

سال اول شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱ ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۰ طبق بخشنامهی شمارهی ۳/۲۳۳۲۰۰ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجهی علمی – پژوهشی گردیده است.

صاحب امتياز:

انجمن سراميك ايران

مدیر مسئول: دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سردبیر: دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

هيئت تحريريه:

دکتر محمد علی بهرهور، پژوهشگاه مواد و انرژی دکتر علی بیتاللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر فرهاد گلستانیفرد، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر فرهاد گلستانیفرد، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر مهران مصطرزاده، دانشگاه امیر کبیر دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکدهی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران صندوق پستی: تهران، ۱۱۱– ۱۶۸۴۵ تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹ دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹ پست الکترونیکی: jcse@ICerS.org نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir طراحی، گرافیک، صفحهآرایی: تمامطرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

داوران این شماره:

فهرست مقالات

١	تأثیر دما بر سختی و خواص ریزساختاری نانوکامپوزیـتهـای هیدروکـسیآپاتیـت/ زیرکونیـا-
	آلومينا
	اسماعیل صلاحی، مریم علیدوستی، صلاحالدین ایصافی، ایمان مباشرپور
٩	بررسـی اثـر زیرکونیـا پایـدار شـده بـر سـاختار نـانو کامپوزیـت شیـشه-سـرامیک کلـسیم
	فسفاتی /زیر کونیا
	میثاق عزیزیان، سید محمود ربیعی، سلمان نوروزی
۱۷	بررسی ویژ گیهای سرامیکی رسهای دو سازند رازک و میشان استان فارس
	بیژن اعتمادی، زهرا ذا <i>کر</i> عباسی
49	بررسی اثـر نـوع مـاده احیـاء کننـده کربنـی بـر احیـاء جزئـی هگزافریـت بـاریم و تولیـد
	نانوکامپوزیتهای مغناطیسی
	محمد جعفر مولایی، ابوالقاسم عطایی، شهرام رایگان
41	بررسی اثر ترکیب بـر رفتـار زینتـر پـذیری، تبلـور و خـواص مکـانیکی شیـشه سـرامیکـهـای
	تخريبپذير سيستم P ₂ O ₅ -CaO-R ₂ O-R'O
	ارشیا خسرویانی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، بیژن افتخاری یکتا
۵١	بررسی اثر MgO و دما بر جدایش فاز و کیفیت تخلخلهای شیشههای بوروسیلیکاتی به منظـور
	استفاده در ممبرانهای شیشهای
	روحاله خسروشاهی، حسامالدین محمدی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، حسین سرپولکی، مرضیه کرد

ساخت شیشه-سرامیک نورتاب میکای نانوکریستال دوپ شده با یون ایتریم (Y³⁺) (Y³⁺)

وجيهه خاني، پروين عليزاده



تأثیر دما بر سختی و خواص ریزساختاری نانوکامپوزیتهای هیدروکسیآپاتیت/ زیرکونیا- آلومینا

اسماعيل صلاحي'، مريم عليدوستي'، صلاحالدين ايصافي'، ايمان مباشرپور'

^۱ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Kesalahi@yahoo.com

چکیده: سینتر دو مرحلهای (Two-step sintering) به منظور جلوگیری از رشد ذرات، در تهیه نانوکامپوزیتهای هیدروکسی آپاتیت/ آلومینا- زیرکونیا مورد استفاده قرار گرفت. اندازه متوسط ذرات در نمونههای دارای چگالی نزدیک به چگالی تئوری از طریق سینتر مرسوم و متداول (Conventional sintering) در حدود ۴۰۰nm بود. با استفاده از سینتر دو مرحلهای، اندازه نهایی ذرات (۲۰۰nm) نسبت به نمونههای سینتر شده به روش مرسوم و متداول نصف شد. از طرف دیگر، اثر سینتر دو مرحلهای بر سختی و مقدار فاز تری کلسیم فسفات (TCP) تشکیل شده در نانوکامپوزیتهای هیدروکسی آپاتیت/ آلومینا- زیرکونیا بررسی شد. با استفاده از روش سینتر دو مرحلهای در دمای ۲۰۱۱ درجه هیدروکسی آپاتیت/ آلومینا- زیرکونیا بررسی شد. با استفاده از روش سینتر دو مرحلهای در دمای ۲۱ (۲۰۰۱ درجه سانتیگراد) و ۲۲ (۱۱۰۰ درجه سانتیگراد)، در نمونههای میات (۱۲۵۹ به دو مرحلهای در دمای ۲۱ (۲۰۰ سختیهای می تردی از ۲۰ (۲۰۰ درجه سانتیگراد)، در نمونههای مینتر شده به مون میدامی در دمای ۲۱ (۲۰۰ سنتیگراد) و ۲۲ (۲۰۱۰ درجه سانتیگراد)، در نمونههای ۱۹۰۱ و ۹۸/۱ به دست آمد. سختیهای به در سانتیگراد) و ۲۲ (۲۰۱۰ درجه سانتیگراد)، در نمونههای شور با ۲۹ برابر نمونههای سینتر شده به دروش سختیهای مینتر دو مرحلهای سه برابر و چقرمگیهای شکست آن ها تقریبا ۲ برابر نمونههای سینتر شده به دروش معمول نود. همچنین در نمونههای سینتر دو مرحلهای، طبق نتایج پراش پرتو ایکس، کمترین مقدار تری کلسیم فسفات (۲CP) تشکیل شده است.

کلید واژه: سینتر دو مرحله/ی، سختی، خواص ریزساختاری، نانوکامپوزیتهای هیدروکسی آپاتیت/آلومینا-زیرکونیا.

۱– مقدمه

هیدروکسی آپاتیت [2(OH)₀(OH)₂) بهدلیل خاصیت زیست سازگاری و زیست فعالی عالی که دارد، یکی از زیست اسرامیکهایی است که بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است. اگرچه هیدروکسی آپاتیت (HAp) از نظر شیمیایی، شبیه قسمتهای غیر آلی استخوان است اما بهدلیل خواص مکانیکی ضعیفی که دارد، مانند چقرمگی شکست و استحکام پایین، نمی تواند به عنوان ماده کاشتنی مورد استفاده قرار بگیرد [۲۰]. نانوکامپوزیتها، به دلیل استحکام خمشی عالی که در مقایسه با کامپوزیتهای با ماده کاشتنی مورد استفاده قرار بگیرد [۲۰]. نانوکامپوزیتها، به دلیل استحکام خمشی عالی که در مقایسه با کامپوزیتهای با داده کاشتنی مورد استفاده قرار بگیرد [۲۰]. نانوکامپوزیتها، به دلیل استحکام خمشی عالی که در مقایسه با کامپوزیتهای با اندازه ذرات بزرگ دارند، توجه زیادی را به خود جلب کردهاند. نانوکامپوزیتهای برپایه HAp، به دلیل بهبود خصوصیات مکانیکی و بیولوژیکی، پتانسیل بالایی برای جایگزینی به جای استخوان پیدا کردهاند [۱]. برای آنکه عوامل استحکام دهنده و تقویت و بیولوژیکی، پتانسیل بالایی برای جایگزینی به جای استخوان پیدا کردهاند [۱]. برای آنکه عوامل استحکام دهنده و تقویت و بیولوژیکی، پتانسیل بالایی برای جایگزینی به جای استخوان پیدا کردهاند [۲]. برای آنکه عوامل استحکام دهنده و تقویت و بیولوژیکی، پتانسیل بالایی برای جایگزینی به جای استخوان پیدا کردهاند [۲]. برای آنکه عوامل استحکام دهنده و تقویت و بیولوژیکی، پتانسیل بالایی برای جای بهتر اثر کنند، باید شرایط زیر مهیا باشد[۲و]:

 ۱) استحکام و ثابت کشسان فاز دوم باید بیشتر از ماده زمینه باشد ۲) استحکام سطح مشترک بین زمینه و فاز دوم نه خیلی ضعیف و نه خیلی قوی باشد. برای یک استحکام سطح مشترک بهینه هیچ واکنش شدیدی نباید بین زمینه و فاز دوم اتفاق افتد. ۳) ضریب انبساط حرارتی (CTE) فاز دوم نباید تفاوت زیادی با زمینه داشته باشد. در غیر اینصورت، پس از فـشرده شـدن^۲، در خلال سرمایش، ریزترکها در اطراف فاز دوم پدید آمده و بهطور جدی خصوصیات فیزیکی ماده کامپوزیتی را تخریب مـیکننـد. ۴) در حوزه بیومواد، زیست سازگاری، عامل استحکام دهنده دیگر عامل مهمی است که باید در نظر گرفته شود. ایر کونیا بهدلیل استحکام و چقرمگی شکست بالایی که دارد معمولاً بهعنوان یک عامل تقویت کننده و اسـتحکام دهنـده بـرای بسیاری از سرامیکها مورد استفاده قرار میگیرد. زیست خنثایی^۲ هم از دیگر مزایای ZrO₂ است. هرچنـد، واکـنش شـدید بـین میرود. آلومینا هم که باعث تشکیل تری کلسیم فسفات (TCP) و ZrO2 کاملاً پایدار میشود، یـک خاصـیت نـامطلوب بـه شـمار میرود. آلومینا هم که بعنوان یک ماده زیست خنثایی^۲ هم از دیگر مزایای RO5 است. هرچنـد، واکـنش شـدید بـین میرود. آلومینا هم که بعنوان یک ماده زیست خنثی طبقه بندی میشود، بهطور وسیعی بهعنوان یک عامل استحکام بخش بـه میرود. آلومینا هم که بعنوان یک ماده زیست خنثی طبقه بندی میشود، بهطور وسیعی بعنوان یک عامل استحکام بخش بـه میرود. آلومینا هم که بعنوان یک ماده زیست خنثی طبقه بندی میشود، بهطور وسیعی بهعنوان یک عامل استحکام بخش بـه میرود. آلومینا هم که به میوان یک ماده زیست خنثی طبقه بندی می شود، به طور وسیعی به میوان یک عامل استحکام بخش بـه میرود. آلومینا هم که بعنوان یک ماده زیست خانی طبقه بندی می شود، به مور وسیعی به میوان یک عامل استحکام بخش بـه میرود. آلومینا هم که بعنوان یک ماده زیست خانی طبقه بندی می شود، به طور وسیعی به میوان یک عامل استحکام بخش بـه میرود. آلومینا هم که بعنوان یک ماده زیست خانی طبقه بندی می شود، به طور وسیعی به میوان یک عامل استحکام بخش بـه می در از می می در از می ورد برزی کنونه هایی ذرات نمونه هایی در از میونه های ماد در ترک می شود، به طور وسیعی به میوان یک مامل استحکام بخش بـه است که دارای چگالی نزدیک به چگالی تئوری هستند [۲].

> نانوذره با فشردگی بالا است. عناصر کلیدی در این روش عبارتند از [۳و۵]: ۱- رسیدن بهدمای بالای T_۱ برای هدایت کردن نخستین مرحله سینتر

- ۲- رسيدن به چگالی بحرانی T.D %7≤° برای نايايدار کردن تخلخل ها و حفرات
- ۳- دمای پایین T_۲ بهمنظور هدایت کردن مرحله دوم سینتر که در طول آن فقط فشردگی اتفاق میافتد و هیچ رشد دانـهای صورت نمی گیرد

بهطور کلی روش پخت مرسوم و متداول، توانایی تهیه سرامیکهای کاملاً فشرده با دانهه ای فوق العاده ریز را ندارد. پخت پلاسما (SPS) و پرس گرم دو روش امید بخش برای تهیه سرامیکهای نانوساختار هستند ولی روش SPS بسیار گران قیمت بوده و احتیاج به لوازم گران قیمتی دارد [۶].

در مقاله حاضر، سینتر دو مرحلهای برای ساخت نانوکامپوزیتهای HAp/ Al₂O₃-ZrO₂ به کار گرفته شده است.

۲- فعالیتهای آزمایشگاهی

به منظور تهیه نانو بلورهای هیدرو کسی آپاتیت از روش انحلال و رسوب استفاده شد. در این روش از Ca(NO₃)₂.4H₂O) و Analar No. 10305) (MH₄)₂HPO₄) و (Analar No. 10305) (Analar No. 10305) و Merck No. 1205) (NH₄)₂HPO₄) و از محلول آمونیاک به عنوان تنظیم کننده PH (Merck No. 1205) و زیر کونیا از شرکت Nabond چین خریداری شدند. به منظور تهیه کامپوزیت های مورد استفاده از شرکت Nabond چین خریداری شدند. به منظور تهیه کامپوزیت های هیدروکسی آپاتیت - زیر کونیا از شرکت Nabond چین خریداری شدند. به منظور تهیه کامپوزیت های هیدروکسی آپاتیت - زیر کونیا – آلومینا، پودر هیدروکسی آپاتیت با مقادیر مختلفی از آلومینا و زیر کونیا (طبق جدول ۱) از مریو سایش تر بالمیل در اتانول با استفاده از گلوله های آلومینای، به صورت همگن مخلوط شده و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد. سپس از این مخلوط همگن، نمونه قرصهایی با قطر ۱ سانتی متر و ارتفاع ۱ میلی متر تهیه شده؛ که ابتدا از طریـق پـرس معمولی با فشار پرس AOMPa و سپس از طریق پرس هم محور یا ایزواستاتیک با فشار پرس ۲۵۰۹۹ پرس شدند.

¹ densification

² bioinertness

نمونه	هيدروكسى آپاتيت	زيركونيا	آلومينا	علامت اختصارى
N	۹۰%wt	۱%wt	۹%wt	9H-1Z-9A
۲	۹۰%wt	۳%wt	v%wt	9H-3Z-7A
٣	۹۰%wt	۵%wt	۵%wt	9H-5Z-5A
۴	۹۰%wt	۷%wt	۳%wt	9H-7Z-3A
۵	۹۰%wt	۱۰%wt	-	9H-10Z-0A
۶	۹۰%wt	_	۱۰%wt	9H-0Z-10A
۷	۱۰۰%wt	-	-	-

جدول ۱- ترکیبات کامپوزیت هیدروکسی آ پاتیت/زیر کونیا-آلومینا

در این پژوهش نمونههای بدست آمده از روش پرس هم محور در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۲ ساعت بهمنظور پخت معمولی و در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰، ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد و بهمدت ۱۵ دقیقه در هر دما بهمنظ ور بهدست آوردن دمای T_۱ در روش پخت دو مرحله ای، سینتر شدند. سپس نمونههای شکل داده شده توسط پرس هم محور، بهمنظور دستیابی به دمای T_۲ در روش پخت دو مرحلهای در دمای ۱۱۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ساعت سینتر شدند.

۳– نتایج و بحث

۳-۱- سینتر دو مرحلهای کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت/زیرکونیا/آلومینا

شکل ۲ تغییرات چگالی نسبت به درصد زیر کونیا/آلومینا را در دماهای مختلف بـرای تعیین دمـای اول (۲٫) در روش سینتر دو مرحلهای نشان میدهد. همانطور که دیده میشود، در دماهـای ۹۵۰، ۹۰۰۰، ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، مشاهده میشـود کـه نمونهها کمتر از ۲۵٪ چگالی تئوری است و مناسب دمای ۲٫ نیستند، اما در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد، مشاهده میشـود کـه چگالی نمونههای ۸۵-72-91، ۶۸-52-94 و ۲۸-32-94 دارای چگالیهای بالای ۷۵٪ چگالی تئوری هستند. پـس دمـای پختالی نمونههای ۵۵-72 دارا و زمان ماندگاری ۱۵ دقیقه برای مرحله اول سینتر (۲٫) انتخاب شد. روش پخت دو مرحلهای، یک روش پخت غیرفشاری و غیر معمول است. از مهمترین خصوصیات این روش، آن است کـه در مرحلـه دوم، یـک فـشردگی ادامـهدار^۱ پخت غیرفشاری و غیر معمول است. از مهمترین خصوصیات این روش، آن است کـه در مرحلـه دوم، یـک فـشردگی ادامـهدار^۱ موجود دارد اما در مرحله نهایی بهطور کامل از رشد دانه جلوگیری میشود [۳]. سرامیکهای نانوساختار را میتـوان از ایـن روش ماده) حرارت می بینند. سپس با سرعت ۵۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه به دمای کمتر (۲۲) کاهش می یابد و در این دما تا زمانی ماده) حرارت می بینند. سپس با سرعت ۵۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه به دمای کمتر (۲۲) کاهش می یابد و در این دما تا زمانی مهدن اتفاق می افتد. از طرف دیگر در این مرحله رامنای ۲۰۰ ساعت دارد، نگهداشته میشوند. در مرحلـه دوم، فـک مینـه دوم به می می نی در مرحله اول، نمونهها از دمای اتاق تا دمای بالا (۲۱) با سرعت ۳۰–۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه (وابسته به نوع ماده) حرارت می بینند. سپس با سرعت ۵۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه به دمای کمتر (۲۲) کاهش می یابد و در این دما تا زمانی به بیشترین چگالی به دست آید که معمولاً احتیاج به زمانهای ۴۰۰–۱۰ ساعت دارد، نگهداشته میشوند. در مرحلـه دوم، فـشرده

¹ continued densification

شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱ 🌱

دانه، به چگالی کامل دست یافت. این چگالی مستقل از دما (T_r) و زمانی است که در مرحله دوم وجود دارد و مقدار آن باید حداقل در حدود ۲۰–۷۵٪ چگالی تئوری باشد. همچنین یک پنجره دمایی برای T_r وجود دارد که این پنجره دمایی است که رسیدن به چگالی کامل بدون هیچ رشد دانه را امکان پذیر می سازد. محدوده پایین این پنجره، دمایی است که معمولاً خیلی کمتر از دمایی است که برای پخت معمولی برای رسیدن به چگالی کامل استفاده می شود [۷،۳].



شکل ۱- چگالی نمونهها در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰، ۱۰۵۰، ۱۱۰۰، ۱۱۵۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه ماندگاری

شکل ۲ (a و c) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM مربوط به نمونههای سینتر شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱۵ دقیقه را نشان میدهد. میتوان نتیجه گرفت که رشد دانه کمتر از ۲۰۰nm است. همچنین مشاهده می شود که ذرات بهصورت تقریباً مجزا هستند و در کنار هم قرار گرفتهاند. تخلخلهای مشاهده شده هم بهدلیل خروج آب ناشی از انجام واکنشها، بخصوص بهدلیل انجام واکنش هیدروکسی آپاتیت با زیرکونیا و خروج بخار آب ناشی از انجام این واکنش است [۴].



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مربوط به نمونههای FA-3Z-5A (a)، AS-5Z-5A (b)، GH-5Z-5A (c) در مرحله اول سینتر

شکل ۳ نمودار تغییرات چگالی براساس درصد زیرکونیا/ آلومینا در زمانهای مختلف نگهداری در دمای T_۲ (۱۱۰۰ درجه سانتیگراد) در مرحله دوم سینتر را نشان میدهد.

در این شکل دیده می شود که نمونه هایی که در زمان ۱۰ ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد نگهداری شدهاند دارای چگالی بیش تر از ۸۰٪ هستند، پس این زمان، زمان مناسب برای پخت در مرحله دوم در دمای ۲_۲ است.



شکل ۳- نمونههای سینتر شده در دمای T_2 =۱۱۰۰ 0 به مدت ۱۰، ۲۰ و ۳۰ ساعت

در روش سینتر دو مرحله ای برای مواد نانوساختار، یک دمای بحرانی مرحله دوم وجود دارد که سبب پدید آمدن یک ریزساختار کاملاً فشرده، بدون رشد شدید دانه میشود. دماهای کمتر از دمای بحرانی، به طور کلی توانایی هر نوع بهبود قابل توجه در فشردگی حتی پس از نگهداری در یک زمان طولانی را ندارد. در دماهای کمتر از دمای بحرانی، نفوذ سطحی بهعنوان عامل رشد دانه، تنها ساز کار فعال است که هیچ کمکی به فشردگی نمی کند [۶]. برای رسیدن به چگالی بالا و فشردگی بدون رشد دانه چشمگیر، نفوذ مرزهای دانه باید بهصورت فعال باقی بماند در حالی که باید از مهاجرت مرزهای دانه جلوگیری شود. از جمله مهمترین ساز کارهایی که برای کاهش حرکت مرزدانه وجود دارد، کشیدگی نقطه سهگانه^۱ است. بنابراین برای جلوگیری از رشد سریع دانه، لازم است که حرکت مرزهای دانه کاهش یابد. رشد دانه، شامل یک رقابت بین حرکت مرزدانه و حرکت اتصال^۲ است. برای اینکه دومی کاهش یابد، بخصوص در دماهای پایین که اتصالات بیشتر بیحرکت هستند، باید کشیدگی اشاره شده است. برای اینکه دومی کاهش یابد، بخصوص در دماهای پایین که اتصالات بیشتر بیحرکت هستند، باید کشیدگی اشاره شده است برای اینکه دومی کاهش یابد، بخصوص در دماهای پایین که اتصالات بیشتر بیحرکت هستند، باید کشیدگی اشاره شده است پرا که نفوذ مرزدانه توأم با کشیدگی نقطه سهگانه در دماهای گراد و زمان ۱۰ ساعت قابل دسترس با یک اندازه دانه ثابت فراهم میکند. مقدار بالای چگالیهای نهایی به ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد)، یک ریزساختار کاملاً فشرده را به این از کاهش فشار گازهای به دام افتاده درون ریزحفرات در دماهای پایین (۲۰ درجه سانتیگراد)، یک ریزساختار کاملاً فشرده را به طوری که کاهش فشار گازهای به دام افتاده درون ریزحفرات در دماهای پایین (۲۰ درجه سانتیگراد) درجه سانتیگراد) درجه سانتی گراد) در مرحله ای باین کراد) در می توان

شکل ۵ (d، e و f)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM نمونههای پخته شده در دماهای T_۱ برابر با ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱۵ دقیقه و T_۲ برابر با ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱۰ساعت را نشان میدهد. با مقایسه شکل ۵ با شکل ۴ (a, d و c) که مربوط به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، SEM نمونههای هیدروکسی آپاتیت-زیرکونیا-آلومینای پخت شده به روش مرسوم و متداول^۳ (۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۲ ساعت) است، مشاهده می شود که رشد دانه بسیار کمی شده به به میدروکسی آپاتیت-زیرکونیا-آلومینای پخت شده به روش مرسوم و متداول^۳ (۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۲ ساعت) است، مشاهده می شود که رشد دانه بسیار کمی در نمونههای پخت دو مرحله ای شده در مرحله آخر پخت وجود دارد در حالی که در نمونههای پخت معمولی شده دیده می شود که رشد دانه بسیار کمی در نمونههای پخت دو مرحله ای شده در مرحله آخر پخت وجود دارد در حالی که در نمونههای پخت معمولی شده دیده می شود که رشد دانه بسیار کمی در نمونههای پخت دو مرحله آخر پخت صورت می گیرد که همین امر باعث ساختار دانه ای درشت در آن شده است.

¹ triple-point drag

² Junction

³ Conventional sintering

شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱ 🗴



9H-3Z-7A(c) و 9H-5Z-5A(b) ،9H-7Z-3A(a) شکل ۴– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مربوط به نمونههای (h-7Z-3A(a) و سینتر شده بهروش سینتر مرسوم و متداول



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM مربوط به نمونههای سینتر شده به روش سینتر دومرحلهای



9H-3Z-7A (c) 9H-5Z-5A (b) ،9H-7Z-3A (a) مربوط به نمونههای (XRD مربوط به نمونههای (b) ،9H-7Z-3A (a) شکل ۶– الگوهای سینتر شده به روش سینتر دومرحلهای

شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱

شکل ۶ (a) ۶ و c) الگوهای پراش پرتو ایکس، XRD نمونههای سینتر شده به روش دو مرحلهای را نـشان مـیدهـد. مـشاهده میشود هر چه مقدار زیرکونیا بیشتر میشود، مقدار تری کلسیم فسفات (TCP) تشکیل شده نیز افزایش مییابـد. بگونـهای کـه نمونه H-7Z-3A نسبت به نمونه ی SH-5Z-5A و این نمونه نسبت به SH-3Z-7A دارای مقدار تری کلسیم فسفات (TCP) بیشتری است.

۲-۲- سختی کامپوزیتهای هیدروکسی آپاتیت-زیرکونیا-آلومینا

جدول ۲ نشاندهنده خصوصیات مکانیکی کامپوزیت هیدروکسیآپاتیت/ زیرکونیا-آلومینا سینتر شده به دو روش سینتر دو مرحلهای و سینتر به روش متداول و مرسوم است.

