



نشریه علمی
(علمی - پژوهشی)

دوره‌ی سوم شماره‌ی ۴ زمستان ۱۳۹۳

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه‌ی شماره‌ی ۳/۲۳۳۲۰۰ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه‌ی علمی - پژوهشی گردیده است.

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادی‌پور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساچ، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ◀ دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر عبدالرضا سیم‌چی - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ابوالقاسم عطایی - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر پروین علیزاده - دانشگاه تربیت مدرس
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ مهندس حسین قصابی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمد علی هادیان - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر عباس یوسفی - موسسه تحقیقاتی پرتاووس مشهد

داوران این شماره:

- ◀ دکتر ساسان اطرج - دانشگاه شهرکرد
- ◀ دکتر مسعود اعرابی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر حمیدرضا بهاروندی - دانشگاه مالک اشتر
- ◀ دکتر حسن ثقفیان - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمود ربیعی - دانشگاه بابل
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر حمیدرضا صمیم - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر امیر غفاری - دانشگاه ملایر
- ◀ دکتر آیدا فائقی‌نیا - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر هودسا مجیدیان - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر محمد هاشمی - دانشگاه علم و صنعت ایران

فهرست مقالات

- ۱ تهیه و ارزیابی لایه‌های نازک نیتريد کروم در سیستم کند و پاش مغناطیسی با هدف جایگزینی کروم سخت
سارا خمسه، حسام الدین عراقی
- ۹ سنتز ژئولیت LTA و جذب یون کلسیم از آب توسط آن
فرناز کیودوند، حمیدرضا رضایی، جعفر جوادیپور
- ۱۹ سنتز مایکروویوی کاربرد سیلیسیم از خاکستر پوسته برنج فعال شده
نرگس یزدانی، مهین محمدباقرزاده ممقانی، علیرضا ذاکری
- ۲۹ تاثیر عوامل فرآیند بر سنتز کرات مزومتخلخل اکسید قلع
فرشته بیات، علی بیت‌اللهی، سیدمحمد میرکاظمی
- ۳۵ ساخت و بررسی خواص زیست‌سازگاری نانوکامپوزیت HA/UHMWPE برای کاربرد در مهندسی پزشکی
سید علی میرصالحی، علیرضا خاوندی، شمس الدین میردامادی، محمدرضا نعیمی جمال، سید محمد کلانتری
- ۵۱ ساخت کامپوزیت چگال ماشینکاری شونده به روش زینتر بر پایه سیستم‌های شیشه - سرامیک CPMSF و CPNT
وحیده تیزجنگ، سارا بنی جمالی، بهمن میرهادی
- ۶۱ بررسی عوامل موثر بر خواص بدنه‌های سیلیس ذوبی ساخته شده به روش پرس ایزواستاتیک سرد
احسان رزم، حسین سرپولکی، حسین قصابی

تهیه و ارزیابی لایه‌های نازک نیتريد کروم در سیستم کند و پاش مغناطیسی با هدف جایگزینی کروم سخت

سارا خمسه^۱، حسام الدین عراقی^۲

^۱ گروه پژوهشی نانو مواد و نانو فناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش،
^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

khamseh-sa@icrc.ac.ir

چکیده:

