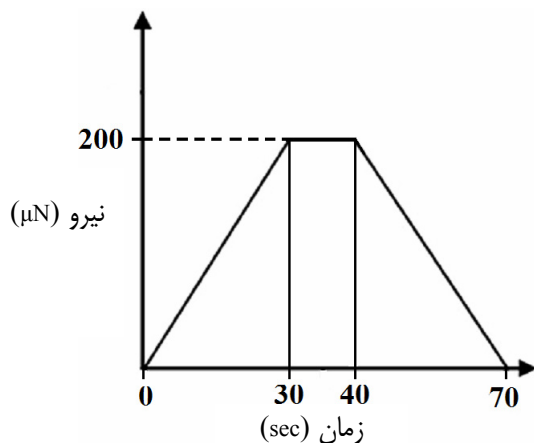
شکل ۴- هرم الماسه‌ی نصب شده روی دستگاه نانو نفوذ از نوع برکویچ

^۱ Triboview

^۲ Berkovich

^۳ System Triboscobe

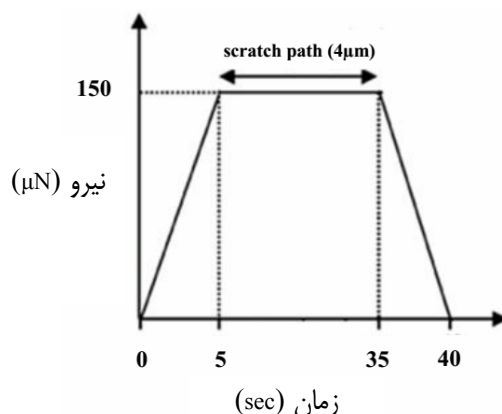
مدت زمان بارگذاری و باربرداری هر کدام ۳۰ ثانیه همراه با زمان نگهداری به مدت ۱۰ ثانیه در نیروی حداکثر ($200 \mu\text{N}$) بود که در شکل (۵) نشان داده شده است. با میانگین‌گیری از ۵ نقطه به صورت تصادفی به بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها (ضریب کشسان و سختی) پرداخته شد.



شکل ۵- تابع بارگذاری- باربرداری با مدت زمان بارگذاری و باربرداری هر کدام ۳۰ ثانیه همراه با زمان نگهداری به مدت ۱۰ ثانیه در نیروی حداکثر ($200 \mu\text{N}$)

۲-۳- آزمون نانو خراش

جهت تعیین ضریب اصطکاک سطح نمونه‌ها از آزمون نانو خراش استفاده شد. این آزمون توسط دستگاه آزمون نانو نفوذ با حداکثر نیروی اعمالی $150 \mu\text{N}$ انجام گرفت. در این آزمون، هرم الماسه ابتدا وارد نمونه شده و سپس مسافتی را در نمونه طی می‌کند و از نمونه خارج می‌شود. نحوه اعمال نیرو برای انجام آزمون نانو خراش در شکل (۶) آمده است.



شکل ۶- نحوه اعمال نیرو برای انجام آزمون نانو خراش با مدت زمان بارگذاری و باربرداری هر کدام ۵ ثانیه همراه با زمان نگهداری به مدت ۳۰ ثانیه در نیروی حداکثر ($150 \mu\text{N}$) و سرعت خراش $0.13 \mu\text{m/s}$

طول خراش برای تمامی نمونه‌ها ۴ میکرومتر تعریف شد و این آزمون ۳ مرتبه برای هر نمونه در قسمت‌ها و جهات مختلف به صورت تصادفی، تکرار و از داده‌های به دست آمده میانگین گرفته شد. رایانه‌ی متصل به دستگاه در طول انجام آزمون با محاسبه‌ی نیروی مماسی به طور لحظه‌ای و تقسیم آن بر نیروی عمودی،