	روش زينتر				
	طه ای Tow-st)	زینتر دو مرح ep sintering (TSS)	ل و مرسوم Convent	زینتر یه روش متداو ional sintering (CS)	
نمونه	ىىختى (HV)	چقرمگی شکست	سختی (HV)	چقرمگی شکست	
9H-3Z-7A	۲۲۵	١/٩ ١	1	1/+ 1	
9H-5Z-5A	۲۲۷	1/9.0	٩٩	۱/•۶	
9H-7Z-3A	۲۲۰	١/٨٩	٩۵	١/+ ٩	

جدول ۲- ریز سختی نمونه های سینتر شده به دو روش سینتر دو مرحله ای و سینتر متداول و مرسوم

مشاهده میشود که ریزسختی ویکرز و چقرمگی شکست نمونههای سینتر شده به روش دو مرحلهای بیشتر از نمونهه ایی است که بهروش رایچ و معمول سینتر شدهاند. چقرمگی شکست با استفاده از مقدار K_{IC} محاسبه شده است. مقـدار K_{IC} بـا اسـتفاده از روش اندازه گیری مستقیم طول ترک بهدست آمده است [۶]. در هر دو روش سینتر، مشاهده میشود که با افزایش مقدار Al₂O₃ و کاهش مقدار 2rO2، ریزسختی ویکرز افزایش مییابد. زیرا که هر چه مقدار zrO2 بیشتر میشود، مقـدار واکـنش بـین HAp و کاهش مقدار 2rO2 اریزسختی ویکرز افزایش مییابد. زیرا که هر چه مقدار zrO2 بیشتر میشود، مقـدار واکـنش بـین IAP و کاهش مقدار 2rO2 افزایش مییابد که در نتیجه میزان تخلخل ناشی از خروج آب بیشتر شده و باعث کاهش خواص مکانیکی میشود [۴]. طبق جدول ۲ دیده میشود که بیشترین مقدار ریزسختی مربوط به نمونهی IAP-JS-J9 که مقدار آن برابر است با ۲۲۵ (HV) است. از طرف دیگر سختی، تحت تأثیر دمای سینتر شدن است. در نتیجه در روش سینتر دو مرحلهای، چون دمای سینتر و زمان ماندگاری کمتر است، پس سختی بیشتری نمیدار مینتر مندان است. در نتیجه در روش سینتر دو مرحله ای، چون دمای سینتر و زمان میگذارد که در نتیجه همین امر باعث سختی بیشتری نمیداول و مرسوم دارد. همچنین چگالی هـم بـر سـختی تـ أثیر میگذارد که در نتیجه همین امر باعث سختی بیشتر نمونه های سینتر شده بهروش سینتر دو مرحله ای نـسبت بـهروش سینتر دو میگذارد که در نتیجه همین امر باعث سختی بیشتری نمونه های سینتر شده بهروش سینتر دو مرحله ای نـسبت بـهروش سینتر دو مرحله ای دارای ریزساختار ریزتری نسبت به روش سینتر معمولی دارد پس سختی، ریزسـاختار است کـه چـون روش سینتر دو مرحله ای دارای ریزساختار ریزتری نسبت به روش سینتر معمولی دارد پس سختی بیشتری نیز دارد [۸۰٫۹۶]. سازکار تصفیه مرز دانه ^۱ یکی از هدفهای مهم در بهبود خصوصیات مکانیکی سرامیکهاست. تحقیقات مختلفی در دسترس است که یک استحکام فوقالعاده و چقرمگی شکست بالایی برای ریزساختارهای ریز در مقایسه با ریز ساختارهای درشت را گزارش میکنند [۸،۷۶].

۴- نتیجهگیری

نمونههای سینتر شده بهروش دو مرحلهای دارای چگالی بالاتری^۲ نسبت به نمونههای سینتر شده بهروش معمولی و رایج هستند. بهمنظور رسیدن به نمونههای با چگالی و فشردگی بالا، با استفاده از روش سینتر دو مرحلهای، دمای سینتر کمتری احتیاج است. سختی نمونههای سینتر شده بهروش سینتر دو مرحلهای بیشتر از نمونههای سینتر شده بهروش متداول و مرسوم است. بیشترین سختی و چقرمگی شکست در نمونههای سینتر شده بهروش دو مرحلهای مربوط به نمونه 7A-3Z-9H است یعنی نمونه دارای ۷٪ آلومینا، ۳٪زیرکونیا و ۹۰٪ هیدروکسیآپاتیت.

مراجع

- 1. B. Viswanath and N. Ravishankar, "Interfacial reactions in hydroxyapatite/alumina nanocomposites", Scripta Materialia, 55: 863-866 (2006).
- Y. M. Kong, S. Kim and H. E. Kim., "Reinforcement of Hydroxyapatite Bioceramics by Addition of ZrO2 Coated with Al2O3", J. Am. Ceram. Soc. 82[11]: 2963-68 (1999).
- 3. X. H. Wang and I. W. Chen, "Sintering of Nanoceramics", (New York: CRC Press, 2006).
- Mobasherpour, M. Solati Hashjin, S. S. Razavi Toosi and R. Darvishi Kamachali, "Effect of the addition ZrO2–Al2O3 on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness", Ceram.Inter. 35: 1569–1574 (2009).
- 5. M. Mazaheri, A. M. Zahedi and S. K. Sadrnezhaad, "Two-step sintering of ZnO compacts: Effect of Temperature on Densification and grain growth", J.Am.Ceram.Soc. 91: 56-63 (2008).
- Mazaheri. M, Haghighatzadeh. M, Zahedi. A. M, Sadrnezhaad. S. K, "Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics". J. Alloy. Comp., 471: 180–184 (2009).
- 7. Wang. X. H, Chen. I. W, "Handbook of Nano". Taylor & Francis Group, LLC.
- Wang. Ch. Jen, Huang. Ch. Y, Wu.Y.Ch, "Two-step sintering of fine Alumina–Zirconia ceramics", Ceramics International, Article in press.

¹ grain refining

² High density



بررسی اثر زیرکونیا پایدار شده بر ساختار نانو کامپوزیت شیشه-سرامیک کلسیم فسفاتی/زیرکونیا

میثاق عزیزیان، سید محمود ربیعی، سلمان نوروزی

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی بابل

rabiee@nit.ac.ir

چكیده: نانو كامپوزیت همگن شیشه-سرامیک كلسیم فسفاتی/زیركونیا پایدار شده توسط ایتریم با استفاده از روش سل-ژل تهیه گردید. تاثیر مقادیر مختلف زیركونیا بر روی ریزساختار نانوكامپوزیت تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. بعد از عملیات حرارتی شیشه تولید شده به روش سل-ژل در دمای ۲۰۰۵، فاز هیدروكسی آپاتیت با اندازه دانهایی در محدوده نانومتر تشكیل شده است. با افزایش مقدار زیركونیا و تعویض یونی زیركونیا با كلسیم، حجم سلول واحد هیدروكسی آپاتیت افزایش می یابد. همچنین با افزایش مقدار افزودنی مقدار فاز كریستالی نیز افزایش یافته است.

۱- مقدمه

استفاده از سرامیکهای زیستی به منظور جایگزینی یا تعمیر برخی اعضا و قسمتهای آسیب دیده (استخوانها، دندانها، برخی بافتهای نرم، دریچه قلب و…) از دیرباز بسیار مرسوم بوده است[۱و۲]. استفاده از سرامیکهای زیست فعال به دلیل خواص زیستی مناسب در مقایسه با فلزات و پلیمرها به سرعت در حال افزایش است[۳]. از میان سرامیکهای زیستی، شیشه و شیشه-سرامیکها در سیستم SiO2-CaO-P₂O5 گروه وسیعی از مواد زیستی میباشند که کاربردهای بالینی گستردهایی دارند[۴]. شیشههای زیستی هنگامی که در بدن قرار می گیرند به راحتی با سیالهای فیزیولوژیکی واکنش داده و تشکیل یک پیوند قوی با بافتهای نرم و سخت در حین فعالیت سلولی میدهند [۱]. اما بهطور کلی شیشهها به دلیل چقرمگی شکست پایین موادی تردی بوده و نسبت به ترک بسیار حساس عمل میکنند. با تبدیل شیشه به شیشه–سرامیک، چقرمگی شکست پایین موادی تردی بوده و نسبت به مواد نسبت به ترک حساس باقی میمانند. ایجاد تنش سطحی فشاری به واسطه تعویض یونی و ساخت کامپوزیت شامل شیشه– سرامیک و فاز ثانویه تقویت کننده، از روشهای بهبود چقرمگی شیشه–سرامیک میباشد[۵]. تحقیقات گستردهایی در جهت تولید کامپوزیتهای پایه شیشه–سرامیک و فاز تقویت کننده صورت گرفته است[۶]. اخیرا زیرکونیا پایدار شده با ایتریم به دلیل خواص کامپوزیتهای پایه شیشه–سرامیک و فاز تقویت کننده صورت گرفته است[۶]. اخیرا زیرکونیا پایدار شده با ایتریم به دلیل خواص مکانیکی و زیست سازگاری مناسب به طور گستردهایی در کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته است[۷].

شیشهها میتوانند به دو روش ذوبی و سل-ژل تولید شوند. اما روش سل-ژل به دلیل دمای تولید پایین *ت*ر، خلـوص و همگنـی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است[۸ و ۹]. شیشههای زیست سازگار تولیدی به روش سل-ژل در مقایسه با شیشههـای تولیـدی به روش ذوبی با ترکیب مشابه زیست سازگارتر میباشند. افزایش خاصیت زیـست سـازگاری بـه دلیـل تخلخـلهـایی بـا ابعـاد نانومتری و افزایش سطح است که موجب افزایش سرعت انحلال و تسریع مکانیسمهای زیست سازگاری میشود[۱۰]. در سالهای اخیر مواد زیستی با ساختاری در محدوده نانومتری بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. از مزایای دست یابی به ساختاری در محدوده نانومتری میتوان به بهبود خواص مکانیکی بر طبق رابطه Hall-Petch [۱۱] و افزایش چسبندگی سلولهای استخوان ساز و کاهش مرگ سلولی اشاره کرد. همچنین واکنش پذیری بالای این سطوح افزایش معدنی شدن آپاتیت را در سطح آنها به همراه داشته و سبب تثبیت سریعتر کاشتنی در محیط بدن خواهد شد[۱۲].

هدف از این پژوهش بررسی اثر زیرکونیا بر ریز ساختار نانو پودر کامپوزیت شیشه–سرامیک کلسیم فسفاتی/ زیرکونیا پایدار شده توسط ایتریم به روش سل–ژل میباشد.

۲- فعالیتهای تجربی

ابتدا ۶۰/۰۶۴ مول تری اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع تامین کننده SiO₂ به آهستگی در مقدار معینی از اسید نیتریک با غلظت ۲/۰ مولار مخلوط گردید. در ادامه ۲۰۰۵ مول تری اتیل فسفات (TEP) به صورت قطره قطره به محلول در حال هم خوردن اضافه شده و جهت انحلال کامل، به مدت ۴۵ دقیقه محلول بر روی دستگاه همزن در حال هم خوردن باقی ماند. سپس مقدار ۲۰۳۱ مول از پودر کلسیم نیترات دارای چهار مولکول آب در مدت یک ساعت به محلول اضافه شد. تمامی مواد اولیه از خلوص بالایی برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

به منظور دستیابی به ساختاری در محدوده نانومتری پلی اتیلن گلیکل (PEG, Merck) با جرم مولکولی ۴۰۰۰ و با نسبت PEG/TEOS=۰/۰۱ به محلول اضافه شده و به مدت یک ساعت تحت هم زدن قرار گرفت. زیرکونیا کلراید (ZrCl₄) از شرکت مرک و نیترات ایتریم هگزاهیدرات تهیه شده از شرکت داجونگ به عنوان منابع زیرکونیا و ایتریم مورد استفاده قرار گرفتند. هر کدام از این دو ماده به طور جداگانه در آب ۵۰ درجه سیلیسیوس حل شده و با یکدیگر مخلوط گشته و سپس مقادیر معادیر معادی می مواد استفاده قرار گرفت. زیرکونیا و ایتریم مورد استفاده قرار مرکت مرک و نیترات ایتریم هگزاهیدرات تهیه شده از شرکت داجونگ به عنوان منابع زیرکونیا و ایتریم مورد استفاده قرار گرفتند. هر کدام از این دو ماده به طور جداگانه در آب ۵۰ درجه سیلیسیوس حل شده و با یکدیگر مخلوط گشته و سپس مقادیر مختلف زیرکونیا پایدار شده با ۵ درصد مولی ایتریم به سل اولیه اضافه می گردد (جدول ۱).

نمونه	تركيب
BG-0YSZ	۔ شیشه- سرامیک زیست فعال بدون افزودنی
BG-2YSZ	شیشه- سرامیک با ۲ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده
BG-4YSZ	شیشه- سرامیک با ۴ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده
BG-6YSZ	شیشه- سرامیک با ۶ درصد وزنی زیرکونیا پایدار شده

جدول ۱ – مشخصات شیشه سرامیکهای زیست فعال با درصدهای مختلف از زیر کونیا پایدار شده با ایتریا

سرانجام سل حاصل به خشک کن با دمای ۲۰^oC منتقل گردید تا سل خشک شده و تبدیل به ژل گردد. سرانجام کامپوزیت پودری به منظور عملیات حرارتی در کوره با اتمسفر هوا قرار گرفت. با توجه به آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) در محدوده ۱۰۰-۱۲۰ و ۲۲۰-۲۰۰ درجه سلسیوس به دلیل خروج مواد فرار، سرعت گرمایش ۰/۱^oC/min بوده است. در سایر محدوده دمایی، سرعت گرمایش برابر با ۲^oC/min بوده است. نمونهها در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت باقی مانده و سیس تا دمای محیط در کوره سرد شدند. $t=0/9\lambda/\beta\cos\theta$

به منظور بررسی رفتار حرارتی شیشه تولید شده آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) در هوا تـا دمـای C°۹۰۰ بـا سـرعت گرمـایش ۱۰°C/min صورت گرفت. آنالیز ساختاری و فازی شیشه تولید شده با روش سـل-ژل توسـط آنـالیز پرتـو ایکـس (XRD) در محدوه زاویهایی ۲۰۰°۲۶×۲۰۷۲ با گام C/min° ۲/۲ انجام گرفت. اندازه دانهها توسط رابطه شرر محاسبه شده است[۴].

که در آن t اندازه دانه، λ طول موج (۱/۵۴۰۶ آنگستروم)، β عرض پیک انتخاب شده در نصف ارتفاع و θ زاویه پیک میباشد. پارامتر شبکه هیدروکسی آپاتیت موجود در شبکه شیشه- سرامیک توسط رابطههای استاندارد موجود مابین فاصله بین صفحه ایی و پارامتر شبکه هگزاگونال محاسبه گردید. حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت نیز توسط رابطه زیر محاسبه گردید [۹] که a و c ثوابت شبکه در سیستم هگزاگونال میباشند. $V=2/589a^2c$ شیشه- سرامیک تولید شده توسط طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) در محدوده ¹⁻ ۴۰۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین جهت بررسی بیشتر مورفولوژی پودر تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

کنترل دما در فرآیند تولید تاثیرات زیادی را بر روی خواص نهایی پودر تولید شده و همچنین پیشرفت واکنشها دارد. به همین منظور رفتار حرارتی پودر تولید شده توسط آنالیز حرارتی افتراقی مورد بررسی قرار گرفت. دو پیک گرمازا در محدوده دمایی ۱۲۰–۱۲۰ و ۵۰۰ درجه سلسیوس در نمونه BG-0YSZ مشاهده می شود. با افزودن یون زیرکونیا پایدار شده، پیک نسبتاً پهن در ۵۰۰ درجه سلسیوس از بین رفته و پیک تیز در محدوده ۲۲۰–۲۰۰ درجه سیلیسیوس ظاهر شده است. این پیکها می تواند به دلیل سوختن و خروج مواد آلی و آب باشد.



شکل ۱- نمودار DTA ژل خشک شده

هنگامی که زیر کونیا کلراید با آب گرم مخلوط می گردد، طبق واکنش منجر به آزاد شدن اسید کلریک می گردد: ZrCl₄+2H₂O→4HCl+ZrO₂ تغییرات pH در سل (شکل ۲) موجب کاهش شدید زمان ژل شدن و در نتیجه منجر به خارج نشدن بخشی از مواد فرار در داخل خشک کن می گردد. در نمونه بدون زیر کونیا، بخشی از مواد فرار در خشک کن خارج شده و بنابراین پیکی در محدوده ۲۰۰ درجه سلسیوس مشاهده نشده است. با سوختن بخشی از مواد فرار در نمونههای با زیر کونیا، در محدوده دمایی ۲۰۰ درجه سلسیوس و ایجاد حرارت، انرژی لازم برای خروج دیگر مواد فرار فراهم شده و بنابراین واکنشی در محدوده دمایی ۵۰۰ درجه سلسیوس در نمونههای با افزودنی دیده نمی شود. به دلیل اینکه گازها هنگام خروج از نمونه از فرصت کافی برخوردار باشند، سرعت گرمایش در محدوده دمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ درجه سلسیوس در حد امکان کم انتخاب گردید.



شکل ۲- تغییرات pH سل بر حسب تغییرات مقدار زیر کونیا



شکل ۳– الگوی XRD پودرهای شیشه–سرامیک تهیه شده به روش سل–ژل

الگوی پراش پرتو ایکس (شکل ۳) حضور فازهای هیدروکسی آپاتیت، زیرکونیای تتراگونال و مکعبی را نشان میدهد. بـه طور کلی، هیدروکسی آپاتیت جز دسته سرامیکهای زیست فعال بوده و دارای خواص زیستی مناسبی میباشد و در حدود ۲۰٪ از فاز معدنی استخوان را تشکیل میدهد[۱۳]. شدت کم پیک هیدروکسی آپاتیت در نمونه BG-0YSZ بیانگر ایـن نکتـه اسـت کـه بخش عمده فاز تشکیل دهنده در این نمونه بعد از عملیات حرارتی در ۲۰۰ درجه سلسیوس همچنان بـه صورت آمـورف بـاقی مانده است. شکل ۴ تغییرات اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت را در نمونههای مختلف نشان میدهد (پیکهای (۳۰۰) و (۱۱۲)). در حالیکه با افزایش مقدار زیرکونیا شدت پیکهای هیدروکسی آپاتیت افزایش پیدا کرده است، اندازه دانه از حدود ۵ نانومتر در BG-0YSZ به حدود ۱۲ نانومتر در BG-2YSZ رسیده است (شکل۴). به طور کلی، با حضور زیرکونیا به عنوان افزودنی عیوب بیشتری تولید گشته و مراکز جدید جوانهزنی شکل گرفته و جوانهزنی از همگن به ناهمگن تبدیل شده و جوانهزنی و رشد توسعه پیدا میکند. با افزایش بیشتر در مقدار زیرکونیا، اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت کاهش مییابد. به عبارت دیگر زیرکونیا از رشد توسعه دانه در می با حضور زیرکونیا به عنوان افزودنی عیوب بیشتری تولید گشته و مراکز جدید جوانهزنی شکل گرفته و جوانهزنی از همگن به ناهمگن تبدیل شده و جوانهزنی و رشد توسعه پیدا میکند. با افزایش بیشتر در مقدار زیرکونیا، اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت کاهش مییابد. به عبارت دیگر زیرکونیا از رشد دانههای هیدروکسی آپاتیت کاهش مییابد. به عبارت دیگر میکند، به شده به دانههای هیدروکسی آپاتیت کاهش میابد. به عبارت دیگر و یا در مده به دانههای هیدروکسی آپاتیت کاهش میابد. به عبارت دیگر و یا در مده به دانههای هیدروکسی آپاتیت کاهش میابد. به عبارت دیگر و یا در مده به دانههای هیدروکسی آپاتیت کاهش میابد. به عبارت دیگر و یا در و رشده به دانههای هیدروکسی آپاتیت محاسبه شده به وسیله آنالیز پرتو ایکس را نشان میدهد.



شکل ۴- تغییرات اندازه دانه هیدروکسی آپاتیت در نمونههای مختلف

$(^{\circ} \mathrm{A}^2) \ \mathrm{HA}$ حجم شبکه FA	c ([°] A)	a ([°] A)	نمونه
۹۸۸/۳۵	۵/۹۵	٨/• ١	BG-0YSZ
1177/80	۶/۱	٨/۴۵	BG-2YSZ
1547/91	۶/۳۱	λ/٧۴	BG-4YSZ
۱۲ <i>۸۶/۰</i> ۱	۶/۴	Λ/Λ)	BG-6YSZ

جدول ۲- مقادیر ثابت شبکه و حجم شبکه HA در نمونههای مختلف.

یون⁺²_TZ میتواند جایگزین یون⁺²_{Ca}²⁺ در شبکه هیدروکسی آپاتیت شود. شعاع یون⁺²Zr و ⁺²Ca²⁺ به ترتیب برابر با ۲۱/۰ و ۲/۰ و ان نانومتر میباشد[۹]. پس به دلیل این اختلاف در شعاع یونی، حجم سلول واحد هیدروکسی آپاتیت افزایش مییابد. جانـشینی مولکولی میتواند موجب تغییرات در فاصله بین صفحات و در نتیجه تنش پس ماند شود. تنش پس ماند سبب تغییر مکان و پهـن شدن پیکها در آنالیز اشعه ایکس خواهد شد. همچنین پهنای پیک با اندازه دانه نیز رابطه داشته و اندازه دانه کمتر سبب پهـن شدن پیک میگردد[۱۴]. در نمونههایی با ۲ درصد وزنی زیرکونیا به دلیل مقدار کـم افزودنـی هـیچ پیـک مـرتبط بـا زیرکونیا مشاهده نمیشود.

شکل ۵ طیف سنجی IR شیشه –سرامیکهای تهیه شده به روش سل-ژل را نشان میدهد. باند در محدوده ^{۱-}۲۰ ۴۶۰ مطابق با Si-O-Si است که در تمامی نمونهها قابل مشاهده میباشد. با توجه به اینکه در آنالیز پرتو ایکس هیچ گونه پیکی مرتبط با سیلیس بلوری مشاهده نشد، در حالیکه نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز حضور گروههای سیلیسی را نشان میدهند، میتوان نتیجـه گرفت که بخش عمدهای از اکسید سیلیسیم موجود درتمامی نمونهها به صورت آمورف باقی مانده است. باند پیوندی در ¹⁻ ۱۰۰۰ cm متعلق به گروه⁻³ PO₄ است در حالی که باند در ¹⁻ ۱۶۳۱ وجود آب بین شبکهایی را نشان میدهد که از ویژگیهای فاز هیدروکسی آپاتیت میباشد[۱۵]. با افزایش مقدار زیرکونیا شدت باندها در ¹⁻ ۱۴۱۱ و ۱۸۵۰ – ۱۵۰۰ که به ترتیب بیانگر وجود گروههای ²⁻ CO₃ و NH2 است، کاهش مییابد، تا اینکه در نمونه BG-6YSZ ناپدید میشوند. با افزودن زیرکونیا کلراید و کاهش زمان ژل شدن، فرصت کافی برای خروج مواد فرار در خشک کن داده نشده است. با خروج این دسته از مواد و سوختن آنها در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد، انرژی لازم برای خروج آنها فراهم میشود. باند در ¹⁻ ۵۰۰ در نمونه BG-6YSZ در نمونه مواد و سوختن آنها در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد، انرژی لازم برای خروج آنها فراهم میشود. باند در ¹⁻ BG-6YSC در نمونه مواد و متحلق به گروه فسفات است. تجربه نشان داده است که پیک دوتایی خمشی فسفات که در فاصله اعداد موج ¹⁻ BG-6YSZ متعلق به گروه فسفات است. تجربه نشان داده است که پیک دوتایی خمشی فسفات که در فاصله اعداد موج



شکل ۵- طیف سنجی IR پودرهای شیشه- سرامیک تهیه شده به روش سل- ژل

وجود جایگزینی کربنات در آپاتیت با استفاده از آنالیز طیف سنجی فروسرخ قابل تشخیص است. جایگزینی نـوع B در مـورد $^{CO_3}^{2-}$ کربنات (جایگزینی $^{-2}$ CO₃⁻³ (PO₄) با وجود باندی در محدوده ¹-۱۵۰۰ cm⁻¹ قابل تشخیص است[۴]. وجود $^{CO_3}^{2-}$ در ¹-۱۴۱۱ cm در ¹⁻۱۴۱۱ cm این دلیل است که کربنات مواد آلی بطور کامل پیرولیز نشده و ممکن است در ساختار هیدروکسی آپاتیت حل شده باشد. در مجموع، کربنات آپاتیت میتواند از CO2 موجود در هوا یا آزاد سازی الکیلها شکل گیرد. بـه طور کلی کربنات آپاتیت از خواص زیستی بهتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت برخوردار میباشـد[۹]. همچنین تغییرات بانـدها در محـدوده آپاتیت از خواص زیستی بهتری نسبت به هیدروکسی آپاتیت برخوردار میباشـد[۹]. همچنین تغییرات بانـدها در محـدوده در نمونههای ۲۲۰۰۲–۲۰۰۲ در طیف سنجی متعلق به CO2 میباشد. از طرف دیگر باند در ¹⁻۲۳۵ ۲۹۳۵ متعلق به گروه CH2 میباشد که در نمونههای BG-2YSZ در طیف سنجی متعلق به CO2 میباشد. از طرف دیگر باند در ¹⁻۳۳۵ متعلق به گروه CH2 میباشد که میاهده نمیگردد که بیانگر این نکته است که تمامی کربن در حین فرآیند عملیات حرارتی از نمونه خارج شده است. در تمامی نمونهها هیچگونه باند جذبی مبنی بر حضور 2rO2 وجود ندارد، که این میتواند بـه دلیل همپوشـانی OC-Zro و CO-Zro و داند. در تمامی در نمونه کرمند که ایند می گردد که بیانگر این نکته است که تمامی کربن در حین فرآیند عملیات حرارتی از نمونه خارج شده است. در تمامی باندهای می گردد که بیانگر این نکته است که تمامی کربن در حین فرآیند عملیات حرارتی از نمونه خارج شده است. در تمامی



شکل ۶- تصویر SEM پودرهای تولید شده الف)BG-0YSZ ب)BG-4YSZ ج)BG-4YSZ د)BG-6YSZ شکل ۶- تصویر ال

شکل ۶ مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات کامپوزیت پودری را نشان میدهد. پودر کامپوزیتی شامل ذرات بسیار ریـز بـوده و با افزایش زیرکونیا پودری همگن و یکنواخت با تخلخلهای کمتری حاصل می گردد.

۴- نتیجهگیری

نانو پودر کامپوزیتی شیشه-سرامیک/زیرکونیا پایدار شده با ایتریم با موفقیت به روش سل-ژل تولیـد گردیـد. پـس از عملیـات حرارتی در ۲۰۰ درجه سلسیوس، فاز هیدروکسی آپاتیت با اندازه ذراتی در محدوده نانومتر رشد کرده است. بـا افـزودن زیرکونیـا مقدار فاز کریستالی افزایش پیدا کرده و همچنین به دلیل جانشینی زیرکونیا در شبکه هیدروکـسی آپاتیـت، حجـم سـلول واحـد هیدروکسی آپاتیت افزایش پیدا کرده است.

مراجع

- J. Chevalier and L. Gremillard, "Ceramics for medical application: A picture for the next 20 years", J. Eur. Ceram. Soc., 29: 1245-1255 (2009).
- X. Chatzistavrou, O. Tsigkou, H. D. Amin, K. M. Paraskevopoulos, V. Salih and A. R. Boccaccini, "Sol-gel based fabrication and characterization of new bioactive glass-ceramic composites for dental application", J.Eur. Ceram. Soc. 32: 3051-3061 (2012).