به منظور بررسی امکان‌پذیری جایگزینی پوشش‌های جدید با کروم سخت، لایه‌های نازک نیتريد کروم در سیستم کند و پاش تهیه شدند. نتایج بدست آمده نشان داد که ریز ساختار پوشش‌ها به شدت به فشار نسبی گاز واکنشی وابسته است. با افزایش فشار نسبی گاز واکنشی $P(N_2)$ در سیستم، در ابتدا فاز نیتريد شکل می‌گیرد ولی با افزایش بیشتر گازهای واکنشی، پوشش‌ها نظم بلوری خود را از دست داده و حالت آمورف پیدا می‌کنند. تغییر نسبت N_2/Ar باعث کاهش اندازه‌ی دانه‌ی پوشش‌ها شد در حالیکه تاثیر چندانی بر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها نداشت. سختی پلاستیک نمونه‌ها با افزایش نسبی گاز واکنشی افزایش یافت که در ارتباط مستقیم با اندازه‌ی پوشش‌ها و رابطه‌ی هال-پچ بود. این رابطه در نمونه‌ی دارای بیشترین مقدار نیتروژن صادق نبود که با اندازه‌ی دانه‌ی بیش از حد کوچک آن و افزایش عیب مرز دانه‌ای نسبت داده شد. نتایج بررسی مقاومت اکسایش پوشش CrN با بالاترین مقدار سختی نشان داد که این پوشش در دمای $600^\circ C$ بطور کامل اکسید و در دمای $800^\circ C$ بطور کامل از سطح جدا می‌شود. به نظر می‌رسد که با کنترل شرایط لایه نشانی دستیابی به پوشش‌های CrN با خواص مکانیکی بهتر از کروم سخت امکان‌پذیر است و این پوشش می‌تواند از نظر خواص مکانیکی جایگزین مناسبی برای کروم سخت باشد ولی از نظر مقاومت اکسایش این پوشش جایگزین مناسبی برای کروم سخت نیست.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۸ اسفند ۱۳۹۳

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

نیتريد کروم، کروم سخت، لایه نازک، خواص مکانیکی، مقاومت اکسایش

۱- مقدمه

بدن شناخته شده است. در مقابل کروم شش حالت کمیاب و مصنوعی از کروم می‌باشد که یکی از محصولات جانبی فرآیند آّبکاری کروم است و دارای اثرات زیان‌باری بر محیط زیست و اثرات مرگباری بر روی افراد تحت تماس با آن می‌باشد [1]. با توجه به این اثرات زیان‌بار، صنایع مختلف

عنصر کروم به اشکال مختلف در طبیعت وجود دارد و بعنوان عنصری ضروری برای سلامت بدن انسان توصیه می‌شود. کروم سه بعنوان یک ماده ضروری جهت سلامت



نیستند. لایه نشانی فیزیکی فاز بخار روش‌های مختلفی دارد در حالیکه وقتی هدف جایگزینی کروم سخت است، تنها دو روش قابل کاربرد است: کندوپاش مغناطیسی و لایه نشانی فیزیکی فاز بخار بر پایه اشعه الکترونی (EBPVD) [7].

تحقیقات نشان داده‌اند که رابطه‌ای مستقیم و قوی بین ریزساختار و خواص الکتریکی، نوری و مکانیکی لایه‌های نازک وجود دارد. از طرف دیگر ریز ساختار لایه‌ها به شدت تحت تاثیر شرایط لایه نشانی می‌باشد [۱۳-۱۰]. بنابراین به منظور ایجاد خواص مطلوب در یک لایه نازک، باید ریزساختار مناسب، از طریق کنترل شرایط لایه نشانی در آنها به وجود آید. یکی از سیستم‌هایی که در آن شرایط لایه نشانی به راحتی قابل کنترل است، سیستم کندوپاش مغناطیسی می‌باشد. به همین جهت این سیستم بهترین روش برای لایه نشانی لایه‌های نازک بوده و با توجه به قابلیت ساخت این دستگاه در مقیاس صنعتی، در سراسر جهان به طور گسترده به منظور تهیه لایه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. پوشش‌های PVD بسیاری در طی چند دهه گذشته تهیه شده اند ولی تعداد کمی از آنها به منظور کاربرد خاصی تهیه شده‌اند. با توجه به خواص مکانیکی و ریزساختار مناسب ترکیبات نیتريدی، به نظر می‌رسد این پوشش‌ها بتوانند جایگزین پوشش‌های کروم سخت شوند. پوشش‌های TiN و CrN به جهت مقاومت سایشی خوب، ضریب اصطکاک کم و سختی مناسب شناخته شده‌اند که آنها را به منظور کاربردهای ویژه‌ی مهندسی مناسب ساخته است [14-17]. اما نکته‌ی قابل توجه اینست که در مقایسه با پوشش‌های TiN، پوشش‌های CrN دارای خواص مکانیکی بهتر، ضریب