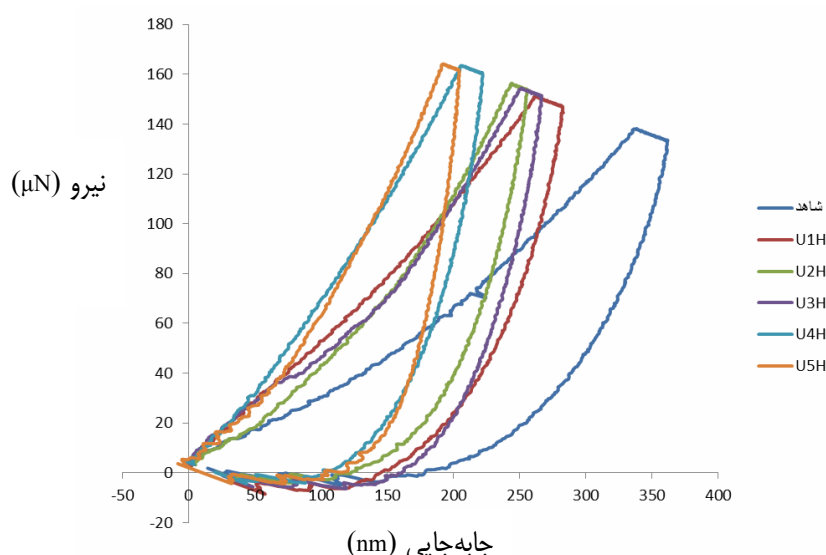
ضریب اصطکاک لحظه‌ای که به ضریب اصطکاک میکرونی معروف است، را با استفاده از رابطه ۶ محاسبه می‌کند. همچنین جابجایی افقی و عمودی هرم الماسه به صورت لحظه‌ای ثبت می‌شود. سرعت حرکت هرم الماسه حین ایجاد خراش ۰/۱۳ میکرومتر بر ثانیه است. برای انجام این آزمون از نمونه‌های آزمون نانوسختی استفاده شد.

$$\mu = F_L / F_N \quad (6)$$

۴- نتایج و بحث

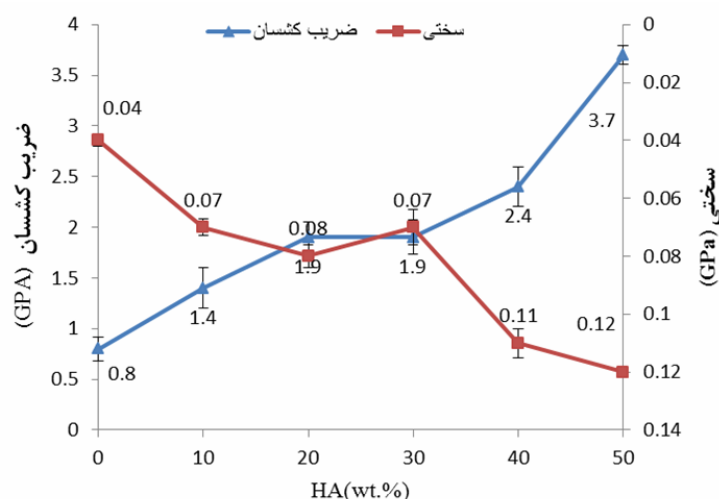
۴-۱- آزمون نانوفوذ و بررسی خواص مکانیکی

همان طور که قبلاً توضیح داده شد برای بررسی ضریب کشسان و سختی نمونه‌ها از آزمون نانوفوذ استفاده شد. این آزمون ۵ بار در قسمت‌های مختلف برای هر نمونه به صورت تصادفی انجام شد و اطلاعات به دست آمده میانگین گرفته شد. در شکل ۷ نمودار نیرو-جابجایی برای نمونه‌ها رسم شده است.