- L. L. Hench, "Sol-gel materials for bioceramics applications", Curr. Opin. Solid. St. Mat. Sci. 2: 604-610 (1997).
- 4. N. Nabian, M. Jahanshahi and S. M. Rabiee, "Synthesis of nano-bioactive glass–ceramic powders and its in vitro bioactivity study in bovine serum albumin protein", J. Mol. Struct., 998: 37-41 (2011).
- F. H. Margha, S. A. M. Abdel-Hameed, N. A.Ghonim, S. A. Ali, S. Kato, S. Satokawa and T. Kojima, "Crystallization behaviour and hardness of glass ceramic rich in nanocrystals of ZrO2", Ceram. Int. 35: 33-1137 (2009).
- M. Ashuri, F. Moztarzadeh, N. Nezafati, A. Ansari Hamedani, M. Tahriri, "Development of a composite based on hydroxyapatite and magnesium and zin-containing sol-gel-derived bioactive glass for bone substituteapplication", Mater. SCi. Eng. C., 32: 2330-2339 (2012).
- K. Yoshida, K. Hashimoto, Y. Tanoda, S. Udagawa and T. Kanazawa, "Fabrication of structurecontrolled hydroxyapatite/zirconia", J. Eur. Ceram. Soc., 26: 515-518 (2006).
- 8. W. Cao and L. L. Hench, "Bioactive materials", Ceram. Int., 22: 493-507 (1996).
- S. Salehi and M. H. Fathi, "Fabrication and characterization of sol–gel derived hydroxyapatite/zirconia composite nanopowders with various yttria contents", Ceram. Int., 36: 1659-1667 (2010).
- 10. R. Boccaccini and J. E. Gough, "Tissue engineering using ceramics and polymers", (Woodhead publishing in materials, 2007).
- 11. H. Li, K. A. Khor, R. Kumar and P. Cheang, "Characterization of hydroxyapatiteynano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process", Surf. Coat. Tech., 182: 227-236 (2004).
- 12. L. L. Hench and J. Eilson, "An introduction to bioceramics", (World scientific publishing Co, 1993).
- 13. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan and S. Rajeswari, "Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical application", Mater. Lett.60: 2288-2293 (2006).
- 14. L. Gan, J. Wang and R. M. Pilliar, "Evaluating interface strength of calcium phosphate solgelderived thin films to Ti6Al4V substrate", Biomaterials, 26: 189-196 (2005).
- Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, J. Faure and S. Rajeswari, "Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol–gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications", Ceram. Int., 33: 605-614 (2007).
- J. D. Termine and A. S. Posner, "infra-red determination of the percentage of crystallinity in apatitic calcium phosphates", Nature., 211 [5046]: 268-270 (1996).



بررسی ویژگیهای سرامیکی رسهای دو سازند رازک و میشان استان فارس

بیژن اعتمادی، زهرا ذاکرعباسی

دانشگاه شیراز، بخش علوم زمین

etemadi_bi@yahoo.com

چکیده: سازندهای رازک و میشان (میوسنپیشین تا میانی) در مناطق پلکوار و زنجیران در جنوب و جنوب فارس و در کمربند چین خورده زاگرس بررسی شدند. کانیهای اصلی ایلیت- موسکویت، کلریت، کلسیت،کوارتز و کانیهای فرعی آلبیت و پالیگورسکیت هستند. از نظر ژئوشیمی مقادیر Mg0 و CaO بالا و مقادیر SiO2، SiO2، Fe2O3، Pe2O3، Va20 و K2O پائین میباشد. پائین بودن CEC نمونههای این دوسازند بدلیل وجود ایلیت، کلریت، پالیگورسکیت و عدم حضور یا مقدار بسیار پائین ورمیکولیت و مونت موریلونیت است. حدود آتربرگ نمونههای سازند رازک و میشان کم تا متوسط در گستره ۱۰-۱۳ست. ترکیب شیمیایی، کانی شناسی و پارهای از آزمایشات سرامیکی نشان دهنده قابلیت استفاده کاربردی و پخت، جذب آب و تجزیه کانی شناسی نمونههای کاشی سازندهای فوق بررسی شدند. ارتباط واضحی بین مقاومت خمشی جذب آب، انقباض خطی پخت و اندازه ذرات دیده شد. کلید وازه: کانیهای رسی، سازندهای رازک و میشان، ظرفیت تبادل کاتیونی، حدود آتربرگ.

۱– مقدمه

از منابع و خاکهای رسی– مارنی میتوان بهعنوان یکی از منابع اصلی مواد اولیه در ساخت انواع سرامیکها مانند آجر، سیمان و کاشی استفاده کرد. مارن مخلوطی از خاکهای رسی و آهکی است که معمولاً دارای ناخالصیهایی مانند ترکیبات آهندار، مواد آلی و سایر عناصر دیگر میباشد. تولید محصولات سرامیکی بهمیزان زیادی وابسته بهمواد خام اولیه است. ناخالصیهای موجود در مواد اولیه بهعنوان نقطه ضعفی برای فرآوردههای سرامیکی محسوب میشوند که آثار مخرب آنها در مراحل مختلف تولید بخصوص در مرحله پخت دیده میشود. هدف این تحقیق بررسی خواص مکانیکی، فیزیکی و کیفیت بدنههای پخته ده از افقهای مارنی دوسازند رازک و میشان میباشد. برای بررسی کیفیت و خواص فیزیکی– مکانیکی بدنههای سرامیکی از پلاستیسیته، اندازه ذرات، ظرفیت تبادل کاتیونی، جذب آب، انقباض خشک و پخت، مقاومت خمشی خشک و پخت، تعیین درصد رطوبت نمونهها و رنگ استفاده شد.

در طی پالئوژن توالیهای تشکیلشده در پهنه زاگرس دارای تغییرات رخسارهای گستردهای بوده است. نهشتههای دریایی سازند آسماری با ضخامت ۳۱۴ متر شامل آهکهای مقاوم و کرمرنگ نشاندهنده پیشروی دریا در طی زمان الیگوسن پیشین در ایس بخش از ایران است. این شرایط تا زمان میوسن پیشین دوام داشته و با پسروی وکمعمق شدن دریا و تأثیر محیطهای قارهای رسوبات تبخیری سازند گچساران در اواخر میوسن پیشین تهنشین شده است. در نواحی زاگرس مرتفع بجای سازند فوق سازند رازک تشکیل شده است که یک واحد آواری بهضخامت ۷۴۴/۴ متر از مارنهای قرمز، سبز تا خاکستری رنگ سیلتی همراه با سنگآهکهای سیلتی است. مرز بالایی این سازند تدریجی بوده با سنگآهکهای گوری (آهکهای کرمرنگ و صخرهای) شروع و سپس به سازند میشان ختم میشود. مرز پایینی این سازند کنتاکتی تدریجی داشته و به آهکهای آسماری تبدیل میشود. سازند میشان با ۷۱۰ متر ضخامت مارن خاکستری و سنگآهکهای رسی حاوی صدف سنگوارهها است. مرز بالایی میشان را تشکیلات ماسهسنگی آغاجاری قرار دارد[۱].

دو منطقه زنجیران و پل کوار در زون زاگرس چینخورده و جنوبغرب ایران قرار دارند. منطقه مورد مطالعه در پل کوار با طول جغرافیایی " ۰۰ "۵۲ ۵۲" ۲۰ "۲۰ ۵۲" و عرض جغرافیایی " ۰۰ "۶۰ °۲۹ تا" ۲۰ "۲۱ °۲۹ در استان فارس و به فاصله تقریبی ۳۵ کیلومتری جنوبغربی شیراز و به فاصله ۶ کیلومتری در غرب شهرستان کوار قرار دارد. در منطقه پل کوار سازند رازک شامل لایه هایی با امتداد شرقی – غربی با تناوب ضخیمی از مارن های قرمز، سبز و خاکستری رنگ همراه با ماسه سنگ قرمز بین لایه ای و سنگ آهک نازک لا یه خاکستری است که در برخی نقاط با میان لایه های ژیپس همراه است. منطقه مورد مطالعه در زنجیران با طول جغرافیایی " ۰۰ " ۵۲" تا " ۰۰ " ۵۶" و عرض جغرافیایی " ۰۰ " ۲۰ " ۲۰ " ۲۰ " ۲۰ کیلومتری جنوب شهرستان شیراز قرار گرفته است (شکل ۱). با توجه به عواملی مانند دما، درصد رطوبت نسبی و میزان بارندگی منطقه در زمره اقلیم نیمه مرطوب سرد طبقه بندی می شود [۲].



شکل ۱- بخشی از نقشه زمین شناسی کوار به مقیاس ۱:۱۰۰۰۰ [۳]مناطق مورد مطالعه با علامت دایره مشخص شدند.

۲- روش آزمایش

تعداد ۹ نمونه از سازند رازک و ۳ نمونه از سازند میشان براساس تنوع رنگ و ویژگیهای فیزیکی ظاهری انتخاب و برای تعیین کانیشناسی بهروش تجزیه کمی پراش پرتو ایکس (XRD) با دستگاه PHILIPS هلند (مـدل ror ror) مـورد بررسـی قـرار عناصر اصلی بهروش فلوئورسانس پرتو ایکس (XRF) با دستگاه PHILIPS هلند (مـدل Magix pro) مـورد بررسـی قـرار گرفتند. براساس پیکهای ارائه شده در روش XRD و اندازه گیری فواصل b نوع کانی و مقدار آن به صورت کمی محاسبه شده و تتایج در جدول ۱ ارائه شده است. ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نمونهها بهروش استات آمونیم برای ۵نمونه از سـازند رازک و۲نمونه از سازند میشان تعیین شد. پلاستیسیته نمونهها بهروش آتربرگ برای نمونههای هـر دو سـازند انـدازه گیری شـد. حدروانی (LL)، حـدخمیری (PL) و شـاخصخمیری (IP) و پلاستیـسیته توسط فرمـول PI=LL-PL تعیین شـد. برای اندازه گیری توزیع اندازه دانهها از روش هیدرومتری و براساس استانداردهای 70-20 محول و اا] و -ASTM D422 اندازه گیری شدا محدوانی (LL)، حـدخمیری (IP) و شـاخصخمیری (IP) و پلاستیـسیته توسط فرمـول II) و داکلا D427 اندازه گیری شد. مدروانی (LL)، مـدخمیری (IP) و شـاخصخمیری و براساس استانداردهای 70-718 محال (IV) و -250 محال اندازه گیری توزیع اندازه دانه از روش هیدرومتری و براساس استانداردهای 70-7180 و مکانیکی بدنههای سرامیکی مهلند (مدل 000 B00 PM) مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشهای مربوط به بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی بدنههای سرامیکی پس از شکلدادن، خشک کردن، پخت بصورت کاشی انجام شد. نمونهها جداگانه (۴نمونه) براساس تنـوع رنـگ (قرمـز، سـبز، خاکستری) از هر دو سازند انتخاب و به صورت تکپخت مورد آزمایش قرار گرفت. بیـسکویتهای سرامیکی دارای ابعـاد

برای تعیین درصد رطوبت مواد خام ابتدا ۱۰ گرم از نمونهٔ مرطوب را بر روی کاغذی (قبلاً وزنشده) ریخته و وزن کرده تا وزن تر آن (m_w) بدست آید. نمونه مرطوب را در دمای ۲۰°۱۱۰ در خشککن بهمدت ۲۴ ساعت قرار میدهیم. سپس نمونه را دوباره وزن کرده تا وزنخشک (m_d) بدست آید. درصد رطوبت طبق رابطه۱ بدست میآید:

$$U\% = \frac{m_w - m_d}{m_w} \times 100 \tag{()}$$

برای تعیین انقباض خطی خشک یکی از ابعاد نمونه بلافاصله بعد از پرس (L₂) و در مرحله بعد ابعاد نمونه بعد از خشک کن (L₁) بهوسیله کولیس با دقت (۰/۰۱) اندازه گیری می شود و از رابطه۲ استفاده می شود [۵]:

$$R\% = \frac{L_2 - L_1}{L_2} \times 100$$
 (Y)

برای تعیین انقباض خطی پخت از رابطه ۳ استفاده شد که در آن به ترتیب L₁ (طول نمونه خشکشده) و L₂ (طول نمونه پختهشده) اندازه گیری شد و میزان درصد انقباض پخت بدست می آید [۶]:

$$RF\% = \frac{L_2 - L_1}{L_2} \times 100 \tag{(7)}$$

برای تعیین درصد جذب آب ابتدا نمونه پختهشده را وزن کرده (W₁)، بعد نمونه را به مدت ۲۴ ساعت درون آب قرار میدهـیم و سپس سطح نمونه را خشککرده، دوباره بدنه سرامیکی را وزن میکنیم (W₂) و در رابطه۴ قرار میدهیم[۶]:

شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱ **۹**

$$WA\% = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100$$
 (*)

برای تعیین مقاومت خمشی خشک و پخت سه نقطهای، خطکشهایی از بدنه سرامیکی تهیه می شود. سپس این خطکشها را تحت شرایط معین خشککرده و با قرار دادن دو انتهای آن، روی دو تیغه نگهدارنده، بتدریج به آن تا مرحله شکست نیرو وارد می شود. با مشخص بودن نیرو و سطح مقطع شکست می توان مدول شکست بدنه را محاسبه کرد. نمونهها در ابعاد می شود. با مشخص بودن نیرو و از رابطه مقدار بار شکست نمونهها تعیین می گردد[۶].

$$MOR = \frac{3 \times F \times L}{2 \times b \times h^2} \tag{(a)}$$

در رابطه فوق MOR مدول شکست بدنه برحسب F،Kgf/cm² نیروی شکست برحسب b،L،Kgf و h به ترتیب فاصله تکیه گاه، عرض نمونه و ضخامت نمونه برحسب cm می باشند.

در روش اندازه گیری هدایت الکتریکی (Electrical Conductivty) (EC) ابتدا سوسپانسیونی از آب:خاک به نـسبت ۱۰۱ تهیـه می کنیم. بعد سوسپانسیون را با کاغذ صافی whatman به شماره ۴۲ صاف کرده و عمل صاف کردن را مجدداً تکـرار مـی کنـیم. سپس محلول صافشده را در ظرف ۲۰۰ میریزیم. بعد الکترود EC سنج را در داخل ظرف حاوی محلول صـاف شـده قـرار میدهیم و EC نمونه را اندازه می گیریم [۹].

۳- نتايج و تحليل

۳-۱- کانی شناسی و ترکیب ژئوشیمیایی نمونه ها

نمونهها برای تعیین کانیشناسی به روش پراش پرتو ایکس (XRD) انتخاب شدند که نتایج آنها در جدول ۱ آورده شده است. کانیهای نمونههای قرمز رنگ حاوی موسکویت– ایلیت، کلینوکلر (کلریتمنیزیمدار)، مونتموریلونیت، دیکیت، کلسیت، کوارتز، آلبیت، دولومیت و میکروکلین میباشند. کانیهای نمونههای سبزرنگ حاوی ایلیت– موسکویت، کلینوکلر، کلسیت، کوارتز، دولومیت و آلبیت است. کانیهای نمونههای خاکستریرنگ حاوی ایلیت– موسکویت، کلینوکلر، ورمیکولیت، پالیگورسکیت، دیکیت، کلسیت، دولومیت (نمونه های نمونههای خاکستریرنگ حاوی ایلیت– موسکویت، کلینوکلر، ورمیکولیت، پالیگورسکیت، دیکیت، کلسیت، دولومیت (نمونه خاکستری رنگ آمده است. تعداد ۲۲ نمونه از هردو سازند برای تعیین عناصر اصلی به روش برداشت شده از سازندهای رازک و میشان در شکل ۲ آمده است. تعداد ۲۲ نمونه از هردو سازند برای تعیین عناصر اصلی به روش سرداشت شده از سازندهای رازک و میشان در شکل ۲ آمده است. تعداد ۲۲ نمونه از هردو سازند برای تعیین عناصر اصلی به روش برداشت شده از سازندهای رازک و میشان در شکل ۲ آمده است. تعداد ۲۲ نمونه از هردو سازند برای تعیین عناصر اصلی به روش سرداشت شده از سازندهای رازک و میشان در شکل ۲ آمده است. تعداد ۲۱ نمونه از هردو سازند برای تعیین عناصر اصلی به روش کوارتز است. همیستگی مثبت بین دولومی به روش مخروطی به ۷نمونه (۵ نمونه از در رابطه با میزان بالای کوارتز است. همیستگی مثبت بین در میکاری (شکل ۳) و نیز بین مقدار ایلیت و ۲۵ (شکل ۴) و میزان نسبتاً بالای (کم روزی (۱۹۷۰) بدلیل حضور کانی ایلیت است [۷]. جدول ۱ – ترکیب کانیشناسی نمونههای برداشتشده از سازند رازک و میشان (٪). (KR₁₁ ،KR₄،KR₂₋₂) نمونههای قرمز رازک. (KR₁₉ ،KR₅) نمونههای سبز رازک. (KR₁₀،KR₆) نمونههای خاکستری رازک. (Mn₅،Mn₂،M₂)



نمونههای خاکستری میشان.

شکل ۲- تعدادی از نمودارهای پراش پر تو ایکس (XRD) نمونههای سازندهای رازک و میشان. این نمونهها تیمار نشدهاند. (a) KR₂₋₂ نمونههای قرمز، (b) KR₅ (b) سبز، (c) خاکستری رازک، (hn₂ (d) نمونه خاکستری میشان.

جدول ۲- ترکیب ژئوشیمی نمونههای سازند رازک و میشان. KR₁₁،KR₄ مخلوطی از نمونههای قرمز رازک KR₂₋₂ . Mn_z .KR₁₉ ،KR₅ مخلوطی از نمونههای خاکستری رازک KR₁₄ ،KR₆ مخلوطی از نمونههای سبز رازک KR₁, KR₁₉ ،KR

نمونه	KR ₁₀	KR ₁₆	KR _{z-1}	KR _{z-2}	KR _{z-3}	Mnz	Mn ₅
عناصر	خاکستری- آبی	خاكسترى	قرمز	خاكسترى	سبز	خاكسترى	خاكسترى
TiO ₂	•/۴٩	٠/١٩	۰ /۵ ۱	۰/۳۸	•/44	۰/۳۹	۰/۳۷
Al ₂ O ₃	17/1	٣/١٢	۱ ۱ / ۲ ۹	٨/٢٨	٩/٢۶	۷/۱۲	۶/۹۸
Fe ₂ O ₃	۳/۸۱	۱/۴۹	۴/۷	۲/۷۴	۳/۵۴	۳/۵۵	٣/٣٢
CaO	14/84	78/88	۱۳/۸۵	۲۵/۳	۱۵/۸۱	22/80	۲۱/۷۵
MgO	۲/۸۵	۱۳/۶۷	۳/۶۶	٣/١٩	۵/۲۵	٣/٠٣	۶/۰۷
Na ₂ O	• /XY	۰/۲۵	۰/۵۹	٠/۴٧	۰/۵۴	۰/۲	۰/۲۸
K ₂ O	١/٨٩	• 99	۲/۰۸	۱/۵۸	۱/۶۸	۱/۲۵	1/77
MnO	• / • Y	•/•٧	•/•٨	•/•٨	•/•A	۰/۰۹	• • ۶
P ₂ O ₅	•/\\	• / • ٣	•/17	۰/۰۹	٠/٠٩	۰/۰۹	•/\)
S	• / •)	۳۳/ ۰	•/•)	• • 9	•/•A	۰/۰۵	۰/۰۵
SiO ₂	34/18	۱۲/۲۸	۳۷/۰۶	78/18	۳۱/۰۹	747	۲۶/۱۳
LOI	۱۷/۷۶	۳۷/۷۴	18/49	26/26	22/26	۲۹/۰۵	۲۷/۳۵
K ₂ O/Na ₂ O	۲/۱۷	۲/۶۴	۳/۵۳	۳/۳۶	٣/١	۶/۲۵	۴/۳۶
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	۳/۲۸	٣/٩۴	٣/٢٨	۳/۱۶	۳/۳۶	٣/٣٩	٣/٧۴

مخلوطی از نمونههای خاکستری میشان Mn₂، Mn₂.





۳-۲- خواص فیزیکی نمونهها

۳–۲–۱– پلاستیسیته

برای تعیین پلاستیسیته از روش آتربرگ استفاده شد (۵ نمونه از سازند رازک و ۲ نمونه از سازند میشان) (جدول۳). نمودار کارپذیری رسها در شکل۵ و موقعیت رسهای هر دو سازند بر روی دیاگرام هولتز و کواکس نشانداده شدهاست (شکل۶). پلاستیسیته نمونهها نسبتاً پائینبوده و بین ۸ تا ۱۶ است. پائینبودن پلاستیسیته نمونهها میتواند بهعلت وجود کانیهایی مانند ایلیت– موسکویت و کلریت، حضور کانیهای کربناته (مانند دولومیت، کلسیت و آنکریت)[۸] و اندازه ذرات نمونهها (ماسه) باشد.

۲-۲-۲ ظرفیت تبادل کاتیونی

نتایج ظرفیت تبادل کاتیونی نمونههای هر دو سازند پائین بوده و بین ۱۴–۷ است (جدول۳). هرچه میزان پلاستیـسیته نمونـهها بالاتر باشد نشان میدهد که آنها حاوی کانیهای با ظرفیت تبادل کاتیونی بالایی مانند ورمیکولیت و مونـتموریلونیـت هـستند [۵]. در حالیکه در نمونهها بیشترین کانیها شامل ایلیت و کلریت که پلاستیسیته آنها بترتیب ۱۰–۵، ۴۰–۱۵ می باشد.

۳-۲-۳ جذب آب

نتایج جذب آب نمونههای پختهشده هردو سازند نشان میدهد که جذب آب بالا بوده و بین ۳۰–۱۹٪ میباشد (جدول۵). به علت وجود کربنات کلسیم در مواد خام این کانی بعد از پخت باعث ایجاد تخلخل در بدنه نمونهها می شود[۶].

PH -۴-۲-۳ و EC

با توجه به نتایج (جدول۳)، pH نمونهها بین ۹/۴–۷۷ و EC نمونهها بالا بوده و بین ۲۰۴–۵۸ می باشد. مقدار pH هر محیط در تهنشین شدن ترکیباتی چون آهک، سیلیس و رس اهمیت دارد. وجود سولفاتها و املاح محلول در خاکها زیان آور بوده و سبب کاهش جذب آب بدنه، شورهزنی و سخت شدن پوسته خارجی تولیدات سرامیکی پس از خشک شدن و یا بعد از پخت می شود [۹].

411	LL	PL	PI		Ea	CEC
تموته	حد روانی	حد خمیری	شاخص خمیری	рн	EC	CEC
KR ₁₀	32/12	۲٩/٣	٨/٨	V/VA	477	۱۰/۸۷
KR ₁₆	344	71/1	۱٣/٢	٨/•۵	-	٧/٢٣
KR _{z-1}	۳۸/۷	78/7	۱۲/۵	٨/•٨	۵۰	14/18
KR _{z-2}	۲۷/۵	۱۷/۸	٩/٧	٧/٨٩	٧.۴	٨/١۵
KR _{z-3}	٣٢	18/3	۱۵/۲	۷/۸۶	749	۱۰/۸۷
Mn ₅	49/2	۳۸/۷	۱ • /۵	۸/۳۷	۵۸	۱۳/۵۹
Mnz	۲١/٧	۲/۶	۱۳/۱	٧/٩٠	۶۵	14/18

جدول ۳- حدود آ تربرگ (٪) CEC،EC، pH، نمونههای دو سازند رازک و میشان







شکل ۵– نمودارکارپذیری رسها. موقعیت نمونههای سازند رازک و میشان در نگاره (Cassagrande,1948) [۱۲]

۳-۲-۵- اندازه ذرات

برای اندازه گیری توزیع اندازه دانه ها به روش هیدرومتری براساس استانداردهای AASHTO-T88-70 و AASHTO D422-63 و ASTM D422-63 و کمترین انجام شد. با توجه به نتایج نمونه های هر دو سازند بیشترین میزان درصد ماسه (ذرات در اندازه ماسه) متعلق به KR₁₀ و کمترین متعلق به نمونه Mn₅ میباشد که نتایج در جدول۴ آورده شده است.