در سال‌های اخیر به دنبال یافتن جایگزینی مناسب برای آن می‌باشند. از طرف دیگر، بازده پایین حمام آبکاری (۱۵٪)، وجود ترک در پوشش نهایی و عدم ضخامت یکنواخت پوشش‌های کروم سخت از عوامل دیگری می‌باشد که صنایع مختلف را به دنبال یافتن جایگزینی مناسب برای این پوشش‌ها کشانده است. تحقیقات متعدد نشان داده است که سه روش می‌تواند جایگزین آبکاری کروم سخت شود که عبارتند از: آبکاری بر پایه کروم [2,3]، روش‌های خشک از قبیل ترمال اسپری [3-5] و لایه نشانی فیزیکی فاز بخار [1, 6-9]. در مورد آبکاری با کروم ۳، این روش پیشرفت زیادی نداشته است و نمی‌تواند از همه جنبه‌ها جایگزین کروم سخت شود. روش دیگر ترمال اسپری است که روشی خشک بوده و می‌تواند ترکیبات متنوعی را پوشش دهد که در حال حاضر در صنایع هوا و فضا به جهت جایگزینی پوشش‌های جدید با کروم سخت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش دو مشکل عمده دارد: قیمت بالا و قابلیت پوشش‌دهی مسطح بطوریکه برای پوشش‌دهی قطعات پیچیده با مکان‌های غیر مسطح کاربرد ندارد. لایه نشانی فیزیکی فاز بخار (PVD) تکنولوژی پاک و خشک دیگری است که می‌تواند جایگزینی مناسب برای آبکاری کروم سخت باشد. در طول چند دهه گذشته این تکنولوژی پیشرفت محسوسی داشته و به‌عنوان بخش مهمی از مهندسی سطح شناخته شده است. سیستم لایه نشانی فیزیکی فاز بخار، قادر به لایه نشانی ترکیبات شیمیایی پیچیده بر سطوح پیچیده و مناطق غیرقابل دسترس از قطعات است که با فرآیند ترمال اسپری^۱ قابل دستیابی

¹ Thermal Spray



قطر 2^و و با خلوص ۹۹/۹۹٪ در اتمسفر Ar+N₂ تهیه شدند. دمای زیر لایه‌ها دمای محیط بود. ساختار بلوری لایه‌ها بوسیله سیستم پراش اشعه ایکس (XRD) مدل Phillips PW-1800 در موقعیت 2θ-θ تعیین گردید. طول موج بکار رفته اشعه Cu ka (0.15406 nm) بود. اندازه دانه لایه‌های نازک با استفاده از فرمول شرر محاسبه گردید:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن τ متوسط اندازه دانه، k فاکتور شکل می‌باشد که مقدار آن حدود یک است، λ طول موج اشعه ایکس، β مقدار پهنای کامل پیک پراش اشعه ایکس در نصف ارتفاع ماکزیمم و θ زاویه براگ می‌باشد. مورفولوژی لایه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) مدل HIT 416002 مورد بررسی قرار گرفت.

خواص مکانیکی نمونه‌ها به وسیله سیستم نانوسختی (Hysitroninc.Triboscop) تحت بار مکانیکی ۵mN اندازه‌گیری شد. به علت حذف اثرات زیرلایه بر خواص مکانیکی لایه‌های نازک، عمق نفوذ الماس در لایه در مقادیر کمتر از ۱۰٪ ضخامت آن ثابت شد.

۳- نتایج و بحث

شرایط تهیه پوشش‌های نیتریدی در جدول ۱ آمده است. پوشش‌های نیترید کروم، تحت فشار کندوپاش مشابه و در نسبت‌های مختلف P(N₂)/P(Ar) تهیه شده‌اند.

اصطکاک پایین‌تر، مقاومت اکسایش بهتر و مقاومت خوردگی بهتری هستند [18-20]. در نتیجه این پوشش می‌تواند کاندید مناسبی برای کاربردهایی باشد که دما بالا است و یا محیط خورنده داریم. پوشش‌های CrN بطور گسترده در پوشش‌های مقاوم استفاده شده است و پیش‌بینی می‌شود که این پوشش‌ها بتوانند جایگزین مناسبی برای کروم سخت باشند [21-23]. چالش پیش روی تهیه این پوشش‌ها در سیستم‌های مختلف لایه نشانی این است که ریزساختار آنها به شدت به شرایط لایه نشانی وابسته است و دستیابی به پوششی با خواص مورد نظر نیاز به مهندسی دقیق شرایط لایه نشانی دارد [24-27].