شکل ۷- نمودار نیرو-جابجایی به دست آمده از آزمون نانو نفوذ

نتایج حاصل از بررسی ضریب کشسان و سختی نمونه‌ها در شکل ۸ قابل مشاهده است. همانطور که در شکل ۸ مشخص است افزودن نانو ذرات HA به زمینه پلیمری باعث افزایش قابل ملاحظه ضریب کشسان شده است و افزایش ضریب کشسان همراه با افزایش جزء تقویت کننده به صورت خطی است. در واقع با افزودن ۵۰ wt.% HA به زمینه پلیمری ضریب کشسان به میزان ۳۶۲/۵٪ (۴/۶۲۵ برابر) نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت به طوری که ضریب کشسان از ۰/۸ GPa (نمونه شاهد) به ۳/۷ GPa (نمونه U5H) رسید. این افزایش به دلیل درصد بالای نانو ذرات HA، توزیع مناسب، چسبندگی مطلوب آن‌ها با زمینه است و همچنین با توجه به ساختار هگزاگونال نانو ذرات HA و برخورد آن‌ها با زنجیره‌های پلیمر، این ذرات مانع از حرکت و لغزش آسان زنجیره‌ها بر روی هم می‌شود و در نتیجه باعث افزایش ضریب کشسان ماده می‌شود. همچنین افزایش قابل ملاحظه در سختی و ضریب کشسان می‌تواند به دلیل سفتی بالای HA باشد.



شکل ۸- ضریب کشسان و سختی به دست آمده از آزمون نانوفوذ

به طور کلی خواص مکانیکی مواد کامپوزیتی به عوامل زیادی از قبیل، نسبت جزء تقویت کننده به زمینه، چگونگی پخش (همگن یا ناهمگن) جزء تقویت کننده در زمینه و چسبندگی جزء تقویت کننده با زمینه در فصل مشترکشان، وابسته است [۲]. از نظر فنی، جزء تقویت کننده دارای خواص مکانیکی بالاتر و بهتری نسبت به زمینه است. در واقع قسمت اعظم نیرو توسط تقویت کننده تحمل می شود و زمینه پلیمری در واقع ضمن حفاظت تقویت کننده از صدمات فیزیکی و شیمیایی، کار انتقال نیرو به آن را انجام می دهد. ضمناً زمینه، فیلر را به مانند یک چسب کنار هم نگه می دارد و البته گسترش ترک را محدود می کند. ضریب کشسان زمینه پلیمری باید از تقویت کننده پایین تر باشد و اتصال قوی بین تقویت کننده و زمینه بوجود بیاورد [۱۹].

با بررسی سختی های به دست آمده از آزمون نانو نفوذ از نمونه ها مشخص شد که همانند ضریب کشسان، سختی نیز با افزایش درصد نانو ذرات HA به زمینه ی پلیمری افزایش یافته است به طوری که با افزودن ۵۰ wt.% HA به زمینه پلیمری سختی به میزان ۲۰۰٪ (۳ برابر) نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت به طوری که سختی از ۰/۰۴ GPa (نمونه شاهد) به ۰/۱۲ GPa (نمونه U5H) رسید.

همانطور که در شکل ۸ دیده می شود، نتایج نشان دهنده ی آن است که خواص مکانیکی نمونه ها تحت تاثیر مقدار جزء تقویت کننده ی سرامیکی است. با افزایش مقدار جزء سرامیکی ضریب کشسان و سختی نمونه ها افزایش یافته است.

با توجه به شکل ۸ یک افت در سختی در نمونه U3H نسبت به U2H دیده می شود و همچنین ضریب کشسان دو نمونه U3H و U2H برابر است که این امر ممکن است به دلیل توزیع غیرهمگن تر فاز تقویت کننده در نمونه U3H نسبت به سایر نمونه ها، آگلومره شدن بیشتر نانو ذرات HA به دلیل افزایش فاز تقویت کننده نسبت به نمونه U2H، چسبندگی ضعیف تر فاز تقویت کننده با زمینه، خطا در انجام آزمون و یا خطای دستگاه باشد.

به طور کلی اندازه ذرات جزء تقویت کننده نقش بسیار مهمی در تقویت زمینه دارد. به دلیل استفاده از ذرات HA در ابعاد نانومتری (کمتر از ۱۰۰ nm) به عنوان تقویت کننده نسبت به ذرات با ابعاد بزرگتر (میکرومتری و...) و همچنین داشتن مساحت سطح بیشتر در مقدار مساوی ذرات، سطح تماس بین زمینه و فاز تقویت کننده افزایش می یابد. در نتیجه فصل مشترک بین زمینه و فاز تقویت کننده افزایش یافته و انتقال تنش بین آن ها بیشتر و بهتر انجام می شود و باعث افزایش ضریب کشسان نانو کامپوزیت