منعمن تعليمخشه	اندازه قطر ذرات(%)				
	نمونه	Sand(Fr.>63µm)	Silt(Fr.4-63µm)	Clay(Fr.<4µm)	
مارن قرمز	KR ₂₁	۲۱/۴	٣٠/۶	۴۸	
مارن سبز	KR ₂₂	79/4	48/8	۲۴	
مارن خاکستری	KR ₁₂	۵٩/۲	۲۳/۸	١٧	
مارن خاکستری	Mn ₅	٩/٨	۷۰/۸	19/4	

جدول ۴- نتایج تعیین اندازه ذرات نمونههای سازند رازک و میشان

۳–۳– خواص مکانیکی نمونههای پخت شده از دو سازند رازک و میشان ۳–۳–۱– کانیشناسی نمونههای پخت شده

کلریتها در دمای ^C ۶۵۰–۵۰۰ و ایلیتها در دمای ^C ۸۰۰ شروع به تجزیه می کنند[۱۰]. با افزایش دما کلسیتها شروع به تجزیه و در دمای ^C ۲۰۰۷، به CaO تبدیل و CO₂ در طی پخت از بدنه خارج شده که تخلخل ثانویه در طی پخت را بهمراه دارد. در دمای ^C ۲۰۰۷، CaO آزاد با فاز آمورف (سیلیس و آلومینیم آزاد شده از تجزیه ایلیتها) (که فراوان ترین کانی رسی در نمونهها میباشد) واکنش میدهد (کاهشدهنده دمای پخت)، در نتیجه براساس واکنش زیر ژلانیت تشکیل میشود[۱۰]:

 $3SiO_2.Al_2O_3$ (amorphous mixture)+6CaO \rightarrow $3Ca_2Al_2SiO_7$ (gehlenite)

فراوانترین فاز بعدی در رسهای حاوی CaO بالا ولاستونیت میباشد. در رسهای غنی از کلسیت، ولاستونیت و ژلانیت در دمای Orop-۰۰۰ هستهزایی میشود، که در دماهای بالاتر (O° ۲۰۰۰<) از اهمیت بیشتری برخوردار میباشند. ژلانیت و ولاستونیت معمولاً بهصورت ترکیبات حدواسط حضور دارنـد[۱۰] که در حضور SiO ناپایـدار بـوده و با آن واکـنش میدهنـد و آنورتیت (CaAl₂Si₂O₈) تشکیل میشود. عدم حضور کانیهای ولاستونیت و آنورتیت میتواند بهعلت پائین بودن SiO در نمونهها باشد[۱۰]. دوب رسهای غنی از کربناتها نسبت به رسهای فقیر از کربناتها در دماهای پائینتر (تقریباً ۲۰۰۰) شروع میشود. ۱۰۰]، چون دوب رسهای غنی از کربناتها نسبت به رسهای فقیر از کربناتها در دماهای پائینتر (تقریباً ۲۰۰۰) شروع میشود[۱۰]، چون مر Ca, Mg می دوب رسهای غنی از کربناتها نسبت به رسهای فقیر از کربناتها در دماهای پائینتر (تقریباً ۲۰۰۰) شروع میشود[۱۰]، چون مر Ca, Mg می دوب رسهای غنی از کربناتها نسبت به رسهای فقیر از کربناتها در دماهای پائینتر (تقریباً ۲۰۰۰) شروع میشود[۱۰]، چون مر Ca, Mg می دوب رسهای غنی از کربناتها نسبت به رسهای فقیر از کربناتها در دماهای پائینتر (تقریباً ۲۰۰۰) شروع میشود[۱۰]، چون مر CaO-CaO-SiO₂ می دوب معلی می دوب معلی می کند[۱۰] بههمین علت این رسها بعنوان کاهش دهنده انرژی مناسب میباشد. در سیستم می دوب دار داریم مولیت به عنوان فرآورده نهایی تجزیه کانیهای رسی باشد که در این نمونـهها مطـابق جـدول۶ و می کام مشاهده نشده است[۱۰]. در حضور CaO بالا احتمال تشکیل مولایت کم میشود (شکل۷). کانیهای پریکلاز و آکرمانیت (Ca2]MgSi₂O₇]) محصول تجزیه دولومیت و دیگر کانیهای عنی از Mg ماننـد کلینـوکلر (Mg,Fe,Mn)CO) و آنکریت (Ca2]MgSi₂O₁₀(OH) می می شود. با افزایش درجه حرارت درصد ژلانیت کاهش مییابد و در در دمای ۲۰۵۰ دا واژی دا وژی ت (Ca3)(Si,Al)(Si,Al)(Si,Al)(Co)) میباشد. با افزایش در دا ثر واکنش ژلانیت با کوارتز کانی پلاژیوکلاز تشکیل میشود.



شکل ۷– نمونههای سازند رازک و میشان در سیستم Al₂O₃-CaO-SiO₂[۸]

۳-۳-۲- انقباض خطی خشک و پخت

میزان انقباض بهنوع رس، پراکندگی ذرات آن و رطوبت توده شکل پذیر بستگی دارد. جسم در حین خشک شدن و از دست دادن رطوبت تحت انقباض خشک (رطوبتی) قرار می گیرد هرچه رطوبت بدنه کمتر باشد انقباض رطوبتی آن در مرحل ه خـشک شـدن کمتر می باشد. ذرات ریز و صفحه ای رس ها موجب افزایش انقباض خشک در نمونه ها می شود زیرا مواد با پلاستیسیته بالا دارای جذب بالایی بوده و انقباض خشک آنها نیز زیاد است. البته انقباض زیاد باعث می شود که قطعات ساخته شـده از ابعاد دقیقی برخوردار نباشد [۵]. نتایج انقباض خشک و پخت نمونه ها در جدول ۵ آمده است که انقباض نمونه ها بدلیل پائین بودن کانی های رسی و وجود کانی های کربناته (کلسیت) پائین است.

۳-۳-۳ تعیین درصد رطوبت نمونهها

تعیین میزان درصد رطوبت مواد خام جهت مشخص نمودن وزن دقیق مواد در زمان مصرف و موادی که بصورت اولیـه مـصرف میشود و همچنین برای کنترل رطوبت مواد در هنگام پرسکاری کاشی بایستی دقیقاً مورد بررسی قرار گیرند. نتایج میزان درصد رطوبت مواد خام نمونهها در جدول ۵ آمده است که این میزان بین ۵/۵–۵ میباشد.

انقباض پخت	انقباض خشک	مقاومت خمشى پخت	مقاومت خمشي خشك	جذب آب	رطوبت مواد خام	نمونه
(%)	(%)	(N/mm^2)	(N/mm^2)	(%)	(%)	
-•/YY	۰/۲۵	۱ • ۴/۷ ۱	18/98	۱۹/۳	۵/۳۸	KR ₁₇
-•/ \%	٠/٠٩	41/44	10/27	۲۳/۹	۵/۰۴	KR ₅
-1/٣	•/• A	۳۲/۸۷	11/84	77/V	۵/۰۵	KR ₁₀
-•/ λ	•/\X	V9/TV	22/22	۲۹/۵	۵/۴۲	Mn ₅

جدول ۵- جذب آب، مقاومت خشک و پخت، انقباض خشک و پخت نمونههای پخته شده از مارن رازک و میشان

۳-۳-۴- مقاومت خمشی خشک و پخت

مقاومت خمشی در حالت خام (خشک) بستگی بهنوع و درصد کانی های رسی و اندازه ذرات آنها دارد و در حالت پخت به دما و زمان پخت و به حضور ناخالصی هایی مثل اکسیدآهن، کربنات کلسیم و غیره بستگی دارد[۵]. در نمونه های مطالعه شده بالاترین مقاومت خشک بترتیب متعلق به Mn₅ و Mn₅ و NR₁₇ ب مقاومت پخت بترتیب متعلق به KR₁₇ و KR₁₇ میباشد (جدول۵). هرچه درصد رس بدنه بیشتر و اندازه دانهها ریزتر باشد، مقاومت خشک بدنه افزایش مییابد زیرا هنگام خشک شدن ذرات در سطح زیادی با هم در تماس بوده پس هرچه اندازه دانهها کوچکتر باشد، مقدار سطح تماس کلی بیشتر خواهد بود و بنابراین جسم مقاومتر می شود. رسهایی که حاوی آهک میباشند با ایجاد سیلیکاتهای کلسیمدار فازهای پایداری را ایجاد میکنند. حضور فازهای بلوری در بدنه سرامیکی میتواند مقاومتپخت بالایی را تولید میکنند. میزان کربنات نمونهها بالا بوده (جدول۱) که در دمای C۰۰۲–۷۰۰ شروع به تجزیه کرده و CO2 آزاد می شود و باعث ایجاد تخلخل و ترک در طی پخت شده و کاهش مقاومت پخت می شود. در جدول۴ مشاهده می شود که در نمونه میشان میزان درصد ذرات ماسهای پائین بوده ولی میزان درصد رس آن نسبت به نمونه قرمز رازک

Sample code	Major phases	Minor phases
KR ₅	Gehlenite,Quartz,Akermanite,Bredigite	Pericalse
KR ₁₀	Quartz	Gehlenite,Albite
KR ₁₇	Quartz, Albite, Gehlenite	Augite,Pericalse
Mn ₅	Quartz, Albite, Gehlenite	Augite,Pericalse
1270.1 Mn ₅ 0 KR ₁₇ 1670.4 KR ₁₇ 1971.9 KR ₁₀ 0 531.4 KR ₅	$\begin{array}{c} Q \\ Q $	Q.Quartz G.Gehlenite B.Bredigite Q Ab.Albite B.Bredigite Q Ab Q Ab Q Ab Q Ab Q Ab Q Ab Q Ab Q A
4.00	10.22 18.52 26.81 35.11 43.41	51.70 60.00

بیسکویتهای تهیهشده	كانىشناسى	_ ترکیب	جدول ۶
--------------------	-----------	---------	--------

شکل ۸- نمودارهای کیفی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونههای پختهشده هر دو سازند. KR₅ نمونهسبز. KR₁₀ نمونه خاکستری. KR₁₇ نمونه قرمز) رازک. Mn₅ نمونه خاکستری میشان

۳-۳-۵- رنگ

در تولید یک محصول سرامیکی رنگ بعد از پخت یکی از فاکتورهای مهم میباشد. رنگ بعد از پخت یک رس بط ور عمده بستگی به میزان حضور اکسیدهای آهن، درجه اکسیداسیون آهن، مقدار فاز شیشه و وضعیت اتمسفر کوره (اتمسفر اکسیدی یا کاهیده)، دمای پخت و مواد موجود در رس (چونAl2O3، CaO) دارد. اگر دمای پخت افزایش یابد رنگ بدنه تیرهتر

می شود. حضور اکسیدهای کلسیم و منیزیم همراه با رس ها سبب روشن شدن رنگ بدنه و مواد آلی با نگهداشتن اکسید آهن به فرم FeO سبب تیره شدن رنگ بدنه می شوند[۵]. رنگ بعد از پخت نمونه KR₁₇ قرمز (که نشان دهنده حضور آهن و تیتانیوم) و رنگ بعد از پخت Mn₅ زرد (به علت کم بودن میزان آهن در مواد اولیه) می با شد (شکل۹) در حالیک نمونه های KR₅ ،KR₁₀ رنگ قهوه ای روشن (کرم) می با شند.



شکل ۹- رنگ بعد از پخت. ((KR₁₇(a) قرمز، (KR₅(b سبز، (R₁₀(c) خاکستری) رازک، (Mn₅(d خاکستری میشان.

۴- نتیجهگیری

باتوجه به نتایج مشخص گردید که کوارتز و کربنات کلسیم و در بعضی نمونه ها دولومیت و کانی های ایلیت و کلین وکلر (کلریت منیزیم دار) از عمده ترین فازها در تمام نمونه ها است. از نظر دانه بندی نمونه ها در محدوده سیلتی – ماسه ای (به غیر از مارن قرمز) قرار دارند. توزیع اندازه ذرات در تولید محصولات سرامیکی بسیار اهمیت دارد. برای کاهش اندازه ذرات و بالابردن کیفیت باید از روش های جدایش مکانیکی مانند خرد کردن و الک کردن، اندازه ذرات را کاهش داد. پلاستیسیته پائین نمونه ها می و وجود کانی هایی مانند ایلیت – موسکویت و کلریت، حضور کانی های کربناته و اندازه ذرات تشکیل دهنده نمونه ها می باشد که به علت چسبندگی ضعیفی که در هنگام خشک کردن در نمونه ها ایجاد می شود باعث ایجاد شکاف و ترک در بدنه ها می سرود. میزان بالای LOL نمونه ها شاهد دیگری بر وجود میزان بالای کربنات در نمونه ها می باشند. حضور کربنات ها در نمونه ها در هنگام پخت باعث ایجاد تخلخل ثانویه شده که سبب کاهش مقاومت خمشی و افزایش جذب آب در نمونه ها می شود. همچنین هر چه اندازه ذرات درشتتر باشد سبب کاهش مقاومت خمشی و افزایش جذب آب در نمونه ها می شود. کلسیت باعث از بین بردن حالت انقباض در بدنه سرامیکی است. مقاومت خمشی و انقباض پخت و افزایش جذب آب می شود. در انه این می باعث ایمان در ماند مان سبب کاهش مقاومت خمشی و انقباض پخت و افزایش جذب آب می شود. می و از انهاض پخت باعث ایز در ات درشت راشد سبب کاهش مقاومت خمشی و انقباض پخت و افزایش جذب آب می شود. می و از انه باعث از بین بردن حالت انقباض در بدنه سرامیکی است. مقاومت مکشی و انقباض پخت و افزایش جذب آب می شود. در ان انقباض پخت به علت شیشهای شدن است که سبب تقویت مقاومت می شود. مارن ها به علت اینکه دارای کلسیم هستنگی دارند مراور وسیعی در ساخت ارتن ورهای (Earthenware) آهکی و آجرها به کار می روند، زیرا کلسیم موجود در مارن نه تنها ایج ای در ای می ای می می می می در مان نه تنها ایج ا مراور می می کند باکه به عنوان یک گداز آور، امتیازی برای مارنها محسوب می شود. نمونه های این دو سازند به علت کرباته بودن مراحمت نمی کند باکه به عنوان یک گداز آور، امتیازی ماری می مود. نمونه های این دو سازند به علت کربات بودی مراحم ای می می می می ماند اندازه ذرات و میزان بولی عی می می مار تیمارشده و در نهایت بر روی آن بررسی دقیقتر و بیشتری انجام شود. از میان نمونههای آزمایش شده نمونه مارن میشان و مارن قرمز رازک مناسبتر میباشد که بدلیل مقاومت پخت بالاتر میباشد.

مراجع

- . زمین شناسی ایران، دکتر علی آقانباتی، ۱۳۸۳، انتشارات سازمان زمین شناسی کشور.
- ۲. سمیه مرادی؛ "بهینهسازی ترکیب خاک آجر در محدوده شهر شیراز"، پایاننامه کارشناسیارشد، دانشگاه شیراز، ۱۳۸۴.
- ۳. نقشه زمین شناسی ۱:۱۰۰۰۰۰ کوار، عندلیبی، یوسفی، ۱۳۸۳، سازمان زمین شناسی و اکتشافات معدنی ایران برگ شماره ۶۵۴۸
 - ۴. آزمایشگاه مکانیکخاک، دکتر اسماعیل افلاکی، ۱۳۸۶، انتشارات علم وصنعت ۱۱۰.
 - مواد اولیه سرامیک، دبلیو. ا. ورال،. مترجم رضا پورعزت، تهران، ۱۳۸۴، مؤسسه فرهنگی نشر حاذق.
- 6. S. Mahmoudi, E. Srasra and F. Zargouni, "The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: Optimization of ceramic properties", Applied clay science, 42: 125-129(2007).
- A. C. S Alcantara, M. S. S Beltrao, H. A. Oliveira, I. F. Gimenez and L. S. Barreto. "Characterization of ceramic tiles prepared from two clays from Sergipe-Brazil", Applied clay Science, 39: 160-165 (2007).
- 8. Majed M Abu-Zreig, Nabil. M Al-Akhras and Mousa. F Attom, "Infuence of heat treatment on the behavior of clayey soils", Applied clay science, 20: 129-135(2001).
- ۹. مهناز ظریفنیا؛ "زمین شناسی و کانی شناسی کانسارهای علنقیه و قازانداغی در منطقه تاکستان و کاربرد آن در صنعت سرامیک"، پایان نامه کار شناسی ارشد، دانشگاه شیراز، ۱۳۸۷.
- M. J Trindade, M. J Dias, J Coroado and F Rocha,"Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve,Portugal", Applied clay science.42: 345-355(2009).
- Tarzaghi and Hogentogler, "Intro to Geothecnical Engineering Spring 2010:AASHTO Soil Classification, 1928.



بررسی اثر نوع ماده احیاء کننده کربنی بر احیاء جزئی هگزافریت باریم و تولید نانوکامپوزیتهای مغناطیسی

محمد جعفر مولایی، ابوالقاسم عطایی، شهرام رایگان

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکدههای فنی، دانشگاه تهران

mjmolaee@ut.ac.ir

چکیده: در این تحقیق هگزافریت باریم به همراه گرافیت و یا کربن سیاه در محیط آسیاکاری مکانیکی تحت احیاء جزئی قرار گرفته و نانوکامپوزیتهای ۵۹۹ها(۲۹۵۵ها تولید شد. نانوکامپوزیتهای حاصل، در دماهای ۲۵۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و VSM XRD در هوا تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. محصولات به دست آمده در هر مرحله توسط روشهای ۷۳۵۰ XRL و FESEM مورد مشخصهیایی قرار گرفتند. در اثر آسیاکاری مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، پیکهای ۴۹۵۹ بعد از براش اشعه ایکس ظاهر شدند. ظهور پیکهای این فاز در مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، پیکهای ۴۹۵۹ بعد از پراش اشعه ایکس ظاهر شدند. ظهور پیکهای این فاز در مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، پیکهای ۲۵۹۹ بعد از اسیاکاری در نسبت مولی ۲۰۱۹ – ۲۰۰۵ و بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری در نسبت مولی ۱/۱ – ۲۰۰ در الگوهای پراش اشعه ایکس ظاهر شدند. ظهور پیکهای این فاز در مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت اسیاکاری در نسبتهای مولی ۱/۱ و ۲۰۹–۲۰۰ کر خان دار مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت امیاکاری در نسبتهای مولی ۱/۱ و ۲۰ه–۲۰۰ کر خان دار مع فعالیت بیشتر کربن سیاه نسبت به گرافیت در عملیات احیاء نسبت داده شد. تصاویر FESEM نشان داد که نمونههای ۲۰ ساعت آسیاکاری شده این مخلوطها از آگلومرههایی با اندازه متوسط ذرات ۲۰۰۸ تشکیل شده است. عملیات حرارتی مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی منجر به افزایش اندازه متوسط ذرات ۲۰۰۸ تشکیل شده است. عملیات حرارتی مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی منجر به افزایش نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع به دلیل خروج ماده کربنی و کاهش کرنشهای پسماند شد. مغناطش اشباع برای نمونه این مقدار برای مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه ۵۵/۳ وسیات حرارتی در دمای ۲۰۰۰ و در این مقدار فاز منود در کامپوزیت باریم و گرانی هایت حرارتی، خواص معنایت مغاوت در مغناطش اشباع برای نمونه این مقدار برای مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه ۵۵/۳ وسیات حرارتی در دمای ۲۰۰۰ و در مناطش اشباع برای نمونه مگنتیت موجود در کامپوزیت نسبت داده شد.

۱– مقدمه

هگزافریتها یا فریتهای نوع M به عنوان یک ماده مغناطیسی سخت بخش عمدهای از تولید مواد مغناطیسی سخت در دنیا را به خود اختصاص دادهاند [۱ و ۲]. در سیستمهای ذخیره اطلاعات بر پایه ذرات فلزی مغناطیسی، نیروی پسماندزدا از ناهمسانگردی شکلی (شکل سوزنی ذرات) ناشی میشود که با کوچکتر شدن ذرات از دست میرود. استفاده از ذرات با ناهمسانگردی شکلی (شکل سوزنی ذرات) ناشی میشود که با کوچکتر شدن ذرات از دست میرود. استفاده از ذرات با ناهمسانگردی شکلی (شکل سوزنی ذرات) ناشی میشود که با کوچکتر شدن ذرات از دست میرود. استفاده از ذرات با ناهمسانگردی شکلی (شکل سوزنی ذرات) ناشی میشود که با کوچکتر شدن ذرات از دست میرود. استفاده از ذرات با ناهمسانگردی بلوری، میتواند سد سوئیچ شدن بالاتری را نسبت به ناهمسانگردی شکلی ایجاد کند [۳]. برای کم کردن نیروی پسماندزدای این ذرات جهت استفاده در محیطهای ذخیره اطلاعات با قابلیت ثبت و حذف مکرر اطلاعات، روشهایی همانند جایگزینی آهن با Co-Ni-Zn و Co-Ni-Zn و چنوبی استا می به طور چشمگیری کاهش مییابد [۴].

یکی از روشهای ایجاد تغییر و اصلاح خواص مغناطیسی فریتهای نوع M جهت کاربردهای مختلف، استفاده از روش عملیات حرارتی گازی است. عملیات احیاء گازی اندازه ذرات هگزافریت را کاهش میدهد و همچنین باعث تشکیل و رشد نانوذرات معروی صلح ذرات هگزافریت میشود [۹–۵]. مشکل روشهای عملیات حرارتی گازی، استفاده از زمان طولانی عملیات حرارتی است. همچنین بعضی موارد نظیر عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژن یا منوکسید کربن، به دلیل خطرات کارکردن در حرارتی است. همچنین بعضی موارد نظیر عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژن یا منوکسید کربن، به دلیل خطرات کارکردن در این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی، استفاده از زمان طولانی عملیات مرارتی است. همچنین بعضی موارد نظیر عملیات حرارتی در اتمسفر هیدروژن یا منوکسید کربن، به دلیل خطرات کارکردن در این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم و این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم و این اتمسفرها، نیازمند کنترل شدید شرایط ایمنی است. همچنین در روشهای عملیات حرارتی گازی هگزافریت باریم و استرانسیم، نیروی پسماندزدای محصول بسیار کم است [۹–۵]. هدف از انجام این تحقیق احیاء جزئی هگزافریت باریم در محیط آسیاکاری توسط کربن و عملیات حرارتی بعدی و در نتیجه تشکیل کامپوزیتهایی مغناطیسی با ترکیبی بهینه از خواص مناطیسی هگزافریت باریم به عنوان ماده مغناطیسی سخت و مگنتیت به عنوان ماده مغناطیسی از در کنار همدیگر است. با آسیاکاری توبه به اینکه در فرآیندهای احیاء با مواد کربنی، مواد مختلف قدرت احیاء کنندگی متفاوتی دارند، در این تحقیق اثر نوع ماده کربنی احیاء کنون (گرافیت و کربن سیاه) در مرحله آسیاکاری و نیز در مرحله عملیات حرارتی بر میزان پیشرفت فرآینده احیاء کننده (گرافیت فرآیند احیاء کربنی احیاء کننده (گرافیت و کربن سیاه) در مرحله آسیاکاری و نیز در مرحله عملیات حرارتی بر میزان پیشرفت فرآیند احیاء کربنی احیاء کربنی می قرار میگیرد.

۲- روش آزمایش

در این تحقیق، هگزافریت باریم با عامل احیاء کننده (گرافیت و کربن سیاه) در نسبتهای مولی مختلف مخلوط شدند. مشخصات مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آمده است.

نوع ماده اوليه	کمپانی سازندہ	خلوص	اندازه ذره (µm)
هگزافریت باریم	Sigma-Aldrich		<u> </u>
گرافيت	Sigma-Aldrich	:/.99<	≤ ٢ •
كربن سياه	Sigma-Aldrich	:/.٩٩<	\leq 40

جدول ۱ – مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق

به منظور بررسی اثر نسبت استوکیومتری هگزافریت باریم به عامل احیاء کننده بر فازهای تشکیل شده، آزمایشها در دو نسبت استوکیومتری مختلف کربن به هگزافریت باریم انجام شد. به طور کلی واکنش احیاء اکسیدهای آهن توسط کربن به شرح زیر است [۱۰، ۱۰]:

$$Fe_{x}O_{y}(s)+C(s) \to Fe_{x}O_{y-1}(s)+CO(g)$$
(1)

بنابراین برای احیای کامل ۶ مول Fe₂O₃ در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم، BaO.6(Fe₂O₃)، به ۱۸ مول کربن نیاز خواهد بود. دو نسبت مولی کربن به هگزافریت باریم به شرح زیر، در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت: الف) نسبت کربن به Fe₂O₃ در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم ۱۰ درصد بیشتر از استوکیومتری (نسبت ۱۹/۸)؛ نسبت کربن به اکسیژن موجود در (Fe₂O₃) در این ترکیب برابر ۱/۱=C:C بود. ب) نسبت کربن به Fe₂O₃ در ترکیب شیمیایی هگزافریت باریم ۱۰ درصد کمتر از استوکیومتری (نسبت ۲/۱۶)؛ نسبت کربن بـه اکسیژن موجود در (6(Fe₂O₃) در این ترکیب برابر ۹/۰=C:O بود.

آسیاکاری در اتمسفر هوا و به مدت زمانهای ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۴۰ ساعت توسط یک آسیای سیارهای پر انرژی با محفظه و گلولهها از جنس فولاد سخت کاری شده صورت گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر و سرعت چرخش آسیا در همه آزمایشها ثابت و به ترتیب برابر ۳۵ و ۳۰۰ دور بر دقیقه بود. به منظور تعیین مقدار آلودگی ناشی از محیط آسیاکاری، وزن ظرف و گلولهها قبل و بعد از هر آزمایش اندازه گیری شد.

عملیات حرارتی پودرهای آسیاشده توسط یک کوره الکتریکی در اتمسفر هوا صورت گرفت. گرم شدن نمونهها در کوره با سرعت ۱۰°C/min بود و پس از قرارگیری نمونه به مدت یک ساعت در دمای مورد نظر (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و C° ۵۰۰)، عملیات سرد کردن به صورت کوره خاموش انجام شد.

۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مخلوط پودر هگزافریت باریم و گرافیت را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می می شود، در نسبت مولی گرافیت به هگزافریت باریم ۱۶/۲ (۲۰۹–۲۰۵)، با افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت هیچ پیک جدیدی جز پیکهای هگزافریت باریم که در هر مرحله عریض تر می شوند، مشاهده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت همچ پیک ماعت، منجر به ظهور پیکهای هگزافریت باریم که در هر مرحله عریض تر می شوند، مشاهده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت همچ پیک ماعت، منجر به ظهور پیکهای هگزافریت باریم که در هر مرحله عریض تر می شوند، مشاهده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۲۰ ساعت، مناعت، منجر به ظهور پیکهای مولی که در هر مرحله عریض تر می شوند، مشاهده نمی شود. افزایش زمان آسیاکاری تا ۴۰ ساعت، منجر به ظهور پیکهای مولی در کنار پیکهای هگزافریت باریم می شود. به نظر می رسد بخشی از 20ی بودی تر کیب شیمیایی هگزافریت باریم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شیمیایی هگزافریت باریم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شیمیایی هگزافریت باریم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شیمیایی همرافری تسایم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به همراه هگزافریت باریم باقیمانده کامپوزیت شیمیایی همرافریت باریم، به اکسید پایین تر خود احیاء شده و به موراه همرافریت باریم احیا، در الگوهای پراش شیمیایی مشاهده نشد که این پدیده به دلیل میزان بسیار کم این ترکیبات و یا آمورف شدن ساختار آنهاست. در نسبت مولی ایمرا و ایکس مشاهده نشد که این پدیده به دلیل میزان بسیار کم این ترکیبات و یا آمورف شدن ساختار آنهاست. در نسبت مولی ایمرا و ایکس مشاهده نشد که این پدیده به دلیل میزان بسیار کم این ترکیبات و یا آمورف شدن ساختار آنهای در نرد مخلوط به مرحل و می ایمران کربن در مخلوط به ایمرا و ایکس می میزان کربن در می درمان ۲۰ ساعت آسیاکاری درخ میدهد. بالاتر رفتن میزان کربن در مخلوط به

¹ High resolution-high sensitive

² Williamson-Hall

³ Vibrating Sample Magnetometer

معنی احتمال بیشتر همجواری کربن و هگزافریت باریم است که پیشرفت بیشتر واکنش احیاء را به دنبال دارد. بنابراین واکنش احیاء در نسبت مولی ۱/۱=C:O در مقایسه با نسبت مولی C:O=۰/۹ پیشرفت بهتری داشته است. میزان آلودگی ناشی از گلولهها و ظرف آسیاکاری کمتر از ۳ درصد وزنی بوده است.

شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مخلوط پودر هگزافریت باریم و کربن سیاه را نشان میدهد. همانطور که دیده می شکل ۲ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مخلوط پودر هگزافریت باریم و کربن سیاه را نشان میدهد. همانطور که دیده می شود چنانچه به جای ماده احیاء کننده گرافیت از کربن سیاه استفاده شود، واکنش احیاء باز هم تا مرحله Fe₃O₄ و در نسبت مولی ۱/۱ – C:O تا C:O تا Se_{1-x}O تو در نسبت آسیاکاری شدهاند، تشکیل فاز مگنتیت در زمانهای کوتاه را به نظر می سد در مقایسه با نمونههای مشابه که به همراه گرافیت آسیاکاری شدهاند، تشکیل فاز مگنتیت در زمانهای کوتاه را داد که در اساعت) اتفاق می افتد. بنابراین می توان این احتمال را داد که در این فرآیند کربن سیاه از گرافیت آسیاکاری این فرآیند کربن سیاه از گرافیت فعال تر عمل کرده است.



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری هگزافریت باریم و گرافیت آسیا شده با نسبتهای مولی مختلف در اتمسفر هوا در زمانهای مختلف آسیاکاری؛ الف) ۰/۹-C:O و ب) C:O=۱/۱.

گزارش شده است که کربن سیاه نسبت به سطح گرافیتی ساده خاصیت احیاء کنندگی قوی تری برای (Cr(VI، (VI)، و Fe(III) دارد. این امر از عملیات حرارتی کربن سیاه در دمای بالا حاصل می شود [۱۳]. همچنین در مقایسه خاصیت احیاءکنندگی گرافیت و کربن سیاه، مشخص شد که در احیای کربوترمال اکسید زیرکونیم به همراه بور در خلاء، هنگامی که از
کربن سیاه با اندازه ریز در مواد آغاز کننده استفاده شد دمای انجام واکنش کاهش یافته و ذرات ZrB₂ ریزتری به دست می آید [۱۴]. همچنین در بررسی اثر نوع ماده کربنی در فرآیند کربوترمال برای تولید ZnO مشخص شده است قدرت احیاءکنندگی برای ماده کربنی با نسبت سطح به وزن بالاتر (کربن سیاه)، بیشتر است [۱۵].



شکل ۲– الگوهای پراش پر تو ایکس مخلوط پودری هگزافریت باریم و کربن سیاه آسیا شده با نسبتهای مولی مختلف در اتمسفر هوا در زمانهای مختلف آسیاکاری؛ الف) ۲/۰=C:O و ب) C:O=۱/۱.

اندازه متوسط کریستالیتهای فاز هگزافریت باریم در مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت با نسبت مولی C:O=۰/۹ که به مدت ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری شده است به ترتیب برابر ۳۳ و ۲۴ nm است. این مقادیر برای نمونه مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه به ترتیب ۲۷ و ۱۹ nm است. کاهش اندازه متوسط کریستالیت نشانی از میزان فعال شدن ذرات است. میکروکرنشهای ساختاری هگزافریت باریم نیز که در حالت آنیل شده ۰/۰۸٪ است با ۲۰ و ۴۰ ساعت آسیاکاری به همراه گرافیت به ۱/۱۴٪ و ۱/۴۳٪ میرسد. این میکروکرنشهای ساختاری بر خواص مغناطیسی اثر گذار هستند.

به منظور کاهش میزان کرنشهای ساختاری، نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت و نیز مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی ۱/۱=C:O که به مدت ۲۰ ساعت آسیاکاری شده بود در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی آنیل در هوا قرار گرفتند. شکل ۳ نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مذکور را بعد از آنیل در دماهای ۰۳۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ به مدت یک ساعت نشان میدهد. همانطور که دیده می شود بعد از عملیات حرارتی تا دماهای ذکر شده، این نمونهها عمدتاً از گرفتند. شکل ۳ نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس نمونههای مذکور را بعد از آنیل در دماهای ۲۰۰ و ۴۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ به مدت یک ساعت نشان میدهد. همانطور که دیده می شود بعد از عملیات حرارتی تا دماهای ذکر شده، این نمونه ها عمدتاً از BaFe₁₂O₁₉ و ۵۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ به مدت در ماهای در دماهای دفتر شده، این مونههای ساختاری در ماهای دفتر شده، این مونه های ساختاری در مواه و ۵۰۰ و ۲۰۰ و ۲۰۰ و ۵۰۰ و ۵۰۰ در در موا

می شود که در یک دمای مشخص، شدت نسبی پیکهای مگنتیت برای نمونههایی که به همراه کربن سیاه آسیاکاری و سپس عملیات حرارتی شدهاند بیشتر از این مقادیر برای نمونه آسیاکاری و عملیات حرارتی شده به همراه گرافیت است. به عبارت دیگر پیشرفت واکنش احیاء برای مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بیشتر از هگزافریت باریم و گرافیت بوده است. این پدیده نیز ناشی از قدرت بالاتر احیاء کنندگی کربن سیاه نسبت به گرافیت هم در مرحله آسیاکاری و هم در مرحله عملیات حرارتی در این تحقیق بوده است.



شکل ۳– الگوهای پراش پر تو ایکس نمونه مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی با نسبت مولی C:O=1/1 آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای ۳۰۰، ۳۰۰ و C° ۵۰۰ در هوا؛ الف) مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت و نیز مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و نیز تصویر نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰۵ است. همانطور که از تصاویر قابل نتیجه گیری است در مورفولوژی ذرات نمونه های آسیاشده به همراه گرافیت و کربن سیاه تفاوت چندانی مشاهده نشده و در هر دو نمونه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، اندازه ذرات به شدت کاهش پیدا کرده و نمونه ها از آگلومره هایی متشکل از ذراتی با اندازه های کمتر از ۳۰ ساعت آسیاکاری، اندازه ذرات به شدت کاهش پیدا کرده و مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت آسیاشده، بعد از عملیات حرارتی افزایش یافته است و علی رغم وجود ذراتی با اندازه های کمتر از یک میکرون، برخی از آن ها تا اندازه های بزرگتر نیز فرصت رشد یافته است و علی رغم وجود ذراتی با اندازه های کمتر از یک میکرون، برخی از آن ها تا اندازه های بزرگتر نیز فرصت رشد یافته اند





شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با نشردهنده میدانی FESEM از مخلوط الف) هگزافریت باریم و گرافیت بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، ب) هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری، ج) هگزافریت باریم و گرافیت بعد ۲۰ ساعت آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای ۴۰۰°.

شکل ۵ منحنیهای هیسترسیس نمونه مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی ۱/۱=C:O آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت را قبل و بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای مختلف در هوا نـشان مـیدهـد. مقـادیر مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدای نمونههای عملیات حرارتی شده مخلوطهای ۲۰ ساعت آسیاکاری شده هگزافریت باریم و گرافیت و کربن سیاه در جدول ۲ آورده شده است. مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدای هگزافریت باریم خالص مورد اسـتفاده و گرافیت و محبن سیاه در محلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه اندا شاعت قسر محر مورد مخلوط هگزافریت باریم و و گرافیت و هم مخلوط هگزافریت باریم و کربن سـیاه، بـه دلیل ورود عیـوب کریـستالی و میکروکرنشهـ۱، کـاهش اندازه و مخاطش اشباع در مقایسه با این مقادیر برای هگزافریت باریم خالص کاهش یافته است. در حالت کلی مغناطش انباع تابع و مغناطش اشباع در مقایسه با این مقادیر برای هگزافریت باریم خالص کاهش یافته است. در حالت کلی مغناطش انباع تابع اندازه ذره، مقدار کریستالی بودن و مقدار ناخالصی است [۱۶] و با کاهش اندازه دانه، کاهش میزان کریـستالی بـودن و حضور ناخالصیها کاهش می یابد [۱۷]. همانطور که دیده میشود مغناطش اشباع برای نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت است. به نظر می رسد درصد باریم و کربن سیاه بیشتر از این مقادیر برای مخلوط آسیاکاری شده هگزافریت باریم و گرافیت است. به نظر می رسد درصد حجمی بالاتر مگنتیت که در مرحله آسیاکاری در نمونه مخلوط هگزافریت باریم و گربن سیاه تشکیل شده است، دلیل این تفاوت باشد. در اثر عملیات حرارتی آنیل، مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدا برای این نمونهها تا دمای ۲۰۰۰ افزایش یافته و پس از آن با افزایش بیشتر دما نیروی پسماندزدا کاهش یافته و مغناطش اشباع تغییر چندانی نمی کند. افزایش نیروی پسماندزدا و مغناطش اشباع با افزایش دمای عملیات حرارتی در محدوده مورد بررسی، احتمالاً به واسطه کاهش عیوب و میزان کریستالی شدن بیشتر (در مقایسه با نمونه آنیل نشده) و نیز اکسید شدن و خروج ماده کربنی باقیمانده است. همچنین آسیاکاری به مدت اولانی باعث تولید ذراتی با گوشه های تیز و شکسته می شود که در این ذرات میدان مغناطش زدا قوی است. کیتل ⁽ و گالت⁷ و عامل مثبتی در جهت میدان معکوس اعمالی بر ذره میدانهای محلی تولید می کند که کمک به مغناطیس زدایی ذره کرده و عامل مثبتی در جهت میدان معکوس اعمالی بر ذره در حین مرحله مغناطیسزدایی است. در اثر عملیات آنیل تعداد این گوشههای تیز و عیوب بزرگ (که باعث کاهش نیروی پسماندزدا میشوند) کمتر شده و در نتیجه تعداد کمتر عیوب با اندازه بزرگ و تعداد کمتر گوشههای با انحنای زیاد در ذرات، کمک به افزایش نیروی پسماندزدا می کند. به نظر می رسد سهم کاهش نیروی پسماندزدا است.

میکروکرنش ها برای نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده به همراه گرافیت از مقدار اولیه ۱۸۱۴٪ بهترتیب به ۲۸/۰٪، ۱۹/۰٪ و ۲۰ مدل ۱فزایش میزان مگنتیت و کاهش میزان هگزافریت باریم نیز باعث افزایش مغناطش اشباع شده باشد. کاهش اندک مغناطش در دمای ۲۰۰۵ نیز ممکن است به دلیل برخی از تغییرات فازی از جمله تشکیل Fe₂O₃ و O₃. Fe₁ به میزان کم، که در طرحهای پراش اشعه ایکس قابل ردیابی نیست، باشد. رشد و بزرگتر شدن ذرات با بالارفتن دما نیز میتواند دلیلی بر کاهش نیروی پسماندزدای ذرات باشد. مغناطش اشباع نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در طرحهای پسماندزدای ذرات باشد. مغناطش اشباع نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در دامهای کمتر از میماندزدای درات باشد. مغناطش اشباع نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در دماهای کمتر از میساندزدای درات باشد. مغناطش اشباع نمونههای آسیاکاری شده مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه که در دماهای کمتر از میترافریت باریم و کربن سیاه و همچنین مقدار بیشتر فاز مگنتیت تشکیل شده پس از عملیات حرارتی شده، در مقایسه با مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت باشد. کامپوزیتهای حاصل از عملیات حرارتی در این نمونهها، در مقایسه با مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت باشد. کامپوزیتهای حاصل از عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰۴ در مقایسه با مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت باشد. کامپوزیتهای حاصل از عملیات حرارتی در این نمونهها، در مقایسه با مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت باشد. کامپوزیتهای حاصل از عملیات حرارتی در دمای ۲۰۵ در این نمونه ها، در مقایسه با مخلوط هگزافریت باریم و پرافتر باشن و کلسیناسیون بعدی، که مغناطش اشباع و نیروی پسماندزدای کاربردهای دخیره اطلاعات با قابلیت ثبت و پاک کردن مکرر را میدهد.

¹ Kittel ² Galt



شکل ۵− منحنیهای هیسترسیس نمونه مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه با نسبت مولی C:O=1/1 آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت بعد از عملیات حرارتی آنیل به مدت یک ساعت در دماهای ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و C[°] ۵۰۰ در هوا.

جدول ۲– مقادیر مغناطش پسماند و نیروی پسماندزدای نمونههای مخلوط هگزافریت باریم و ماده کربنی با نسبت مولی آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت، قبل و بعد از عملیات حرارتی در دماهای مختلف C:O=۱/۱

خواص مغناطيسي	نوع ماده کربنی مورد	نمونه آسياكارى		حرارتی (C°)	دمای عملیات	
	استفاده	شده	۳۰۰	۳۵۰	4	۵۰۰
مغناطش اشباع (emu/g)	گرافیت	٣٩/۶	47/1	۴۵/۰	۵۰/۱	49/3
نیروی پسماندزدا (Oe)		1.40	1842	1478	1046	1487
مغناطش اشباع (emu/g)	کربن سیاہ	47/4	40/0	46/8	۵۵/۳	۵۶/۱
نیروی پسماندزدا (Oe)		957	١٠٠٧	۱۰۸۳	1174	۸۱۴

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق هگزافریت باریم با عامل احیاء کننده گرافیت و کربن سیاه به مدت زمانهای مختلف تحت آسیاکاری و سپس عملیات حرارتی آنیل قرار گرفته و نتایج کلی زیر حاصل شد:

۱- آسیاکاری مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت در نسبت مولی C:O=۰/۹ بعد از ۴۰ ساعت آسیاکاری و مخلوط هگزافریت باریم و کربن سیاه بعد از ۲۰ ساعت منجر به ظهور پیکهای Fe₃O₄ در الگوهای پراش پرتو ایکس و تشکیل نانوکامپوزیت BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ شد.

- ۲- اندازه متوسط کریستالیتهای هگزافریت باریم در کامپوزیت BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ حاصل از آسیاکاری مخلوط هگزافریت باریم و گرافیت، به ۲۴ nm پس از ۴۰ ساعت آسیاکاری رسید. میکروکرنشهای ساختاری نیز از ۰/۰۸٪۰ برای نمونه آنیل شده به ۱/۴۳٪ برای نمونه ۴۰ ساعت آسیاکاری شده رسید.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله تمایل دارند مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشکده مهندسی متالورژی و مواد دانشکده فنی دانشگاه تهـران به دلیل حمایت مالی از این پژوهش اعلام دارند. همچنین از زحمات پروفسور استیفن پیکن و فرانس تیکلار به دلیـل همکـاری در انجام برخی آزمایشات قدردانی میشود.

مراجع

- W.T. Benecki, "A Producer's and Buyer's Perspective: The Permanent Magnet Outlook", Magnetics 2008 Conference, Denver, Colorado, (2008).
- M. M. Hessien, M. Radwan and M. M. Rashad, "Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 78, 2007, 282–287.
- T. Harasawa, R. Suzuki, O. Shimizu, S. Ölçer, E. Eleftheriou, "Barium-Ferrite Particulate Media for High-Recording-Density Tape Storage Systems", IEEE Transactions on Magnetics, 46(6) (2010) 1894-1897.
- 4. Ataie, I. R. Harris, C. B. Ponton, "Hexaferrite materials", United States Patent, Patent Number: 5858265, 1999.
- Ataie, C. B. Ponton, I. R. Harris, "Heat treatment of strontium hexaferrite powder in nitrogen, hydrogen and carbon atmospheres: a novel method of changing the magnetic properties", Journal of Materials Science, 1996, Vol. 31, pp. 5521-5527.

- M. Bahgat, M. Radwan, M. M. Hessien, "Reduction behavior of barium hexaferrite into metallic iron nanocrystallites" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, Vol. 310, pp. 107– 115.
- M. M. Hessien, M. Radwan, M. M. Rashad, "Enhancement of magnetic properties for the barium hexaferrite prepared through ceramic route" Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, Vol. 78, pp. 282–287.
- Yourdkhani, S. A. Seyyed Ebrahimi, H. R. Koohdar, "Preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder by carbon monoxide heat treatment and re-calcination from conventionally synthesized powder", Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 470, pp. 561–564.
- H. R. Koohdar, S. A. Seyyed Ebrahimi, A. Yourdkhani, R. Dehghan, F. Zajkaniha, "Optimization of hydrogen dynamic heat treatment and re-calcination for preparation of strontium hexaferrite nanocrystalline powder", Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 479, pp. 638–641.
- 10. Y. Kashiwaya, K. Ishii, "Analysis of the transition state of the carbon and iron oxide mixture activated by mechanical milling", ISIJ International, 2004, Vol. 44, pp. 1981–1990.
- Y. K. Rao, "The kinetics of reduction of hematite by carbon", Metallurgical Transactions, 1971, Vol. 2, pp. 1439-1447.
- G. K. Williamson, W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta Metallurgica, 1953, Vol. 1(1), pp. 22-31.
- S. Goeringer, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, W. A. Wampler, "Redox characterization of furnace carbon black surfaces", Carbon, 2001 Vol. 39, pp. 515–522.
- H. Y. Qiu, W. M. Guo, J. Zou, G. J. Zhang, "ZrB₂ powders prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂: The effects of carbon source and reaction atmosphere", Powder Technology, 2012, Vol. 217, 462–466.
- Y. S. Lim, J. W. Park, M. S. Kim, J. Kim, "Effect of carbon source on the carbothermal reduction for the fabrication of ZnO nanostructure", Applied Surface Science, 2006, Vol. 253, pp. 1601– 1605.
- J. Lee, T. Isobe, M. Senna, "Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, Vol. 109, pp. 121–127.

- J. H. Wu, S. P. Ko, H. L. Liu, S. Kim, J. S. Ju, Y. K. Kim, "Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties", Materials Letters, 2007, Vol. 61, pp. 3124– 3129.
- 18. Kittel, J. K. Galt, "Ferromagnetic domain theory", Solid State Physics, 1956, Vol. 3, pp. 437-564.
- Mishra, S. Anand, R. K. Panda, R. P. Das, "Studies on characterization, microstructures and magnetic properties of nano-size barium hexa-ferrite prepared through a hydrothermal precipitation–calcination route", Materials Chemistry and Physics, 2004, Vol. 86(1), pp. 132-136.



بررسی اثر ترکیب بر رفتار زینتر پذیری، تبلور و خواص مکانیکی شیشه سرامیکهای تخریب پذیر سیستم P₂O5-CaO-R₂O-R'O

ارشیا خسرویانی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، بیژن افتخاری یکتا

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

beftekhari@iust.ac.ir

چکیده: شیشههای کلسیم فسفاتی در سیستم P205-CaO-R2O-R2O-R2 (ا≤) با نسبت بالای Ca/P ((≤) با روش فریت کردن تهیه شدند. زینتر و تبلور شیشهها در محدوده دمایی ۱۲۰۰–۶۰۰ درجه سانتی گراد انجام شد. جهت شناسایی فازهای بلورین از آزمون های حرارتی افتراقی (DTA) و پراش پرتو ایکس (XRD) بهره گرفته شد. شیشه سرامیکهای حاصله دارای فازهای بلوری 2(PO4) و رOT3P و Ca3P م در ناحیه پیروفسفات و اورتوفسفات و نیز مقادیر متفاوتی فاز شیشه بودند. برای بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. نتایج به دست آمده از آزمون استحکام خمشی سه نقطهای حاکی از آن است که شیشه سرامیکهای مزبور دارای پتانسیل لازم برای جایگزینی و بازسازی بافت استخوانی، در مواضع تحت بار کم، میباشند.

۱– مقدمه

جایگزینی استخوان معمولاً به دلیل صدمه استخوان در اثر ضربه، بیماری یا جراحی صورت میگیرد. برخی از راه حلها استفاده از پیوندهای اتوگرافت (پیوند خود فرد به فرد)، آلوگرافت (پیوند از فرد دیگر به فرد) و زنوگرافت (پیونـد از گونـه دیگـر بـه گونـه دیگر) میباشد. حتی این گونه پیوندها نیز دارای محدودیتهایی از جمله انتقال بیماری، عدم دسترسی به محـل دهنـده عـضو و مشکلات آناتومیکی میباشد. با توجه به محدودیتهایی که پیوندهای بیولوژیک دارد، استفاده از مواد سنتزی که میتواند فلـزی، سرامیکی، پلیمری و کامپوزیتی باشد برای پیوند استخوان پیشنهاد شد [۹٫۹–۱].

طول عمر بیماران به طور پیوسته در حال افزایش است. نیاز به ترمیم استخوان در مدت طولانی، ایمپلنتها را از جانشینی^۱ به بازسازی^۲ سوق داده است. به عبارت دیگر جایگزینهای سنتزی باید بتوانند منجر به تشویق ترمیم استخوان و نیز حمایت بافت جدید ایجاد شده، سوق داده است. به موارد فوق نیاز شدیدی به ساخت بیو سرامیکهایی است که با استخوان اتصال برقرار کرده و به فعالیت سلول ها شوند [۴]. با توجه به موارد فوق نیاز شدیدی به ساخت بیو سرامیکهایی است که با استخوان اتصال برقرار کرده و به فعالیت سلول ها بدون هیچ گونه سمیت کمک می کنند [۲]. بسیاری از شیشههای سیلیسی به عنوان ایمپلنتهای طولانیم در به دایی خاصیت بافت جدید ایجاد شده، بدون هیچ گونه سمیت کمک می کنند [۲]. بسیاری از شیشههای سیلیسی به عنوان ایمپلنتهای طولانیم دت به دلیل خاصیت غیرقابل حل بودن، در بافتهای سخت و نرم استفاده میشوند اما هنوز نوع واکنش سیلیس و بافت در طولانیم دت ناشناخته باقی

¹ replacement

² regeneration

مانده است [۵] و شک و شبههای در مورد اثر حضور طولانی مدت سیلیس در آزمایشهای درون تنی[`] وجود دارد [۶]. در میان تمام بیوسرامیکها، کلسیم فسفاتها بهترین انتخاب برای ترمیم استخوان می باشند زیرا که دارای ترکیب مشابهی با استخوان هستند [۲]. شیشههای کلسیم فسفاتی به عنوان جایگزین استخوان به کار برده می شوند. کلسیم و فسفر موجود در آنها دو جزء اصلی بافت استخوانی می باشند، گرچه که یونهای دیگری مانند ⁺ Na⁺ +N³، ⁺Mg²⁺ و ⁺² T² نیز حضور دارند[۲]. ساخت شیشههای کلسیم فسفاتی با نسبت بالای رحمO/P₂O₅ (۲/۱ <) در ناحیه پیرو و اورتوفسفات دارای اهمیت بالایی است زیرا تبلور حجمی این شیشهها منجر به تولید شیشه سرامیکهایی می شود که شامل فازهای زیست فعالی مانند PO³ و ⁷ POF⁷ است [۸]. اما تهیه شیشههای کلسیم فسفاتی با نسبت مولی بالا 20/P₂O₅ (۲/۱ <) به روش ذوب سنتی به دلیل نیاز به دمای ذوب بالا و تمایل به تبلور، دشوار است [۱۰–۷]. ساخت شیشههای فسفاتی در ناحیه پیرو و اورتوفسفات (۳) یا 7 ≈CO/P₂O₅ است [۸]. اما تهیه شیشههای کلسیم فسفاتی با نسبت مولی بالا 20/P₂O₅ و TiO₂ و Mg⁰ و و اورتوفسفات نیاز به دمای ذوب بالا و تمایل به تبلور، دشوار است [۱۰–۷]. ساخت شیشههای فسفاتی در ناحیه پیرو و اورتوفسفات شاتر به دمای دوب بالا و تمایل به تبلور، دشوار است [۱۰–۷]. ساخت شیشههای فسفاتی در ناحیه پیرو و اورتوفسفات ساختار شیشه فسفاتی در ناحی یا به تبلور، دشوار است [۱۰–۷]. ساخت شیشههای فسفاتی در ناحیه پیرو و اورتوفسفات مازهای بلوری ایجاد شده حاوی این اکسیدها ممکن است خواص زیست فعالی مطلوبی از خود نشان ندهند [۸]. ما نختار شیشه فسفاتی بابا افزودن مقادیر زیادی از اکسیدهایی مانند 200 و 200 و 200 می ای کار)، به روش ذوب ساتی همان مازهای بلوری ایجاد شده حاوی این اکسیدها ممکن است خواص زیست فعالی مطلوبی از خود نشان ندهند ای ای مازهای بلوری ایجاد شده حاوی این اکسیدها می ماند 200 و و هم و BO می می مورت (BO)^{*} به ازای هر تترا هدرون مانختار شیشه فسفاتی باسه تا BO، دو تا BO، یک BO و هیچ BO به صورت ² 20، ¹ و و 20 توری¹ و می شود. ¹ 20</sub> ای ای می می شود. ¹ 20</sub> ای می و 20 با ای می می شود. ¹ 20</sub> ای می می می می می می می و می و 20

هدف از این پژوهش ساخت شیشه سرامیک کلسیم فسفاتی با نسبت بالای CaO/P₂O₅ جهت جایگزینی استخوان آسیب دیـده است. سیستم سه تایی P₂O₅-CaO-Na₂O که تنها شامل عناصر موجود در بدن انسان است، به دلیـل سـادگی سیـستم، مـورد بررسی قرار گرفت و از O'R در بررسیهای آتی استفاده خواهد شد.

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- ساخت شیشه

در این پژوهش، برای ساخت شیشه سرامیکهای فسفاتی، ترکیبات پیشنهادی مطابق با جدول ۱ استفاده گردید. با توجه به فرمولاسیون ذکر شده، مواد اولیه برای ساخت شیشههای پایه عبارت بودند از کربنات کلسیم (CaCO₃, Merck, 1.02069)، اکسید فسفر (P₂O₅, Merck, 1.00540) و کربنات سدیم (Na₂CO₃, Merck, 1.06398).