می‌شود. همچنین فاز تقویت‌کننده به دلیل شکل، اندازه، استحکام و تردی باعث افزایش سختی نمونه‌ها می‌شود. برخی نظریه‌ها وجود دارد که بیان‌کننده‌ی این امر است که ضریب کشسان مواد مستقل از اندازه جزء تقویت‌کننده است [۲۰، ۲۱]. البته برخی دیگر از محققان معتقدند و گزارش داده‌اند که مقدار ضریب کشسان وابسته به اندازه جزء تقویت‌کننده است و با کاهش اندازه جزء تقویت‌کننده، ضریب کشسان افزایش می‌یابد. این محققان معتقدند که در یک کامپوزیت زمینه پلیمری با ذرات سرامیکی بزرگتر با مقدار ثابت جزء تقویت‌کننده، ذرات کمتری حضور دارند و زمینه‌ی پلیمری می‌تواند تغییر شکل بیشتری تا قبل از شکست تحمل کند. استفاده از جزء تقویت‌کننده در محدوده‌ی ۱۰۰-۱۰ nm باعث ایجاد تاثیری همانند رسوب سختی می‌شود و مانع حرکت نابجایی‌ها شده و تغییر شکل پلاستیک پلیمر زمینه را محدود می‌کند. این عوامل باعث افزایش ضریب کشسان و سختی کامپوزیت خواهد شد [۲۱-۲۳].

۴-۲- آزمون نانوخراش

در جدول (۲) ضریب اصطکاک سطحی نمونه‌ها اشاره شده است.

جدول ۲- ضریب اصطکاک سطحی نمونه‌ها به دست آمده از آزمون نانوخراش

کد نمونه	ضریب اصطکاک سطحی
شاهد	0.476 ± 0.02
U1H	0.329 ± 0.025
U2H	0.327 ± 0.03
U3H	0.299 ± 0.015
U4H	0.293 ± 0.02
U5H	0.291 ± 0.01

همانطور که در جدول (۲) دیده می‌شود با افزایش مقدار فاز تقویت‌کننده ضریب اصطکاک سطحی کاهش می‌یابد. که این امر به دلیل افزایش فاز تقویت‌کننده و ایجاد یک پیوند مناسب بین فاز تقویت‌کننده و فاز زمینه است. همانطور که در جدول (۲) دیده می‌شود ضریب اصطکاک نمونه‌ی U5H نسبت به نمونه‌ی شاهد ۶۳/۵۷٪ ($1/63$ برابر) کاهش یافت که این امر نشان‌دهنده تاثیر مثبت جزء تقویت‌کننده بر روی خواص سایشی نمونه‌ها است که با افزایش آن ضریب اصطکاک کاهش یافته است. به طور کلی با افزایش جزء تقویت‌کننده در زمینه کامپوزیت، مساحت سطحی و انرژی سطحی افزایش خواهد یافت و در نتیجه پیوندهای بیشتری بین جزء تقویت‌کننده و زمینه در کامپوزیت ایجاد خواهد شد. با افزایش پیوند بیشتر بین اجزاء، انتقال بار و تنش بیشتر و بهتر انجام می‌شود و در نتیجه باعث بهبود خواص مکانیکی و سایشی خواهد شد [۲۱].

۴-۳- مقایسه خواص مکانیکی نمونه‌ها با خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری جایگزین استخوان و استخوان انسان

در جدول (۳) خواص مکانیکی به دست آمده در تحقیق حاضر با خواص مکانیکی سایر تحقیقات مرتبط مقایسه شده است. جزء