Ca/P	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	اکسید کد نمونه
1	-	33/3	66/6	CP1
1	7	31	62	CP1N
1/12	7	28/5	64/1	CP1/12

جدول ۱ – درصد مولی اکسیدهای موجود در ترکیب هریک از شیشهها

¹ invivo

² Di-calcium phosphate = calcium pyrophosphate (CPP) = $(Ca_2P_2O_7)$

³ Tri- calcium phosphate $(Ca_3(PO_4)_2)$

⁴ Bonding Oxygen

جهت ساخت هریک از شیشهها، مواد اولیه با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۱ گرم توزین، مخلوط و همگن گردید. پس از اختلاط، آمیزها درون بوتههای آلومینایی مناسب، در کوره الکتریکی مدل ATRA (Jumo Dicon۱۷۰۰) ذوب گردیـد. کـه بـرای بهتـر شدن شیشههای حاصل از ذوب، از فرآیند ذوب مجدد استفاده شد. به عبارت دیگر بعد از اولین ذوب، تمام مذاب بعد از سرد شدن خرد شده و دوباره ذوب گرفته شد. این امر منجر به گرفتن مذابی روانتر و شیشهای تر گشت.

دمای کوره برای ذوب شیشههای CP۱N، CP۱ و CP۱/۱۲ به ترتیب C°۱۳۷۰، C°۱۲۵۰ و حدود C°۱۴۵۰ بود. مذابها برحسب نیاز به مدت ۱۵ الی ۳۰ دقیقه در دمای ذوب نگهداری شدند.

برای جلوگیری از متبلور شدن، مذاب حاصله توسط غلتک فولادی سریعا فریت شد.

۲-۲- آنالیز حرارتی (STA)

به منظور انجام آنالیز حرارتی نمونهها و تعیین دماهای مشخصه، هریک از شیشهها تا دانهبندی زیر ۷۵μm نـرم شـدند. دسـتگاه آنالیز حرارتی مورد استفاده STA (NETZSCH Geratebau) ساخت کشور آلمان با شـرایط اتمـسفر هـوا و سـرعت گرمـایش ۱۰°C/min بود.

۲-۳- ساخت شیشه سرامیک

نمونههای قرص شکل به قطر ۱۵mm در قالب فولادی با فـشار ۴۰MPa تهیـه و توسـط کـوره ۱۲۰۰ Exction، با سـرعت گرمایش ۱۰°C/min عملیات حرارتی شدند. زمان عملیات حرارتی برای تمام نمونهها ۲ ساعت در نظر گرفته شد.

۲-۴- شناسایی فازهای بلورین

جهت اطمینان از آمورف بودن شیشههای اولیه و نیز شناسایی فازهای بلورین ایجاد شده طی عملیات حرارتی، از دستگاه پراشگر پرتو ایکس XRD (Philips pw ۱۸۰۰) استفاده گردید.

۲-۵- بررسی زینترپذیری نمونهها

بعد از عملیات حرارتی نمونهها در دماهای مختلف، جهت تعیین دمای بهینه زینترپذیری، از روش ارشمیدسی استفاده شد [۱۳]. همچنین برای گزارش چگالی نسبی نمونهها، از دستگاه هلیوم پیکنومتری (۱۳۳۰– micromeritics- Accupyc) جهت تعیین چگالی حقیقی پودر استفاده شد.

۲-۶- بررسی ریزساختار

ریزساختار شیشه سرامیکهای حاصله توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA/ XMU TESCAN) SEM)، پس از پوششدهی نمونهها با لایه نازک طلا، بررسی شد.

۲-۷- خواص مکانیکی

برای تعیین استحکام خمشی نمونهها، از آزمون سه نقطهای استفاده شد. در این روش اندازه نمونهها ۳۰mm×۴×۳۰، فاصله دو تکیه گاه ۱۵mm و سرعت اعمال بار ۱۸mm/min بود [۱۰].

۳- نتایج و بحث





شکل ۱- نمودار آنالیز حرارتی نمونه CP۱

با استفاده از روش ارشمیدسی، دمای بهینه زینتر برای شیشه سرامیکها تعیین شد. دمای بهینه زینتر شیشه سرامیکهای CP۱، CP۱/۱۲ ،CP۱N و نمونه مخلوط به ترتیب ۱۲۰۰، ۹۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد بود. همچنین میزان زینتر پذیری ایـن شیشه سرامیکها در دمای بهینه زینتر به ترتیب ۲۳، ۸۴، ۸۲ و ۸۸ درصد تعیین شد.

نمونه CP۱ دارای کمترین مقدار چگالی تودهای، بیشترین مقدار تخلخل باز و کمترین میزان انقباض در بین تمام نمونه ها است که این به معنی زینتر نشدن CP۱ تا دمای ۱۲۰۰درجه می باشد. بنابراین از انجام دیگر آزمایش ها بر روی این نمونه خودداری شد. CP۱/۱۲ با وجود تبلور یافتن پیش از عملیات حرارتی، از لحاظ زینترپذیری رفتار نسبتاً مطلوبی از خود نشان داد. همچنین

۴۴ شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱

افزودن CP۱/۱۲ به CP۱ منجر به بهبود خواص زینترپذیری CP۱ گشته و حتی دمای زینتر را کاهش داده است (در نمونه مخلوط). با وجودی که انتظار میرود شیشه در نقش کمک ذوب ظاهر شود و زینترپذیری را بهبود بخشد، اما شیشه CP۱ به دلیل دیرگداز بودن قادر به ایفای نقش به عنوان کمک زینتر، در نمونه مخلوط نبود.

شکل۳ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه CP۱ را قبل و بعداز عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰درجه سانتی گراد نشان می دهد. گفته شده است که ساخت شیشه با نسبت مولی Ca/P>/۷۵ در سیستم دوتایی CaO-P₂O₅ با روش ذوب گیری سنتی انجامپذیر نمی باشد مگر با حضور اکسیدهای فلزی دیگر مانند Cio [۱۱]. باتوجه به شکل۳، شیشه فسفاتی در سیستم دوتایی CaO-P₂O₅ با نسبت مولی Ca/P=۱ با موفقیت در دمای ۲۵°۰۲ ساخته شد. در دمای ۲۰۰۵ سه فاز آلفا کلسیم پیروفسفات (α-CPP)، آلفا و بتا تری کلسیم فسفات α,β-TCP دیده می شود.



شکل ۳– الگوی پراش پر توی ایکس نمونه CP۱ قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۲۰۰درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت

شکل۴ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه CP۱N را در حالت شیشهای و پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد نشان میدهد. به نظر میرسد که در دمای C°۰۰، فاز شیشهای موجود در ساختار خمیری شده و جریان مییابد. در ایـن حالـت احتمال تبلور فاز سدیمی مانند β-NaCaPO4 وجود دارد. در شیشه سرامیک CP۱N فاز اصلی β-CPP و فاز جزئی β-TCP است.



شکل ۴- الگوی پراش پر توی ایکس نمونه CPIN قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه CP۱/۱۲ قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل۵ مشاهده می گردد. نمونه CP۱/۱۲ بلافاصله بعد از ذوب و بدون هیچگونه عملیات حرارتی متبلور شد که با توجه به XRD آن، این فاز β-TCP تـشخیص داده شـد. در دمای CP۱/۱۲ ۹۰۰°C دو فاز CPP-β و TCP-β وجود دارد. در CP۱/۱۲ فاز اصلی، ۲CP-β است.



شکل ۵- الگوی پراش پر توی ایکس نمونه CP1/۱۲ قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰درجه سانتی گراد

شکل۶ مربوط به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه مخلوط^۱ است که ترکیبی از CP۱ و CP۱/۱۲ میباشد. در دمای C°۱۱۰۰ عدار علاوه بر دو فاز β-TCP و β-TCP، فاز α-CPP هم متبلور شده است. در نمونه مخلوط فاز غالب β-TCP میباشد ولی مقدار آن از CP۱/۱۲ کمتر است.



شکل ۶- الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه مخلوط بعد از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت شکل ۷ ریزساختار سطح مقطع نمونه CP۱ را پس از اچ کردن نشان میدهد. که فاز سوزنی، معرف CPP و فاز ورقهای معرف TCP می باشد.



شکل ۷– ریزساختار سطح مقطع نمونه CP۱ پس از اچ کردن، a) بلورهای سوزنی شکل CPP با فلش مشخص شدهاند؛ لورهای صفحهای شکل TCP پراکنده شده در سطح)

در شکل ۸ ریزساختار سطح مقطع CP۱N بعد از عملیات اچ نشان داده شده است. روی سطح، ذراتی ظاهر شده است که فاقد فسفر میباشد (شکل ۸۵٫b). این ذرات میتواند بعد از حل شدن شیشه در اسید و آزاد شدن یونهای ⁺²Ca و واکنش با یونهای حمله کننده به سطح (مانند ^{-C}OH)، بر روی سطح رسوب کرده باشد (بصورت CaO₂). بعد از اچ، بلورها بصورت سوزنی و پولک یا صفحه مانند⁽ نمایان شدهاند (شکل ۸۵).



شکل ۸– ریزساختار سطح مقطع نمونه CP۱N پس از اچ کردن، a) ذرات ظاهر شده روی سطح؛ b) ذرات ظاهر شده روی سطح با بزر گنمایی بیشتر؛ c) بلورهای سوزنی CPP در کنار بلورهای صفحهای شکل TCP که با فلش نشان داده شده است

در تصاویر اچ شده نمونه CP۱/۱۲ (شکل ۹) مشاهده می شود که ذرات سوزنی به مقدار کمتری در سطح پراکنده شده و بیشتر در تخلخلها دیده می شود. پس می توان نتیجه گرفت که در CP۱/۱۲ بلورهای CPP، که سوزنی ها معرف آن هستند، کمتر از سایر

¹ flake

شمارهی ۲ پاییز ۱۳۹۱ ¥

نمونهها تبلور یافته است. اما سطح (شکل۹۵)، تقریباً مشابه با سطح CP۱ (شکل۷b) بوده و معرف TCP است. این فاز سرتاسـر نمونه CP۱/۱۲ را پر کرده است.



شکل ۹– ریزساختار سطح مقطع نمونه ۲۹۱/۱۲ پس از اچ کردن، a) بلورهای سوزنی در داخل تخلخل؛ b) بلورهای صفحهای شکل TCP در سطح

در تصاویر اچ شده نمونه مخلوط (شکل ۱۰) مقدار سوزنیها بیشتر از CP۱/۱۲ شده است. اما ساختار اچ شده با تمام ساختارهای قبلی متفاوت است. دیگر از پولک یا صفحهها مربوط به فاز TCP خبری نیست و به جای آن جزیرههایی دیده می شود که سطح آنها بصورت سوزنی است. این سوزنیهای ریز می تواند فاز کلسیم فسفاتی ای باشد که در اثر واکنش یونهای کلسیم و فسفر آزاد شده از شیشه در اثر انحلال، مجدداً بر روی سطح با ترکیب جدیدی رسوب کردهاند و روی صفحات TCP را پوشاندهاند.



شکل ۱۰ – ریز ساختار سطح مقطع نمونه مخلوط پس از اچ کردن، a) ریز ساختار در بزر گنمایی کم؛ b) بلورهای سوزنی شکل، c) جزیرههای تشکیل شده روی سطح؛ d) جزیرهها و بلورهای سوزنی شکل در کنار هم

نتایج مربوط به استحکام خمشی سه نقطهای شیشه سرامیکهای CP۱/۱۲، CP۱N و مخلوط در جدول۲ آورده شده است. برای بررسی تاثیر فشار بر زینترپذیری و استحکام شیشه سرامیکها در دمای ثابت، نمونهها تحت دو فشار ۴۰MPa و ۱۰۰MPa [۹] و [۱۰] تهیه شدند. همانطور که انتظار میرفت افزایش فشار سبب افزایش استحکام خمشی شیشه سرامیکها شده است.

جدول ۲- استحکام خمشی سه نقطهای شیشه سرامیکها					
CPIN	CP 1/17	Mix	نمونه		
30/33±4/67	15/08±3/59	51/59±1/45	σ (40)MPa		
41/21±5/54	22/95±1/47	55/54±2/47	σ (100)MPa		

با وجود اینکه چگالی نسبی به ترتیب در نمونههای مخلوط، CP۱/۱۲ و CP۱۸ افزایش مییابد، اما استحکام خمشی در نمونه مخلوط بیشترین و در نمونه CP۱/۱۲ کمترین میباشد. در مقایسه دو نمونه مخلوط و CP۱۸ میتوان استحکام خمشی مناسب در نمونه مخلوط بیشترین و در نمونه TCP کمترین میباشد. در مقایسه دو نمونه مخلوط و CP۱۸ میتوان استحکام خمشی مناسب در نمونه مخلوط را به حضور فاز TCP بیشتر در ساختار نسبت به CP۱۸ ربط داد. همانگونه که در پژوهشهای قبلی گفته شده است فاز 2013 میتوان استحکام خمشی مناسب میابه مخلوط را به حضور فاز TCP بیشتر در ساختار نسبت به CP۱۸ ربط داد. همانگونه که در پژوهشهای قبلی گفته شده است فاز 26,PO4 در داخل شیشه سرامیک میتواند باعث بهبود خواص مکانیکی میشود [۱۴] و [۱۵] و [۱۶]. با مقایسه استحکام خمشی سه نقطهای به دست آمده از شیشه سرامیکهای پژوهش حاضر با استحکام خمشی شیشه سرامیکهای پژوهش آقای Kasuga که دارای خواص مکانیکی

ضعیفی بوده و باید بصورت ایمپلنت در مکانهایی در بدن که تحت بار زیاد قرار ندارند (مانند جمجمه و گوش) استفاده شوند.

۴- نتیجهگیری

شیشه فسفاتی در سیستم دوتایی CaO-P₂O₅ با نسبت مولی Ca/P=۱ با موفقیت در دمای C° ۱۳۷۰ ذوب شد. شیشه سرامیک حاصل از این ترکیب، بدترین زینترپذیری را داشت ولی با افزودن Na₂O به ساختار، زینترپذیری بهبود یافت. مقدار فاز بتاتری کلسیم فسفات با افزایش کلسیم در نمونهها افزایش و فاز بتا پیروکلسیم فسفات کاهش یافت. بیشترین استحکام خمشی سه نقطهای، فسفات با افزایش کلسیم در نمونهها افزایش و فاز بتا پیروکلسیم فسفات کاهش یافت. بیشترین استحکام خمشی سه نقطهای، دستان کاهش یافت. مگاپاسکال میباشد میسر می سازد.

مراجع

- 1. Brydone, A. S., D. Meek, and S. Maclaine, "Bone grafting, orthopaedic biomaterials, and the clinical need for bone engineering". Journal of Engineering in Medicine, 2010. 224: p. 1329-1343.
- Verma, S., "Microwave synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite and comparison of its biomechanical properties with TiO₂ structures", in Mechanical, Materials and Aerospace Engineering 2005, Central Florida.
- Bolarinwa, A. O., "The formulation of a bioresponsive ceramic bone replacement", in School of Chemical Engineering 2010, Birmingham.

- 4. Hench, L. L., J. R. Jones, P. Sepulveda "Bioactive materials for tissue engineering scaffolds." p. 3-24.
- Rajendran, V., et al., "Physicochemical studies of phosphate based P₂O₅-Na₂O-CaO-TiO₂ glasses for biomedical applications". Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. 353: p. 77-84.
- Elbatal, H. A., E. M. A. Khalil, and Y. M. Hamdy, "In vitro behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P₂O₅-Na2O-CaO containing titania". Journal of Ceramics International, 2009. 35: p. 1195-1204.
- Zhang, Y. and J. D. Santos, "Microstructural characterization and in vitro apatite formation in CaO-P₂O₅-TiO₂-MgO-Na₂O glass-ceramics "Journal of European Ceramic Society, 2001. 21: p. 169-175.
- Karakassides, M. A., A. Saranti, and I. Koutselas, "Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content". Journal of Non-Crystalline Solids, 2004.347: p. 69–79.
- Kasuga, T., "Bioactive calcium pyrophosphate glasses and glass-ceramics". Journal of Acta Biomaterialia, 2005. 1: p. 55–64.
- 10. Kasuga, T., et al., "Bioactive ceramics prepared by sintering and crystallization of calcium phosphate invert glasses". Journal of Biomaterials, 1999. 20: p. 1415-1420.
- Silva, A. M. B., et al., "Structural characterization of TiO₂–P₂O₅–CaO glasses by spectroscopy". Journal of European Ceramic Society 2010. 30: p. 1253-125.
- Marikani, A., et al., "Synthesis and characterization of calcium phosphate based bioactive quaternary P₂O₅-CaO-Na₂O-K₂O glasses". Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. 354: p. 3929–3934.
- 13. ASTM, "Standard test Mmethod for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products", 2006.
- 14. zheng, w., "Preparation and characterisation of tri-calcium phosphate scaffold with tunnel-like macro-pores for bone tissue engineering", in environment and engineering 2011, Queensland.
- 15. Yu, X., et al., "Bioactive pyrophosphate glass/beta-tricalcium phosphate composite with high mechanical properties". Journal of Materials Science and Engineering, 2008. 28: p. 1138–1143.
- 16. Viswanath, B., et al., "Mechanical properties of tricalcium phosphate single crystals grown by molten salt synthesis". Journal of Acta Biomaterialia, 2008. 4: p. 1448-1454.



بررسی اثر MgO و دما بر جدایش فاز و کیفیت تخلخلهای شیشههای بوروسیلیکاتی به منظور استفاده در ممبرانهای شیشهای

روحاله خسروشاهی، حسامالدین محمدی، واهاک کاسپاری مارقوسیان، حسین سرپولکی، مرضیه کرد

دانشکدهی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

چکیده: بررسی ممبرانهای شیشهای که امروزه یکی از شاخههای بسیار مهم در تحقیقات علمی دانشمندان هستند، جنبههای بسیار متفاوتی دارد. یکی از این زمینهها، تغییر در ترکیب شیمیایی این مواد جهت کنترل جدایش فاز و اندازهی تخلخل آنهاست. گروه مهمی از ترکیبات مورد استفاده در ممبرانهای شیشهای، ترکیبات شیشه ساز بوروسیلیکاتی هستند. اثر افزودنیهایی همچون CaO و Bad بر روی این سیستم در تحقیقات برخی از محققین بررسی شده بود. در تحقیق حاضر، اثر افزودنی MgO و تغییرات دما بر روی این سیستم در تحقیقات برخی از و اندازهی تخلخل آنها بررسی شده مود. در تحقیق است. افزودنی مای موز مهمی از ترکیبات مورد استفاده در ممبرانهای شیشهای، ترکیبات شیشه ساز بوروسیلیکاتی هستند. دان بر افزودنی مهمی می موز CaO و ماه بر روی این تسیستم در تحقیقات برخی از محققین بررسی شده بود. در تحقیق حاضر، اثر افزودنی MgO و تغییرات دما بر روی این ترکیبات و کیفیت جدایش فاز و اندازهی تخلخل آنها بررسی شده بررسی شده بود. در تحقیق است. افزودن مقادیر ۲۰، ۲، ۴ و ۶ درصد به همراه تغییر در دمای عملیات حرارتی در چهار دمای ۲۰۰ مای براسی موله سرد و سپس آنیل شد. قطعات حاصله در چهار دمای فوق عملیات حرارتی شده و سپس اچ شدند. بعد از بررسی نمونه ها توسط آنالیز MSR، نمونه ها تحت عملیات اسید شویی قرار گرفته و سپس آنالیزهای تخلخل و سطح ویژه سنجی BET بر روی آنها انجام شد. در نهایت رسیدن به اندازه تخلخل میانگین در حدود MIT و همچنین توزیع گستردهی تخلخل از ۵ تا ۲۰۰ نانومتر دستاورد مهم این تحقیق محسوب می شود. **کلبد و ازه: د**میران شیشه های بوروسیلیکاتی، MgO، متخلخل.

۱– مقدمه

در طول نیم قرن اخیر، وقتی که اولین ممبرانهای^۱ سنتزی با خواص جداسازی قابل دسترسی شد، بسیاری از کاربردهای جذاب تکنیکی و تجاری برای آن یافت شده است. امروز، ۵۰ سال بعد از آن زمان، ممبران ها و فرآیندهای ممبرانی به ابزارهای ارزشمندی برای جدایش ترکیبهای مولکولی تبدیل شدهاند. فرآیندهای ممبرانی کاربردهای بسیاری در صنایع شیمیایی و داروسازی مانند صنایع غذایی و صنایع زیستی دارند. آنها به عنوان جداکننده گاز در ابعاد صنعتی و آزمایشگاهی مورد استفاده هستند. صنایع مرتبط با ممبرانها امروزه رشد سریع چند میلیون یورویی در بازار را به همراه محصولات و فرآیندهای در ابعاد صنعتی شاهد است. گسترش ممبرانها با اصلاح خواص آنها، اهمیت ممبرانها و فرآیندهای ممبرانی را در جوامع توسعه یافته افزایش داده است. ممبرانها و فرآیندهای ممبرانی یک ویژگی عمومی دارند؛ آنها میتوانند جدایش ترکیبهای مولکولی را در دمای محدود به طور مؤثر و مقرون به صرفه و بدون واکنش مخرب انجام دهند[۱]. فرایندهای جداسازی توسط ممبرانها

¹ Membrane

می تواند برای گستره ی وسیعی از کاربردها استفاده شود و اغلب دارای مزایای شاخصی نسبت به فرآیندهای جداسازی سنتی مانند تقطیر و جذب سطحی است؛ زیرا جداسازی بر مبنای فرآیندهای فیزیکی است. بنابراین تغییرات حرارتی یا شیمیایی یا زیستی در اجزاء رخ نمی دهد [۲]. یکی از انواع بسیار مهم و به نسبت جدید ممبرانها، نوع شیشهای آنها است که امروزه به دلیل مزایای آنها بسیار مورد توجه واقع شدهاند. از جمله یمزایای ممبرانهای شیشهای در مقایسه با سایر انواع ممبرانها می توان به دارا بودن تخلخلهای هم شکل و همچنین توانایی رسیدن با گستره ی وسیعی از اندازه تخلخل در این سیستمها اشاره کرد[۳]. در تهیهی این ممبرانها از ترکیبات مختلفی استفاده می شود که یکی از مهم ترین آنها، است که استفاده از ترکیبات بوروسیلیکاتی می باشد. این شیشهها پس از تهیه مورد عملیات حرارتی قرار گرفته تا در آنها پدیده ی جدایش فازی رخ دهد. نتیجه جدایش فازی در این شیشههای بس از تهیه مورد عملیات حرارتی قرار گرفته تا در آنها پدیده محلیاش فازی رخ دهد. نتیجه جدایش فازی در این شیشههای بوروسیلیکاتی عموماً تشکیل دو فاز سیلیسی و متابورات قلیایی با ریزساختار اسپینودالی نتیجه معلیات اسید شویی بر روی آنها انجام شده تا یکی از فازهای جداشونده که محلول در اسید است از سیستم نتیجه عملیات اسید شویی بر روی آنها انجام شده تا یکی از فازهای جداشونده که محلول در اسید است از سیستم یکی از فازها را کنترل کرد، میتوان به محصولی دست یافت که دارای تخلخلهای به هم پیوسته باشد.

در تحقیق حاضر، اثر افزودن MgO بر جدایش فازی و کنترل ابعاد تخلخلهای سیستم شیشهای بوروسیلیکاتی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیتهای تجربی

ابتدا ترکیب اولیه ینمونه مبنا, شامل Na₂O مریک، SiO₂, 27.8%B₂O₃, 7.2%Na₂O بر اس اس تجربیات قبلی محققین[۵] انتخاب گردید. برای تأمین سیلیکا از سیلیس، اکسید بور از اسید بوریک، و اکسید سدیم نیز از کربنات سدیم، همگی از شرکت MERK استفاده شد. سپس سه نمونه دیگر به همین روش اما با افزودن مقادیر ۲ و ۴ و ۶ درصد MgO ساخته شد که برای افزودن MgO هیدروکسید منیزیم مورد استفاده قرار گرفت. نمونه های آماده شده به ترتیب میزان MgO ی اضافه شده، M۵، 2M 4 و 6M نامگذاری گردید. ضمناً میزان MgO به ۱۰۰ گرم ترکیب مبنا اضافه شد. جدول ۱ نامگذاری کلی نمونه آورده شده است. برای ذوب نمونه ها، کوره در مدت زمان ۲ ساعت به دمای ۲۰۵۲ رسیده و یک ساعت در این دما نگهداری شد و سپس بوته

از کوره خارج و در دمای C°۱۴۵۰ بمدت ۱۰ دقیقه نگهداری گردید. بوته از کوره خارج و درون قالب فـولادی تخلیـه شـد و در نهایت نمونه ها سریعاً به کورهی آنیل با دمای C°۵۵۰ منتقل گردید.

در مرحلهی بعد نمونهها تحت آزمایش (DTA (Differential Thermal Analysis) قرار گرفت تا بر اساس نتایج آن، دمای عملیات حرارتی معین شود.

بر اساس نتایج آزمایش DTA دمای عملیات حرارتی حاصل شد. بر این اساس حداقل دمای لازم عملیات حرارتی C°۶۳۰ بود که این دما، کمترین دمای پیک نمونه ی OM بود و حداکثر آن نیز C°۸۵۰ بود که این دما هم دمای آخرین پیک نمونه ی 6M بود. سپس نمونه ها ابتدا در دمای C۳۰°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. با مشاهده ی این نمونه تصمیم بر ادامه ی عملیات حرارتی در محدوده ی همین دما شد؛ زیرا نمونه ی 4M به شدت ایک شده بود که احتمال تبلور نیز داشت. ضمناً نمونه ی 0M هم رگههای بسیار کوچک بنفش رنگ که حکایت از جدایش اندک داشت را دارا بود. بنابراین دماه ای بعدی عملیات حرارتی ۶۹۰، ۶۹۰ ۷۱۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. نمونه ها با نرخ گرمایش ۱۰۰°C/min در کورهی عملیات حرارتی بـه دمای مـورد نظر رسیده و سپس ۳ ساعت در این دما نگهداری شد.

دمای عملیات حرار تی (°C)	%MgO	نام نمونه
۶۷.	•	0M670
۶۹۰	•	0M960
٧١٠	•	0M710
٧٣٠	•	0M730
۶۷.	٢	2M670
۶۹۰	٢	2M690
٧١٠	٢	2M710
٧٣٠	٢	2M730
۶۷.	۴	4M670
۶۹۰	۴	4M690
٧١٠	۴	4M710
٧٣٠	۴	4M730
۶۷.	۶	6M670
۶۹۰	۶	6M690
٧١٠	۶	6M710
٧٣٠	۶	6M730

جدول ۱- نام گذاری نهایی نمونهها بر اساس درصد افزودنی و دمای عملیات حرارتی

همچنین نمونهی 4M730 برای بررسی وقوع یا عدم وقوع تبلور، توسط آزمایش (XRD (X-Ray Diffraction) مورد آنالیز قرار گرفت. برای این کار، نمونهی مورد نظر پودر و از الک مش ۲۳۰ عبور داده شد.

نمونههای نهایی تحت عملیات برش، مانت، سنباده زنی و پولیش قرار گرفتند. ابتدا نمونهها مانت گرم شده و سپس توسط سنبادههای مش ۸۰ تا ۳۰۰۰ ساییده شده و در نهایت به وسیلهی دوغاب آلومینایی پولیش شدند.

سپس نمونهها توسط غلظتهای مختلف HF در زمانهای متفاوت اچ و سپس آنالیز OM بر روی نمونهها انجام و در نهایت با توجه به شدت خوردگی سطحی نمونهها، غلظت ۱٪ و زمان ۲۵ ثانیه برای اچ کردن کلیهی نمونهها انتخاب شد. در ادامه نمونهها توسط (Seattering Electron Microscopy) بررسی شد.

نمونههای عملیات حرارتی شده، برای انجام عملیات اسید شویی برش داده شدند. ضمناً چون هدف از انجام این پروژه، کاربرد شیشهی مورد مطالعه در ممبران شیشهای بود، نمونهها به صورت قطعه، و نه به صورت پودر، تحت عملیات اسید شویی قرار گرفت. بمنظور بررسی میزان جدایش و وضعیت تخلخلهای نمونههای بهینه پس از اسید شویی، از روش BET استفاده گردید. بر پایه مطالعات صورت گرفته توسط گراندجین و همکاران [۴] تاثیر غلظت اسید و زمان اسید شویی بر ریزساختار و اندازه حفرات شیشههای متخلخل بوروسیلیکاتی بررسی شده است. مشاهده می گردد که مناسب ترین میزان خوردگی و بیشترین مقدار حجم تخلخل و سطح ویژه هنگامی رخ داده که نمونهها با اسید ۰/۳ مولار تا ۱ مولار به مدت ۶ ساعت اسید شویی شدند. در نتیجه جهت یافتن شرایط اسید شویی بهینه نمونههای دمای ۵۰°۶۹ در اسید ۰/۳HCl مولار، ۰/۵ مولار و ۱مولار در دمای ۵°۵۰ و دمای محیط به مدت ۶ ساعت اسید شویی شدند. قابل ذکر است که به علت آن که هدف این پژوهش تولید شیشه متخلخل جهت کاربردهای ممبرانی بوده است، اسید شویی بر روی نمونههای بالک انجام گرفته است.

نمونههای اسید شویی شده، در آخرین مرحلهی کار، تحت آنالیز BET و BJH قرار گرفت تا سطح ویژه و اندازه و توزیع تخلخلها مشخص گردد.



در شکل ۱ فلوچارت مراحل انجام کار مشخص شده است.

شکل ۱- فلوچارت مراحل انجام آزمایش

۳- نتایج و بحث

در نتایج آنالیز حرارتی پژوهشی که توسط سرپولکی و همکاران [۵] بر روی شیشهای با ترکیب شیمیایی کاملاً مشابه بدون حضور MgO انجام گرفته، Tg (دمای شیشهای شدن) بین دو دمای ۲۰۵۲ و ۲۰۸۷ گزارش شده است که نمودار آن در شکل ۲ نمایش داده شده است. هر پیک گرماگیر، بیانگر Tg هر یک از شیشهها است و دو پیک گرماگیر واضح، بیانگر دماهایی است که شیشهای شدن رخ داده و مبنای انتخاب دمای عملیات حرارتی قرار میگیرد. در نتیجه دمای عملیات حرارتی بین این دو دما انتخاب شد. یعنی دماهای ۶۷۰ هر ۷۳۰ و ۷۳۰ درجه سانتیگراد.

برای بررسی تبلور یا عدم تبلور نمونهها پس از عملیات حرارتی، از نمونه 6M730 که بیشترین احتمال تبلور را داشت و به شدت اپک شده بود آنالیز XRD گرفته شد که نمودار حاصل آن در شکل ۳ مشاهده می گردد. همان طور که مشاهده می گردد نمودار کاملاً مربوط به حالت آمورف بوده است و هیچ پیکی در نمودار که نشان دهنده تبلور باشد وجود ندارد. از آن جایی که احتمال تبلور در نمونه 6M730 با توجه به بالا بودن دما نسبت به سایر نمونهها و وجود بیشترین میزان MgO در آن، بیشتر از سایر نمونهها بود این نمونه جهت آنالیز انتخاب گردید، با توجه به این امر و این نکته که در این نمونه تبلور رخ نداده است میتوان نتیجه گرفت که با



شکل ۲- نمودار DTA پژوهش انجام گرفته روی شیشه با ترکیب شیمیایی یکسان با نمونه MgO٪۰ [۵].



در ادامه، نمونهای از تصاویر SEM در شکل ۴ آورده شده است. با افزایش مقدار MgO از صفر درصد تا شش درصد در دماهای مختلف(که در این شکل دمای ۲۰۰° ۷۱۰ نشان داده شده است)، نواحی جدایش فاز یافته دارای همگنی بیشتر بوده و میزان به هم چسبندگی تخلخلها کمتر شده است.



شکل ۴– ٪MgO متغیر در دمای ثابت C°۷۱۰ در بزرگنمایی ۱۰kx.

نمونههای اسید شویی شده در HCl یک مولار دمای ۵۰°۵ به مدت ۶ ساعت، ترک خورده و به نمونههایی با ابعاد کوچکتر خرد شد. از آن جایی که هدف ما کاربردهای ممبرانی است فرایندی مطلوب خواهد بود که بیشترین میزان خوردگی در حالی انجام بپذیرد که نمونههای ممبران آسیب نبینند و ترک نخورده باشند. قویترین شرایط اسید شویی که نمونهها در آن هیچ گونه آسیبی ندیدند فرآیند اسید شویی با اسید ۵/مولار در دمای ۵°۵۰ به مدت ۶ ساعت بوده است.



شکل ۵– ٪ MgO متغیر در دمای ثابت C°۶۹۰ در بزرگنمایی ۱۱۰kx

برای این منظور نمونههای ۶ درصد و ۲ درصد MgO اسید شویی شده در این فرآیند جهت انجام آزمایش تخلخل سنجی و تعیین سطح ویژه (BET) انتخاب شدند.

شکل ۷ نمودار جذب و واجذب هم دمای این دو نمونه را نشان میدهد. همان گونه که مشاهده می شود در هر دو نمودار، جذب در فشار جزئیهای بالا رخ داده است که این به معنای آن پایین بودن حجم تخلخلها در هر دو نمونه است که البته با توجه به عدم غلطت بالای اسید مورد انتظار بود. فاصله گرفتن نمودار جذب و واجذب بیانگر وجود تخلخلهایی است که به وجود آمده است و همان گونه که انتظار میرفت این عدم انطباق در نمونه ۶ درصد بیشتر است.



شکل ۶- دمای متغیر برای MgO٪ 4 در بزرگنمایی ۵۰kx

نتایج تعیین سطح ویژه و حجم تخلخلها با استفاده از روش BET نیز این روند را نشان میدهد. در جدول ۲ اعداد مربوط به سطح ویژه و حجم حفرهها را به این روش نشان میدهد. همان گونه که مشاهده می گردد قطر حفرهها در هر دو نمونه در حدود ۱۵nm است، این در صورتی است که در تصاویر ریزساختاری مشاهده می شد که قطر کانالهای به وجود آمده در اثر جدایش فاز در حدود ۲۰nm تا nn ۱۰۰ بودهاند که این بدان معنی است که اسید شویی به طور کامل انجام نگرفته است و یا احتمالاً جدایش فاز در سطح نمونه بیشتر از مرکز آن بوده است.



شکل ۷- نمودار جذب و واجذب هم دما نمونههای 2M690 و 6M690 اسید شویی شده در HCl ۵/۰ مولار به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰°C

	سطح ویژه [m ² g- ¹]	حجم تخلخلی [cm3 g-1]	قطر میانگین تخلخلها [nm]
نمونه 2M690	አ/ ፖ¥٩ ነ	•/•٣	18/880
نمونه 6M690	१/१۶۰۳	•/•٣	18/208

جدول ۲- سطح ویژه، حجم تخلخلها و قطر میانگین نمونههای 6M690 و 2M690.

توزیع اندازه تخلخلها نیز برای دو نمونه اسید شویی شده 2M690 و 6M690 با استفاده از تئوری BJH در شکل۸نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در هر دو نمونه بزرگترین سایز تخلخل در حدود ۵۰ nm است. علاوه بر این با افزایش درصد MgO، پیک ماکزیمم قطر تخلخل از ۱۲nm به ۷nm کاهش یافته است.



شکل ۸- نمودار توزیع اندازه قطر تخلخلهای نمونههای 2M690 و 6M690.

نتایج ریزساختاری نشان میدهد که با افزایش درصد MgO میزان جدایش و اندازه قطر کانالها افزایش پیدا کرده است، این در صورتی است که سایز میانگین حفرهها و پیک بیشینه قطر حفرهها کاهش یافته است. با توجه به این نکته که MgO هنگام جدایش در فاز بوراتی قرار می گیرد، احتمال میرود که MgO مقاومت به خوردگی فاز بوراتی را افزایش داده است. همین دلیل ممکن است باعث کاهش سایز حفرهها شده باشد. البته این مطلب که با افزایش MgO میزان جدایش فاز افزایش یافته است را میتوان در این مطلب مشاهده کرد که با آن که قطر حفرهها در نمونه ۶ درصد کاهش یافته است و میزان خوردگی کاهش یافته است، ولی حجم تخلخل نهایی در هر دو نمونه به یک اندازه است و حتی سطح ویژه در نمونه ۶ درصد MgO افزایش یافته که بیانگر این مطلب است که افزایش MgO میزان جدایش فاز را افزایش میدهد.

شکل ۹ ریزساختار نمونه 0M730 را نشان میدهد که در اثر اچ، نسبت به دیگر نمونهها به شدت خورده شده است. ایـن نکتـه میتواند تأییدی بر این مطلب باشد که ورود MgO درون فاز بوراتی باعث افزایش مقاومت شیمیایی این فاز می گردد.



شکل ۹- تصویر SEM نمونه ۷۳۰ بدون MgO که در اثر اچ به شدت خورده شده است.

انتخاب MgO بر اساس بررسیهای صورت گرفته بر روی تحقیقات انجام گرفته توسط سایر محققین انجام شد. تحقیقات انتخاب MgO دیگری بر روی سایر افزودنیها مانند BaO[γ] و یا نوع خاصی از ممبرانهای شیشهای با نام شیراسو[۸] صورت گرفته است. ولی تأثیر افزودن MgO بر جدایش و تخلخلهای این سیستم مطالعه نشده است. با توجه به پهنای گنبد نقص انحلال Δ_{0.5} مربوط به Mg [۷]، اثر بسیار زیاد این افزودنی بر روی جدایش فازی شیشههای سیلیکاتی قابل بررسی میباشد. در نهایت، افزودن اکسید منیزیوم به ترکیب شیشه اولیه اثر بسیار مثبتی بر روی یکنواختی جدایش فاز در تمام سطح شیشه داشت؛ به طوری که نمونههای فاقد MgO در تمام دماهای عملیات حرارتی، دارای عدم یکنواختی در جدایش فاز بودند. یعنی دارای نواحیای بودند که یا اصلاً جدایش نداده بودند و یا در حال جدایش فاز یافتن بودند. همچنین با افزایش میزان افزودنی

۴- نتیجهگیری

۱- افزودن MgO به ترکیب شیشه اولیه اثر بسیار مثبتی بر روی یکنواختی جدایش فاز در تمام سطح شیشه داشت؛ به طوری
 که نمونههای فاقد MgO در تمام دماهای عملیات حرارتی، دارای عدم یکنواختی در جدایش فاز بودند. یعنی دارای
 نواحیای بودند که یا اصلاً جدایش نداده بودند و یا در حال جدایش فاز یافتن بودند.

۲- با افزایش میزان افزودنی MgO و عبور از مرز ۴ درصد، اثر دما محسوس تر می شود.
 ۳- سطح ویژه دو نمونه ی 6M690 و 2M690 به ترتیب (m²g⁻¹) ۹/۹۶۰۳ و (¹-۹/۹۶۰۳) بود.
 ۴- حجم تخلخل دو نمونه ی 6M690 و 2M690 مساوی و برابر با (¹-m²g⁻¹) ۱۶/۲۸ بود.
 ۵- قطر میانگین دو نمونه ی 6M690 و 2M690 به ترتیب ۱۳/۲۰۳ می ۱۶/۲۸۵ بود.

مراجع

- A. K. Pabby, S. A. (2009). Handbook of Membrane Seprations- Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. Taylor & Francis Group.
- 2. Z. F. Cul, H. S. Muralidhera. (2010). Membrane Technology. Oxford: ELSEVEIR, P 2.
- S. T. Gorley, (2010).Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Applications (Chemical Engineering Methods and Technology). Nova Science Publishers.
- G. Toquer, C. Delchet, M. Nemec, A. Grandjean, Effect of Leaching Concentration and Time on thr Morphology of pores in Porous Glass. Non-Crystaline Solids, 357, 1552-1557,2011.
- V. K. Marghusian and H. Sarpoolaky, Rheological behaviour of vycor silica glass slip. British Ceramic Transaction, 96, 149-154,1997.
- Markovi'c, D. Stoltenberg, D. Enke, E.-U. Schlünder, A. Seidel-Morgenstern. (2009). Gas permeation through porous glass membranes Part I. Mesoporous glasses—Effect of pore diameter and surface properties. Journal of Membrane Science.
- B. K. Mishra, V. Sudarshan, C. P. Kaushik, K. Raj, Sk. Kulshreshtha, A. K. Tyagi. (2007). Effect of BaO addition on the structural aspects and thermophysical properties of sodium borosilicate glasses. Non-crystaline solids.
- Kukizaki, Masato. "Large-scale production of alkali-resistant Shirasu porous glass (SPG) membranes:Influence of ZrO2 addition on crystallization and phase separation in Na2O–CaO– Al2O3–B2O3–SiO2 glasses; and alkali durability and pore morphology of the membranes." Journal of Membrane Science, 2010: 426--435.
- ۹. "جدایش فازی مایع-مایع در شیشهها." شیشه: ساختار، خواص و کاربردها، واهاک کاسپاری مارقوسیان، ۶۴-۶۶ تهران:
 دانشگاه علم و صنعت تهران، ۱۳۸۶.



ساخت شیشه-سرامیک نورتاب میکای نانوکریستال دوپ شده با یون ایتریم (۲³⁺)

وجيهه خاني، پروين عليزاده

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

vajihe.khani@gmail.com

چکیده: در این پژوهش تهیه شیشه- سرامیک نانوکریستال و شفاف میکای لیتیمی به روش ذوب و ریخته گری مورد بررسی قرار گرفت. به منظور دست یابی به خواص لومینسانس، اکسید ایتریم به میزان ۱٪ وزنی به عنوان دوپنت به ترکیب اولیه شیشه اضافه گردید. با استفاده از عملیات حرارتی مناسب، نانوکریستالهای میکا با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر بطور یکنواخت در زمینه شیشهای متبلور شدند. نتایج فوتولومینسانس حاکی از وجود پیک نشر در محدوده نور مرئی و در طول موج تقریبی ۴۲۰ نانومتر در طیف نشر شیشه و شیشه- سرامیک بود. میتوان گفت انتقالات الکترونی در تراز بیرونی ۴۵ از یونهای ⁴⁸ منشأ نشر نور آبی در شیشه و شیشه- سرامیک میباشند. این مواد برای کاربرد در دیودهای نشر نور سفید و مواد لیزر مناسب هستند.

۱– مقدمه

تکنولوژی مدرن امروزه نیازمند مواد جدیدی با کارآیی زیاد میباشد. در عصر جدید مواد پیشرفته نقش مهمی در بهبود کیفیت عمومی زندگی بشر ایفا میکنند. در بین تمامی این مواد جدید، شیشه – سرامیکها گروهی از این مواد هستند که زمینه جدید و مستقلی را در علم مواد فراهم آوردهاند. از سویی دیگر، امروزه مواد نانوساختار از دیدگاه علمی و کاربردهای عملی بسیار مورد توجه هستند. تبلور در شیشهها یکی از روشهای موثر در ساخت مواد نانوساختار میباشد. شیشه – سرامیکهای و کاربردهای عملی با کریستالهای کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر را نانوکریستال مینامند. شیشه – سرامیکها هنگامی شفاف میشوند که کریستالهای آنها به اندازه کافی کوچک باشند، کوچکتر از طول موج نور برخوردی به آنها، و یا اینکه تفاوت بین ضرایب شکست فاز کریستالی و فاز شیشه زمینه ناچیز باشد [۱]. شیشه – سرامیکهای شفاف شامل نانوکریستالها را میتوان از طریق جوانهزنی و رشد کنترل شده در شیشهها بدست آورد [۲].

شیشه- سرامیکهای شفاف گزینه مناسبی برای مواد لیزر، دیودهای نشر نور سفید و تقویت کننده امواج میباشند، زیرا نور میتواند به آسانی درون آنها نفوذ کرده و یونهای اپتیکی را فعال نماید. همچنین ساخت آنها به صورت اشکال مختلف مانند الیاف یا صفحهای شکل آسان است [۳]. شیشه-سرامیکهای اکسیفلوراید حاوی کریستالهای فلوراید پخش شده در یک زمینه شیشه سیلیسی بسیار مورد توجه هستند. زیرا این مواد تلفیقی از خواص اپتیکی مناسب مربوط به کریستالهای فلوراید دوپ شده با عناصر خاکی کمیاب و مزایای ساخت و خواص فیزیکی مناسب مربوط به شیشههای اکسیدی را با هم دارند [۴]. به منظور ساخت شیشههای مناسب برای کاربردهای اپتیکی یونهای فلـزات واسـطه و عناصـر خـاکی کمیاب (لانتانیـدها) در سیستمهای شیشهای مختلف دوپ میشوند. انتقالات الکترونی در ترازهای انرژی d و f از فلزات واسطه و عناصر خاکی کمیاب، در شیشهها و شیشه– سرامیکها خواص اپتیکی ویژهای مانند جذب و یا نشر در طول موجهای خاص را ایجـاد می کننـد. یـون ایتریم (⁺³ Y) اگرچه در گروه فلزات واسطه از جدول تناوبی قرار دارد اما خواص آن بسیار مشابه با عناصر گروه لاتانیدها است [۶ و م]. شباهت بین ایتریم و ٤٦) اگرچه در گروه فلزات واسطه از جدول تناوبی قرار دارد اما خواص آن بسیار مشابه با عناصر گروه لاتنانیدها است [۶ و م]. شباهت بین ایتریم و لاتنانیدها در شعاع اتمی و حد حلالیت آن در مواد است. ایتریم به دلیل خواص طیف نمـایی و نـوری جالب، دوپنت مناسبی برای کاربردهای اپتیکی میباشد. شیشه– سرامیکهای بر پایه میکا به دلیل قابلیت ماشـینکاری، خـواص ماف با قابلیت مندینکاری، خلواص طیف نمـایی و نـوری منحصر به فرد الکتریکی، حرارتی و بیولوژیکی در بین سرامیکها شناخته شدهاند. شیشه– سرامیکهای میکا به دلیل قابلیت ماشـینکاری، خـواص ماشینکاری، پتانسیل کاربرد در زمینههای اپتیکی میباشد. سیشه– سرامیکهای بر پایه میکا به دلیل قابلیت ماشـینکاری، خـواص ماشینکاری، پتانسیل کاربرد در زمینههای اپتیکی در بین سرامیکها شناخته شدهاند. شیشه– سرامیکهای میکا توسط گروهی از پژوهشگران مورد ماشینکاری، پتانسیل کاربرد در زمینههای اپتیکی را دارند. ساخت شیشه– سرامیک های میکا توسط گروهی از پژوهشگران مورد مطالعه قرار گرفته است [۹-۲]. تاروتا و همکاران، خواص نوری شیشه– سرامیکهای میکا دوپ شده با یونهای اروپـیم [۱۰] و سریم [۳] را بررسی نموده است. تاکنون گزارشی در مورد شیشه– سرامیکهای میکای دوپ شده با یونهای اروپـیم ایا] و سریم [۳] را بررسی نموده است. تاکنون گزارشی در مورد شیشه– سرامیکهای میکای دوپ شده با یونهای اروپـیم ایا به نشده است. برای مطالعه قرار گرفته است [۹] را بررسی نموده است. تاکنون گزارشی در مورد شیشه– سرامیکهای میکای دوپ شده با یونهای اروپـیم ایا رسیری را مکان استفاده از ایتریم به عنوان دوپنت و تاثیر آن بر خواص نوری شیشه– سرامیک میکاه ایتریای به میزان ۱۰ درمد وزنی به مواد اولیه شیشه میکایی مینه میکایی انه میزان ۱۰ درمد وزنی مروسی مکان استفاده از ایزایی مین و دوپ آنینکی میانگان میزان ۱۰ در

۲- روش آزمایش

ترکیب شیمیایی شیشه به صورت ۹۴/۹ درصد وزنی ۸۲۶۲ Li_{1.5}Mg₃AlSi_{4.5}O_{13.25}F2 درصد وزنی MgF₂ است که از مرجع [۹] انتخاب شد.

اجزای سازنده شیشه	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Li ₂ O	MgF ₂	
(درصد وزنی)	46/46	8/76	20/04	9/52	15/20	

جدول ۱ – ترکیب شیمیایی و اجزای سازنده شیشه

مواد اولیه پس از توزین با ترازوی یک کفهای دیجیتال Sartorius ساخت آلمان با دقت ۰/۰۱ گرم، در آسیاب کاملاً مخلوط و همگن شدند. سپس آمیز همگن شیشه پس از کلسینه کردن در دمای C[°]۹۰۰ به مدت یک ساعت، درون بوته آلومینایی تحت فشار متراکم شده و در کوره الکتریکی در دمای C[°]۹۴۵۰ و اتمسفر محیط ذوب شد. زمان نگهداری مذاب شیشه در دمای ذوب حداکثر ۳۰ دقیقه بود. سپس مذاب حاصل را در داخل قالب فلزی ریخته و جهت انجام آنیلینگ در کوره در دمای gT به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی گردید. جهت تعیین دمای تبلور و تغییرات وزنی از دستگاه آنیایز حرارتی همزمان ساعت عملیات حرارتی گردید. جهت تعیین دمای تبلور و تغییرات وزنی از دستگاه آنایز حرارتی همزمان دیلاتومتری (₁T) و ضریب انبساط حرارتی (۵) شیشه با استفاده گردید. مقادیر دمای شیشهای شدن (₁T)، دمای نرمشوندگی Sic دیلاتومتری (₁T) اندازه گیری شد. قطعات شیشهای شکل داده شده در قالب، در کوره الکتریکی مجهز به المانهای حرارتی Sic درای م حرارت داده شدند. شیشه های مزبور با سرعت ۲۰۳۱ مک[°]۵ تا دمای تبلور حرارت دیده سپس در این دما به مدت زمان مخلوط و

نگهداری شده و سپس در کوره تا دمای اتاق سرد شدهاند.

بـ منظـ ور شناسـ ایی نـ وع فازهـ ای بلـ ورین شیـ شه- سـ رامیکهـ ای تهیـ ه شـ ده، از دسـ تگاه پـ راش پرتـ و ایکـ س (XRD, Siemens D-500, Philips Xpert) با پرتو Co Kα استفاده شد.

بررسی ریزساختار نمونهها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM ساخت شرکت Hitachi مدل S-4160) انجام گرفت.

بررسی خواص لومینسانس و طیف نشر نمونهها با استفاده از دستگاه فتولومینسانس ساخت شرکت Eclipse Gary انجام گرفت. نمونههای مورد نظر ابتدا به ابعاد cm³ ۱×۱×۱ برش خورده و سپس تا سطح آینهای شدن پولیش شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فرآیند تبلور

پس از ذوب آمیز شیشه، گرما نگاشت آن (DTA) رسم گردید (شکل ۱). وجود پیک گرمازا در دمای C «۶۵۵ گویای تبلور فازهای کریستالی در این شیشه میباشد.

به منظور تعیین ضریب انبساط حرارتی α ، T_g ، و دمای نرمشوندگی دیلاتومتری T_d ، آنالیز دیلاتومتری بر روی شیشه انجام شد. مقادیر α , T_g و T_d به ترتیب برابر با $T^{-6} k^{-1}$ و α ۵۵۷ و α ۶۰۳ بدست آمد.



در شکل ۳ نتایج آنالیز فازی XRD از ترکیب شیشه آنیل شده نشان داده شده است. نتایج نشان میدهد که شیـشه تهیـه شـده آمورف بوده و در حین سرد کردن و آنیلینگ، کریستالیزاسیون در آن رخ نداده است.



به منظور دستیابی به یک ریزساختار ریزدانه، انجام مرحله جوانهزنی مناسب ضروری است. بنابراین بعد از سرد کردن سریع شیشه (کوانچ کردن) مرحله بعدی شامل یک مرحله جوانهزنی در دمایی است که شیشه در آن دما از جوانهها اشباع می شود و سپس مرحله تبلور است که متعاقباً در دمای بالاتر انجام می شود. فرآیند جوانهزنی معمولاً در دمایی در محدوده بین T_g و T_b انجام می شود. در تحقیق حاضر، دمای جوانهزنی برابر با ۲/(۲_g+T_d) = ۵°۵۰۰ انتخاب شد.

آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونه جوانهزنی شده وجود فاز سلاییت (MgF₂) را در کنار فاز شیشهای نشان داد (شکل ۴). همانطور که در منابع گزارش شده است فاز فلوئوروفلوگوپیت از طریق سلاییت، کندرودیت، نوربرگیت و/یا مولایت رسوب داده می شود [۸۹۸]. در این مطالعه بنظر می رسد که ابتدا سلاییت در فاز جدایش یافته کریستاله شده و سپس به عنوان جوانهای برای میک عمل می کند. نتایج XRD از عملیات حرارتی نمونه ها در دماهای بالاتر مؤید این مطلب است. تاروتا و همکاران گروهی از پژوهشگران می باشند که بر روی شیشه – سرامیک نانوکریستال میکای لیتیمی با درصد بالای فلوراید، تحقیق نمودهاند. ایشان در کار مشابه که در منابع شماره ۲–۹ آورده شده است، وجود فاز کوندرودیت را قبل از تبلور فاز میکا گزارش کردهاند. ولی در این پژوهش، سلایت در الگوهای XRD نمونه ها مشاهده گردید. در این پژوهش دما و زمان های مختلف جوانهزنی بررسی شده و نتایج اصلی و بهینه گزارش گردیده است.



شکل ۴– الگوی XRD از شیشه جوانهزنی شده در دمای C[•]۵۸۰۰ به مدت ۵ ساعت

شکل۵ نتایج آنالیز فازی برای شیشه- سرامیک دوپ شده با ۲³⁺ را نشان میدهد. نتایج بیانگر آن است که بعد از جوانهزنی در دمای C° ۵۸۰ و تبلور در دمای C° ۶۰۰ نانوکریستالهای میکا از نوع فلوئوروفلوگوپیت لیتیم (شماره کارت استاندارد 25-1388 در زمینه شیشهای رسوب میکنند.



۳-۲- مطالعات ميکروسکوپي

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به شیشه کوانچ شده و نمونه های شیـشه-سـرامیک مـشاهده می شود. تصویر جدایش فاز قطره مانند با ابعاد ۵۰–۴۰ نانومتر را نشان میدهد. بنظر می رسد کـه شیـشه در هنگـام سـرد شـدن جدایش فازی از نوع باینودال (جوانهزنی و رشد) داشته باشد.

در سالهای اخیر مشخص شده است که پیش از عمل جوانهزنی در اکثر موارد جدایش فازی رخ میدهد، آنگاه یکی از فازهای حاصله میتواند استعداد بیشتری برای تبلور نشان دهد (جوانهزنی در داخل آن بهتر و سریعتر انجام میشود). در سیستمهای فلوگوپیت که شامل مقادیر زیادی فلوئور میباشند، فاز شیشه اصلی بعد از سرمایش، شدیداً به دو فاز مایع جدایش مییابد. فلوئور در اثر جایگزین شدن به جای اکسیژن میتواند باعث افزایش سرعت جدایش فازی در شیشه شود، زیرا در اثر جایگزینی آنیون -T به جای -O² شبکه شیشه شکسته شده و گرانروی آن کاهش مییابد. در این رابطه یونهای +Mg² نیز نقش مهمی دارنـد و عدد کئوردیناسیون آنها در طول جدایش فازی از ۴ به ۶ افزایش مییابد.

شکل ۶۵ تصویر شیشه را پس از ۵ ساعت عملیات حرارتی در دمای جوانهزنی نشان میدهد. ذرات ریـز کـه در شـکل مـشاهده می شوند ابعادی در حدود کمتر از ۵۰ نانومتر دارند و با EDAX قابل شناسایی نمیباشند. الگوی پراش اشعه ایکـس مربـوط بـه شیشه پس از عملیات حرارتی در دمای جوانهزنی پیکهای بسیار ضعیف مربوط به سلاییت را نشان میدهـد. در طول عملیات مرارتی ابتدا فرض می شود که فاز سلاییت پس از جدایش فازی از فاز شیشه مادر کریستاله می شود. افزایش درجه حرارت باعث می شود که ایز ساین می دهـد. در طول عملیات مرارتی ابتدا فرض می شود که فاز سلاییت پس از جدایش فازی از فاز شیشه مادر کریستاله می شود. افزایش درجه حرارت باعث می شود که ای سایر که فاز سلاییت پس از جدایش فازی از فاز شیشه مادر کریستاله می شود. افزایش درجه حرارت باعث می شود که این کریستالها به عنوان مکانهای جوانهزنی فاز میکا عمل کنند و با تبدیل شدن به فاز میکا در دمای بالاتر ناپدیـد می شوند. عدم وجود فاز سلاییت در نمودار RRD بعد از جوانهزنی فاز میکا، مؤید همین مطلب است. با افزایش دما و پیشرفت می شوند. عدم وجود فاز میکا فاز اصلی در نمونه می شود. هرچند بررسیهای RRD حاکی از وجود فازهای در نمونار می اند. در مای ترین در می می می می مورد که از سلاییت در نمودار RRD بعد از جوانهزی فاز میکا، مؤید همین مطلب است. با افزایش دما و پیشرفت می شوند. در ریزسالیزاسیون، فاز میکا فاز اصلی در نمونه می شود. هرچند بررسیهای RRD حاکی از وجود فازهای دیگـری ماننـد فرآیند کریستالیزاسیون، فاز میکا فاز اصلی در نمونه می شود. هرچند بررسیهای RRD حاکی از وجود فازهای دیگـری ماننـد

تصویر SEM مربوط به نمونه شیشه- سرامیک دوپ شده با یونهای ^۲³⁺ در شکل ۶۰ مشاهده می شود. همانطور که در تصویر مشخص است بعد از عملیات حرارتی در دمای C°۰۰۶ به مدت ۱۵ ساعت، نانوکریستالهای میکا به طور یکنواخت در زمینهای شیشهای رسوب می کنند. اندازه نانوکریستالها را می توان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و یا معادلـه شرر برابر شیشهای رسوب می کنند. اندازه نانوکریستالها را می توان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و یا معادلـه شرر برابر شیشهای رسوب می کنند. اندازه نانوکریستالها را می توان با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و یا معادلـه شرر برابر تعیین نمود. در این تحقیق از رابطه شرر برای محاسبه اندازه کریستالیتها استفاده شد. اندازه کریستالیتها طبق معادله شرر برابر با ۳۵ نانومتر بدست آمد. ابعاد بسیار کوچک کریستالهای میکا سبب می شود کـه علیـرغم وجـود مقـدار قابـل تـوجهی از فـاز کریستالی در زمینه شیشهای، در وی شیشه– سرامیک در شکل ۶۰ مشاهده می شود. بر برابر کریستالی در زمینه شیشهای بر بوی شیشه می از ماز در اعلی تـوجهی از فـاز کریستالی در زمینه شیشهای، قطعه شفافیت خود را حفظ نماید. تصویر نمونه شیشه– سرامیک در شکل ۶۰ مشاهده می شود. که علیـرغم وجـود مقـدار قابـل تـوجهی از فـاز بطور کلی نتایج آنالیزها بر روی شیشه– سرامیک بدون دوپنت و شیشه– سرامیک دوپ شده با ایتریا نـشان داد کـه ایتریـا اثـر چندانی بر جدایش فازی شیشه و مورفولوژی کریستالها ندارد ولـی کریـستالیزاسیون میکـا را ترغـب نمـوده و میکـا در دمـای کمتری شروع به کریستاله شدن می کند. بدیهی است که باید مطالعات بیشتری در مورد اثر ایتریم بـر خـواص مختلـف شیـشه– سرامیک، بهینه کردن درصد دوپنت برای دستیابی به شدت نشر بالا و... صورت بگیرد.



شکل ۶– تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار a) شیشه کوانچ شده، Y^{3+} شیشه جوانهزنی شده در دمای $^{\circ}C$ ۵۸۰ بمدت ۵ ساعت و c) شیشه – سرامیک دوپ شده با Y^{3+} (b

۳-۳- خواص لومینسانس

به منظور دستیابی به خواص نشر، اکسید ایتریم به میزان ٪۱ وزنی به ترکیب اولیه شیشه اضافه گردید. طیف لومینسانس مربوط به نمونههای شیشه و شیشه– سرامیک با طول موج تحریک ۳۶۰ نانومتر در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به منابع و مقالات، طول موج تحریک عناصر گروه لانتانیدها معمولاً ۳۶۰ نانومتر و یا ۲۵۴ نانومتر میباشد. با این حال، در این پژوهش با استفاده از دستگاه فوتولومینسانس ابتدا تحریک تمام طول موجها مورد آزمایش قرار گرفته و سپس طول موج ۳۶۰ نانومتر به عنوان طول موج تحریک مناسب انتخاب گردید. پیک نشر مربوط به دو نمونه شیشه و شیشه– سرامیک در محدوده نور مرئی و در طول موج تقریبی ۴۲۰ نانومتر مشاهده شد. میتوان گفت انتقالات الکترونی در تراز بیرونی ۴۵ از یونهای ^۲⁴ منشأ نشر نور آبی در شیشه و شیشه– سرامیک میباشند زیرا همانطور که در شکل ۷ مشاهده میشود شیشه و شیشه– سرامیک بدون دوپنت خاصیت نشر ندارد. یونهای ایتریم باعث تغییر در ساختار الکترونی ماده شده و با ایجاد یک سری ترازهای الکترونی فرعی سبب نشر نور در این مواد میشود. شیشه– سرامیک دوپ شده میتواند برای کاربرد در دیودهای نشر نور سفید و مواد لیزر مناسب باشد [۳]. وجود حالت دو لبهای در طیف نشر در موقعیت بیشینه شدت میتواند به این دلیل باشد که دو انتقال الکترونی در یـون ایتریم اتفاق میدهد که انرژی آنها نزدیک به هم میباشد.







برای دستیابی به تصاویر شفافتر از نورتابی نمونهها میتوان از تصاویر نورتابی ذرات در زیر کابین ماورابنفش نیز استفاده نمود. در نمونههای شیشه، حضور یونهای اپتیکی در زمینه شیشه باعث نشر نور می شود. اما در شیشه – سرامیک قسمتی از این یونها وارد ساختار کریستالها می شوند و نشر نور در شیشه – سرامیک هم ناشی از یونهای موجود در شیشه بوده و هم ناشی از یونهایی که وارد ساختار کریستالها می شوند و نشر نور در شیشه – سرامیک هم ناشی از یونهای موجود در شیشه بوده و هم ناشی از یونهایی که وارد ساختار کریستالها می شوند و نشر نور در شیشه – سرامیک هم ناشی از دونهای موجود در شیشه بوده و هم ناشی از یونهایی که وارد ساختار کریستالها شدهاند. کاهش شدت پیک نشر و پهن شدن آن در نمونه شیشه – سرامیک نشان دهنده این مطلب است که پدیده نشر، ناشی از یونهای ⁺³ در هر دوی فاز شیشهای و کریستالهای فاز میکا می باشد. تاروتا نیز در بررسی خواص لومینسانس شیشه – سرامیک میکای دوپ شده با سریم این مطلب را گزارش نموده است [۳]. در نمونه عملیات حرارتی شده به دلیل جدایش میکا میزان فاز شیشه کاهش یافته و در نتیجه شدت پیک نشر کم می شود. به منظور دستیابی به بیشترین شدت نشر و پیک نشر باریک، باید درصد دوپنت و شرایط تولید را به گونهای بهینه نمود تا تمام یونهای دوپنت وارد ساختار کریستال ها شوند.

۴- نتیجهگیری

۱- شیـشه-سـرامیک نانوکریـستال و شـفاف میکـای لیتیمـی را مـیتـوان از شیـشههـایی بـا ترکیـب ۹۴/۹ درصـد وزنـی ۵/۱ + Li_{1.5}Mg₃AlSi_{4.5}O_{13.25}F2 درصد وزنی MgF₂ تهیه نمود. حضور منیزیم فلوراید اضافه بر ترکیـب میکـا سـبب تـشدید جدایش فازی در شیشه پایه و تشکیل مقدار زیادی فاز میکا میشود. ۲- برای دستیابی به ریزساختاری یکنواخت و ریزدانه، انجام مرحله جوانهزنی مناسب ضروری است. عملیات حرارتی در دمای ° ۵۸۰۵ و به مدت ۵ ساعت (مرحله جوانهزنی) و گرمایش در دمای °۶۰۰ و به مدت ۱۵ ساعت (مرحله رشد)، سبب تبلور نانوکریستالهای میکا با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر در زمینه شیشه میشود. ابعاد بسیار کوچک کریستالهای میکا سبب می شود که علیرغم وجود مقدار قابل توجهی از فاز کریستالی در زمینه شیشهای، قطعه شفافیت خود را حفظ نماید. ۳- افزایش ایتریا به میزان ۱ درصد وزنی به ترکیب شیشه اولیه، باعث ایجاد خواص لومینسانس در شیشه و شیشه- سرامیک می شود. انتقالات الکترونی در تراز ۴۵ از یونهای ^{۲۵}۲ منشأ نشر نور آبی در نمونهها می باشد.

مراجع

- Beall G., Pinckney L., "Nanophase glass-ceramics," American Ceramic Society, Vol. 82[1] pp. 5-16, 1999.
- Shinozaki K., Honma T., Komatsu T., "Elastic properties and Vickers hardness of optically transparent glass-ceramics with fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals," Materials. Research Bulletin Vol. 46, pp. 922-928, 2011.
- Taruta S., Iwasaki Y., "Microstructure and luminescent properties of Ce-doped transparent mica glass-ceramics." Material Science and Engineering B, in Press.
- 4. Gancalves M., "Rare earth-doped transparent glass-ceramics." C. R. Chimie, Vol. 5, pp.845-854, 2002.
- Shakeri M. S., Rezvani M., "Optical band gap and spectroscopic study of lithium alumino silicate glass containing Y³⁺ ions." Spectrochimica Acta Part A Vol.79 pp. 1920-1925, 2011.
- 6. Koechner W., Solid-State Laser Engineering, pp. 45-50, Springer Science, U. S. A., 2006.
- Taruta S., Sakata M., Yamaguchi T., "Crystallization process and some properties of novel transparent machinable calcium-mica glass-ceramics." Ceramics International, Vol. 4, pp. 75-79, 2008.
- Taruta S., Ichinose T., "Preparation of transparent lithium-mica glass-ceramics," Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp. 5556-5563, 2006.
- 9. Taruta S., Suzuki M., Yamakami T., "Preparation and ionic conductivity of transparent glass–ceramics containing a large quantity of lithium–mica," Non-Crystalline Solids, Vol. 354, pp. 848-855, 2008.
- 10. Taruta S., Matsuki M., Nishikiori H., "Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent mica glass-ceramics." Ceramics International, Vol. 36, pp. 1303-1309, 2010.
- 11. Holand W., and Beall G., Glass-Ceramics Technology, pp. 75-190, American Ceramic Society Westerville, 2002.


راهنمای تدوین مقاله

نشریه علمی- پژوه شی علم و مهندسی سرامیک با ه دف گسترش دانش سرامیک به انتشار نتایج پژوهشهای اساتید و محققان و صنعتگران این رشته اقدام مینماید.

موضوعات پذیرش مقاله شامل موارد ذیل است: مواد اولیـه، کاشـی، سـیمان، شیـشه و شیـشه سـرامیکهـا، چینی، لعاب و رنگ، دیرگداز، مـدیریت راهبـردی در صـنعت سـرامیک، نانوسـرامیک، کامپوزیـت، فرآینـد و کنترل کیفیت سرامیکهای اکسیدی و غیر اکسیدی، بیوسرامیک، الکتروسرامیک و موضوعات مرتبط

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱- مقاله شامل بخشهای زیر باشد: مشخصات کامل نویسندگان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عناوین، پست الکترونیکی نویسنده مسئول، چکیده و کلید واژه (به فارسی و انگلیسی) مقدمه یا مرور منابع مطالعاتی، فعالیتهای تجربی، نتایج و بحث، نتیجه گیری، مراجع (به فارسی)

۲- مقاله به صورت یک فایل word شامل متن مقاله همراه با کلیه جداول و شکلها
(جداول و شکلها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

۳- نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد: کاغذ A4 با حاشیه ۲/۵ سانتیمتر از هر طرف و بالا و پایین، متن مقاله به صورت تک ستون، نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت Bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴ ۴- مراجع در متن با شماره مربوط به خود مشخص شوند. متن مراجع و منابع به صورت کامل حاوی نام نویسندگان، عنوان و نام مجله یا کتاب و سال انتشار باشد. مثال:

K. A. Maskall and D.White, "Vitreous Enamelling", (Oxford pregamon Press, 1986) – - شیمی تجزیه پیشرفته، دکتر محمد ادریسی، ۱۳۸۱، انتشارات امید مجد

۵- کلیه تصاویر مقاله با کیفیت طpi ۳۰۰ طورت فایلهای جداگانه (بصورت TIF) و با شماره تصویر (به عنوان مثال Fig3-a.TIF) ارسال گردند.

۶- از به کار بردن آرم شرکت یا موسسات به صورت طراحی در صفحات خودداری به عمل آید.

۷- پس از تحویل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن یا تغییر نام هیچیک از نویسندگان امکان پذیر نیست.

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله، "فرمهای ارسال مقاله" که در سایت نشریه قابل دسترسی است تکمیل و ارسال گردد. مقالات به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار میگیرند. هیات تحریریه نشریه تلاش دارد تا با بررسی دقیق علمی و در کوتاهترین زمان نسبت به بررسی مقالات ارسالی اقدام نماید.

Preparation and luminescence properties of Y-doped transparent glass-ceramics containing of lithium-mica nanocrystals

Vajihe Khani, Parvin Alizadeh

School of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

vajihe.khani@gmail.com

Abstract: In this study, the preparation of transparent glass-ceramics with lithium-mica nanocrystals by melt-quenching method was investigated. The influence of Y^{3+} -doping on the luminescence properties of the parent glass and the glass-ceramics was studied.

Transparent glass-ceramics, in which a large quantity of lithium-mica with particle size of <50 nm was separated, could be prepared by a suitable heat treatment. The observed emission spectra showed that Y^{3+} ions in glass and glass-ceramic were emitted blue light. Theses transparent glass-ceramics are promising materials for white LED and laser materials.

Keywords: Transparent Glass-Ceramic, Nanocrystal, Mica, Luminescence Properties, Optical Applications.

Investigation the effect of MgO and Temperature on Phase separation and porosity of Borosilicate Glasses for use in Glass Membranes

Rouhollah Khosroshahi, Hesam alddin Mohammadi, Vahak K. Marghusian, Hossein Sarpoolaky, Marziyeh Kord

Iran University of Science and Technology, Iran, Tehran

hsarpoolaky@iust.ac.ir

Abstract: The investigation of glass membrane nowadays is very important branch in scientific researches, has a differences sides. One of them is the change in composition of glass membrane for control the phase separation and pore size. The important group of usage composition in glass membrane is the borosilicate glass former. The effect of additives such as CaO and BaO on the these systems has been investigated in some scientist's researches. In this research, the effect of MgO and temperature variation on these compositions and the phase separation quality and their pore size was investigated. Addition of 0, 2, 4 and 6 percent of MgO with change in heat treatment temperature in four temperatures 670°C, 690°C, 710°C, 730°C was investigated. For preparation the glass membranes, after melting the primary composition, the molten glass was cooled and then annealed. Productions heat treated in four temperatures and then etched. After analyzed the samples with SEM, leaching the samples and then samples analyze with porous analysis such as BET and BJH. At the end receiving to mean pore size about 12 nm and although pore size distribution from 5 to 100 nm was the important results of this research. **Keywords:** Glass membrane, Borosilicate glasses, MgO.

Effect of composition on sinterability, crystallization and mechanical properties of degradable glass-ceramics in the P₂O₅-CaO-R₂O-R'O system

Arshia khosraviani, Vahak k.Marghussian, Bijan Eftekhari Yekta

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST)

beftekhari@iust.ac.ir

Abstract: Calcium phosphate based glasses in the system of P_2O_5 -CaO-R₂O-R'O with high Ca/P (\geq 1) were prepared by fritting through. The glass sintering and crystallization performed at 600-1200 temperature interval. Crystalline phases were examined by differential thermal analysis (DTA) and x-ray diffraction (XRD), respectively. The glass-ceramics consisted of crystalline phases such as β -Ca₃(PO₄)₂ and β -Ca₂P₂O₇ with variable amount of glassy phase. Microstructures of glass-ceramics were investigated by scanning electron microscopy (SEM). Mechanical strength of specimens confirmed that the resulted glass-ceramics have high potential to use as biomaterials for bone regeneration in non-load bearing conditions.

Keywords: Glass, Glass-ceramic, Calcium phosphate, Regeneration.

The effect of reducing agent in partial reduction of barium ferrite and production of magnetic nano-composites

Mohamad Jafar Molaei, Abolghasem Ataie, Shahram Raygan

School of Metallurgy and Materials Engineering, College of Engineering, University of Tehran

mjmolaee@ut.ac.ir

Abstract: In this research barium hexaferrite was partially reduced with graphite or carbon black in the mechanical milling medium, to form BaFe12O19/Fe3O4 nano-composites. The resulted nano-composites were heat treated in air at 300, 350, 400 and 500 °C. The milled and heat treated samples were characterized by XRD, VSM and FE-SEM. The peaks of Fe₃O₄ were appeared in XRD patterns of barium hexaferrite and graphite mixture with molar ratio of C:O=0.9 after 40 hrs milling and for molar ratio of C:O=1.1 after 20 hrs milling. For barium hexaferrite and carbon black mixtures, Fe₃O₄ peaks were appeared after 20 hrs for molar ratios of C:O=0.9 and 1.1. This was attributed to the more activity of carbon black compared to graphite. FE-SEM images showed that 20 hrs milled samples were consisted of aggregates with mean particle size of 30 nm. Heat treatment of milled mixtures resulted in an increase in coercivity and saturation magnetization due to the elimination of carbon and reducing of residual stresses. The saturation magnetization was 50.1 emu/g for barium hexaferrite and graphite mixture after 20 hrs milling and heat treating at 400 °C and this value was 55.3 emu/g for barium hexaferrite and carbon black mixture for the same conditions. The difference in the saturation magnetization was attributed to the amount of magnetite phase in the composites.

Keywords: Barium ferrite, mechanical milling, heat treatment, magnetic properties.

Study of ceramic characteristics of clays of Razak and Mishan Formations of Fars Province

Bijan Etemadi, Zahra Zakerabbasi

Department of Earth Sciences, Faculty of Sciences, Shiraz University

etemadi_bi@yahoo.com

Abstract: Razak and Mishan Formations (early to middle Miocene) in Polkavar and Zanjiran areas located in south and southwest of Fars province and Zagros foldbelt. Major minerals are Illite/Muscovite, Chlorite, Calcite, Quartz and minor minerals are Albite, Palygorskite. Analysis of whole rock show high amounts of CaO, MgO and low SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O. Low amount of CEC is due to presence of Illite, chlorite, palygorskite and or absences of vermiculite and montmorilonite. Atterberg limits indicates a rang between 10 to 16. Final conclusion of these investigations indicate the potential usage of these sediments for brick, tile ceramic and earthenwares. Tile specimens were evaluated by XRD, Liner shrinkage drying and firing, LOI, Flexural strength drying and firing, water absorption. These are clear evidences between flexural strength, water absorption (WA), Liner shrinkage and the type of percentage of size grain.

Keywords: clay minerals, Razak & Mishan Formations, CEC, Atterberg limitations.

Investigation effect of stabilized-zirconia on structure of nanocomposite calcium phosphate glass-ceramic/zirconia

Misaq Azizian, Sayed Mahmood Rabiee, Salman Norouzi

Materials Engineering Group, Department of Mechanical Engineering, Babol University of Technology

80

rabiee@nit.ac.ir

Abstract: Homogeneous nano-composite calcium phosphate glass-ceramic/yttri-stablized zirconia by the sol-gel method was prepared and the effect of various amounts of zirconia on microstructure of nano-composite was investigated. After heat treatment at 700 °C, the glass which is produced by the sol-gel method crystallized partially and hydroxyapatite in the range of nanometer formed. Due to ion exchange of calcium and zirconium between hydroxyapatite and zirconia, hydroxyapatite unit cell volume increased. Also, by increasing zirconium, the degree of crystalinity in the glass-ceramic increased. **Keywords:** sol-gel, nano-composite, zirconia, glass-ceramic.

Effect of Temperature on Mechanical and Microstructural Properties of Hydroxyapatite-Alumina/Zirconia Nanocomposites

Esmaeil Salahi¹, Maryam Alidousti², Salaheddin Isafi¹, Iman Mobasherpour¹

¹ Material and Energy Research Center (MERC), ² Iran University of Science and Technology(IUST)

Kesalahi@yahoo.com

Abstract: Two- step sintering (TSS) has been applied, in the present work, to suppress the accelerated grain growth of Hydroxyapatite Zirconia Alumina nanocomposites in the last sintering stage. The average grain size of near full dense specimens made via conventional sintering (CS) was around 400nm. By using novel tow- step sintering, however, the final grain size (200nm) dropped 2 times less than that for specimens produced by the CS method. After densification, the mechanical properties, the relative proportion of TCP formed and the microstructures of the composite were observed. By used of two step sintering, highest hardness and fracture toughness, lowest relative proportion of TCP and nanostructure were achieved.

Keywords: Tow-Step Sintering, Mechanical and Microstructural Properties, Hydroxyapatite- Alumina /Zirconia Nanocomposites.

Iranian Journal of

Ceramic Science & Engineering

Vol. 1, No. 2, 2012 ISSN: 2322-2352

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

Editor in Charge:

Prof. V. K. Marghussian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Editor in Chief:

Dr. H. Sarpoolaky

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar Materials and Energy Research Center Prof. A. Beitollahi Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Prof. F. GolestaniFard Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Prof. J. JavadPour Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Prof. A. Kianvash Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz Prof. F. MoztarZadeh Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology Dr. B. Eftekhari Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Dr. M. A. Faghihi-Sani Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology Dr. A. Nemati Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology Dr. M. Solati Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology Dr. E. TaheriNassaj Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University Adress: ICerS Office, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

P.O.Box: 16845-111 Tel.: +9821-77899399 Fax.: +9821-77899399 E-mail: jcse@ICerS.org www.ijcse.ir Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228