تقویت‌کننده در تمامی این تحقیقات از خانواده کلسیم فسفات است و مقدار فاز تقویت‌کننده ۵۰ wt.% (۲۰ vol.%) است. همانطور که در جدول (۳) دیده می‌شود ضریب کشسان به‌دست آمده در این پروژه برای نمونه‌ی U5H نزدیک به ضریب کشسان نمونه‌ها با ترکیب مشابه ساخته شده توسط Reis [۲۴] و Roeder [۲۵] و بیشتر از [۲۶, ۲۰] Wang, [۲۷] Juhasz و [۲۸] Filipenkova و همچنین کمتر از [۲۴] Reis, [۲۹] AbuBakar, [۳۰] Cheang و [۳۱] Fang است. همچنین Norman و همکاران [۳۲] سختی و ضریب کشسان قسمت غشائی استخوان تریاکولار را با روش نانوفوذ و نانوخراش محاسبه کردند و به این نتیجه رسیدند که سختی آن در محدوده‌ی $0.7 \pm 0.48 - 0.6 \pm 0.32$ GPa و ضریب کشسان در محدوده‌ی $1.67 \pm 1.37 - 1.31 \pm 0.8$ است. با مقایسه‌ی اعداد به‌دست آمده از مطالعه‌ی انجام شده توسط Norman و همکاران [۳۲] با اعداد به‌دست آمده در این تحقیق مشخص می‌شود که سختی و ضریب کشسان نمونه‌ی U5H کمتر از سختی و ضریب کشسان قسمت غشائی استخوان تریاکولار است.

از جمله دلایل مهمی که می‌توان برای وجود این اختلاف در ضریب کشسان اشاره کرد اول روش تهیه کامپوزیت و دوم نوع پلیمر و فاز تقویت‌کننده به‌کار رفته در تهیه کامپوزیت است.

با توجه به جدول (۳) و با مقایسه ضریب کشسان نمونه U5H با ضریب کشسان استخوان مشخص شد که نانوکامپوزیت با ۵۰wt.% نانوذرات HA ضریب کشسان بیش از ضریب کشسان استخوان اسفنجی و نزدیک به استخوان غشایی دارد.

جدول ۳- مقایسه خواص مکانیکی با خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پلیمری جایگزین استخوان

مواد	مراجع	روش تولید	ضریب کشسان (GPa)
HA/UHMWPE (۵۰٪ وزنی) تحقیق حاضر	-	مخلوط‌کن داخلی، قالب‌گیری فشاری	ضریب کشسان 0.9 ± 0.7 سختی 0.1 ± 0.12
HA/HDPE (۲۰٪ حجمی)	[۲۶, ۲۰]	اکستروژ دو مارپیچه، قالب‌گیری فشاری	0.2 ± 1.55
HA/HDPE (۵۰٪ وزنی)	[۲۴]	اکستروژ دو مارپیچه، قالب‌گیری تزریقی	۴
HA/HDPE (۵۰٪ وزنی)	[۲۴]	اکستروژ دو مارپیچه، SCORIM	۷/۵
HA/HDPE (۲۰٪ حجمی)	[۲۵]	اختلاط التراسونیک، قالب‌گیری فشاری	0.1 ± 3
HA/PEEK (۲۰٪ حجمی)	[۲۹]	اختلاط برشی، قالب‌گیری تزریقی	۷
HA/PMMA (۲۰٪ حجمی)	[۳۰]	اختلاط برشی، قالب‌گیری تزریقی	$23/6$
HA/UHMWPE (۲۰٪ حجمی)	[۳۱]	اکستروژ دو مارپیچه، قالب‌گیری فشاری	0.5 ± 0.8
NHAp/UHMWPE (۵۰٪ وزنی)	[۲۸]	اختلاط مکانیکی، قالب‌گیری فشاری	123 ± 0.385
استخوان غشائی	[۳۶-۳۳]	-	۷-۳۰
استخوان اسفنجی	[۳۶-۳۳]	-	۱۵۷۰-۱۰ MPa

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق پس از ساخت نانو کامپوزیت HA/UHMWPE به بررسی خواص مکانیکی و سایشی این کامپوزیت با روش نانوفوذ و نانوخراس پرداخته شد:

- ۱- نتایج نشان دهنده آن است که خواص مکانیکی نمونه‌ها تحت تاثیر مقدار جزء تقویت کننده‌ی سرامیکی است. با افزایش مقدار جزء سرامیکی ضریب کشسان و سختی نمونه‌ها افزایش یافته است.
- ۲- با توجه به ضریب کشسان به دست آمده از آزمون نانو نفوذ، مشخص شد که با افزودن ۵۰ wt.% HA به زمینه پلیمری ضریب کشسان به میزان ۳۶۲/۵٪ (۴/۶۲۵ برابر) نسبت به نمونه‌ی شاهد، افزایش یافت.
- ۳- نتایج حاصل از آزمون نانوفوذ نشان دهنده آن است که سختی نمونه U5H نسبت به نمونه شاهد ۲۰۰٪ (۳ برابر) افزایش نشان داده است.
- ۴- ضریب اصطکاک سطحی نمونه دارای ۵۰ wt.% جزء تقویت کننده، ۶۳/۵۷٪ (۱/۶۳ برابر) کمتر از نمونه‌ی شاهد است. که این امر به دلیل افزایش فاز تقویت کننده و ایجاد یک پیوند مناسب بین فاز تقویت کننده و فاز زمینه است.
- ۵- ضریب کشسان نمونه U5H بیش از ضریب کشسان استخوان اسفنجی و نزدیک به استخوان غشایی است.

۶- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های ارزشمند ستاد ویژه توسعه فناوری نانو ریاست جمهوری کمال تشکر و قدردانی را ابراز می‌دارند.

مراجع

- [1] G. M. Bonfield W, Tully AE, Bowman J, Abram J., "Hydroxyapatite reinforced polyethylene a mechanically compatible implant material for bonereplacement", Biomaterials, (1981).
- [2] M. B. H. Abadi, I. Ghasemi, A. Khavandi, M. A. Shokrgozar, M. Farokhi, S. S. Homaeigohar, A. Eslamifar, "Synthesis of nano β -TCP and the effects on the mechanical and biological properties of β -TCP/HDPE/UHMWPE nanocomposites", Polymer Composites, 31 (2010) 1745-1753.
- [3] O. J. C. Zhu, R. Jaskulka, W. Koller, W. Wu, "Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non-crosslinked ultra high molecular weight polyethylene", Polymer testing, 23 (2004) 8.
- [4] W. J. Wood, R. G. Maguire, W. H. Zhong, "Improved wear and mechanical properties of UHMWPE-carbon nanofiber composites through an optimized paraffin-assisted melt-mixing

- process", Composites Part B: Engineering, 42 (2011) 584-591.
- [5] S. Jain, "Processing of hydroxyapatite by biomimetic process", in: Ceramic Engineering National Institute of Technology Rourkela, 2006-2010, pp. 46.
- [6] J. Rieu, P. Goeuriot, "Ceramic composites for biomedical applications", (1993).
- [7] V. M. Mohammad Hossein Fathi, Seyed Iman Roohani Esfahani, "Bioactivity Evaluation of Synthetic Nanocrystalline Hydroxyapatite", Dental Research, (2008).
- [8] Q. Q. Hoang, A. J. Sicheri F Fau - Howard, D. S. C. Howard Aj Fau - Yang, D. S. Yang, "Bone recognition mechanism of porcine osteocalcin from crystal structure", (2003).
- [9] A. -Y. Jee, M. Lee, "Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy", Polymer Testing, 29 (2010) 95-99.
- [10] M. L. Oyen, "Handbook of Nanoindentation: with biological applications", Pan Stanford Publishing, 2010.
- [11] W. C. Oliver, G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal of Materials Research, 7 (1992) 1564-1583.
- [۱۲] س. ع. میرصالحی، ع. خاوندی، ح. توسلی، س. روشنفر، "ستنز نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت از پیش‌ماده‌های P_2O_5 و $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ با استفاده از فرایند سل-ژل"، دومین همایش بین‌المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران، ایران- سمنان، ۱۳۹۲.
- [13] M. G. N. C. Barry Carter, "Ceramic Materials Science and Engineering", (2007), Springer.
- [14] E. Enqvist, "Carbon nanofiller reinforced UHMWPE for orthopaedic applications : optimization of manufacturing parameters", Luleå, (2013) 49.
- [15] M. C. Galetz, T. Bläß, H. Ruckdäschel, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, U. Glatzel, "Carbon nanofibre-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for tribological applications", Journal of Applied Polymer Science, 104 (2007) 4173-4181.
- [16] Y. Bin, A. Yamanaka, Q. Chen, Y. Xi, X. Jiang, M. Matsuo, "Morphological, Electrical and Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Multi-wall Carbon Nanotube Composites Prepared in Decalin and Paraffin", Polym. J, 39 (2007) 598-609.
- [17] L. Fang, Y. Leng, P. Gao, "Processing of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications", Biomaterials, 26 (2005) 3471-3478.

- [18] W. -H. Z. Weston Wood, "Mechanical and wear properties of UHMWPE nanocomposite filled with carbon nanofillers", 2002.
- [۱۹] و. استفن، اچ. تسوای، ت. هان؛ "مقدمه‌ای به مواد کامپوزیت"، ترجمه غلامرضا لایقی، علیرضا میرمحمد صادقی، دانشگاه امام حسین (ع)، ۱۳۷۳. تهران: موسسه چاپ و انتشارات.
- [20] M. Wang, R. Joseph, W. Bonfield, "Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology", *Biomaterials*, 19 (1998) 2357-2366.
- [21] L. Fang, "Processing of HA/UHMWPE for Orthopaedic Applications", in, Hong Kong University of Science and Technology, 2003.
- [22] J. Leidner, R. Woodhams, "The strength of polymeric composites containing spherical fillers", *Journal of Applied Polymer Science*, 18 (1974) 1639-1654.
- [23] G. Landon, G. Lewis, G. Boden, "The influence of particle size on the tensile strength of particulate—filled polymers", *Journal of Materials Science*, 12 (1977) 1605-1613.
- [24] R. A. Sousa, R. L. Reis, A. M. Cunha, M. J. Bevis, "Processing and properties of bone-analogue biodegradable and bioinert polymeric composites", *Composites science and technology*, 63 (2003) 389-402.
- [25] R. K. Roeder, M. M. Sproul, C. H. Turner, "Hydroxyapatite whiskers provide improved mechanical properties in reinforced polymer composites", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 67 (2003) 801-812.
- [26] M. Wang, W. Bonfield, "Chemically coupled hydroxyapatite–polyethylene composites: structure and properties", *Biomaterials*, 22 (2001) 1311-1320.
- [27] J. Juhasz, S. Best, M. Kawashita, N. Miyata, T. Kokubo, T. Nakamura, W. Bonfield, "Mechanical properties of glass-ceramic AW-polyethylene composites: effect of filler content", *Key Engineering Materials*, 240 (2002) 947-950.
- [28] V. L. Filipenkova, Janis; Knets, Ivars, "Bond strength of implant to the bone tissue and the stress-strain state of "bone-implant" system by the finite element method", *Acta of Bioengineering & Biomechanics*, 8 (2006).
- [29] A. Bakar, P. Cheang, K. Khor, "Mechanical properties of injection molded hydroxyapatite-polyetheretherketone biocomposites", *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 421-425.

- [30] P. Cheang, K. Khor, "Effect of particulate morphology on the tensile behaviour of polymer–hydroxyapatite composites", *Materials Science and Engineering: A*, 345 (2003) 47-54.
- [31] L. Fang, Y. Leng, P. Gao, "Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites", *Biomaterials*, 27 (2006) 3701-3707.
- [32] J. Norman, J. G. Shapter, K. Short, L. J. Smith, N. L. Fazzalari, "Micromechanical properties of human trabecular bone: a hierarchical investigation using nanoindentation", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 87 (2008) 196-202.
- [33] X. -N. Gu, Y. -F. Zheng, "A review on magnesium alloys as biodegradable materials", *Frontiers of Materials Science in China*, 4 (2010) 111-115.
- [34] E. Lucchinetti, "Composite models of bone properties and Dense bone tissue as a molecular composite", 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, 2001.
- [35] S. Weiner, H. D. Wagner, "The material bone: structure-mechanical function relations", *Annual Review of Materials Science*, 28 (1998) 271-298.
- [36] J. -Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, P. Zioupos, "Mechanical properties and the hierarchical structure of bone", *Medical engineering & physics*, 20 (1998) 92-102.