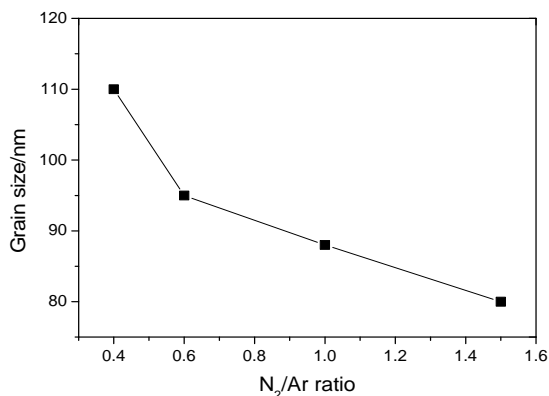
در مقاله‌ی حاضر، رابطه بین شرایط لایه نشانی و ریزساختار لایه‌های نازک نیترید کروم تهیه شده در سیستم کندوپاش مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

قبل از لایه نشانی، زیرلایه‌های شیشه‌ای و استیل که دارای ضخامت ۱ mm و ابعاد ۵×۲ cm² بودند طبق مراحل زیر تمیز شدند: در مرحله اول زیرلایه‌ها با استفاده از مایع ظرفشویی و آب و در مرحله دوم با آب دیونیزه مورد شستشو قرار گرفتند. سپس در حمام اولتراسونیک در طی دو مرحله و داخل محلول‌های الکل و استون، هر کدام به مدت ۱۰ دقیقه شسته شدند. پس از شستشو و خشک کردن، زیرلایه‌ها در داخل دستگاه کند و پاش قرار گرفتند. لایه‌های نازک در یک سیستم کند و پاش مغناطیسی جریان مستقیم و از طریق یک هدف کروم دایره‌ای شکل به



(پوشش‌های CrN-3-5) پوشش‌ها به تدریج حالت نظم کریستالی خود را از دست داده و در نهایت حالت شبه آمورف پیدا می‌کنند. تحقیقات متعدد در سیستم کند و پاش نشان داده است که سرعت کند و پاش ذرات، با افزایش فشار جزئی نیتروژن کاهش می‌یابد [28-30]. علت این امر تشکیل فاز نیتريد بر سطح هدف می‌باشد. در نتیجه کاهش سرعت کند و پاش، تعداد اتم‌ها و ذرات رسیده به سطح زیر لایه کاهش می‌یابد، به علاوه اینکه ذرات و اتم‌های رسیده به سطح پوشش دارای انرژی جنبشی پایین‌تر می‌باشند که این امر مانع نفوذ سطحی اتم‌ها و ذرات رسیده به سطح زیر لایه می‌شود [28]. به علاوه کاهش انرژی جنبشی ذرات رسیده به سطح زیر لایه، منجر به افزایش دانسیته عیوب در پوشش‌ها می‌شود [29]. این عوامل باعث کاهش نظم کریستالی در سیستم، از دست دادن بلورینگی در برد طولانی و تشکیل فاز آمورف در پوشش‌ها می‌گردد [30].

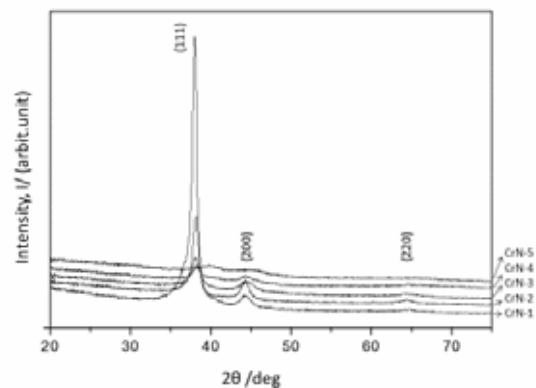


شکل ۲- تغییرات اندازه دانه پوشش‌های نیتريد کروم با تغییر نسبت N₂/Ar.

تغییرات اندازه دانه پوشش‌های نیتريد کروم با تغییر نسبت N₂/Ar در شکل ۲ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود، اندازه دانه پوشش‌ها با تغییر نسبت N₂/Ar بطور

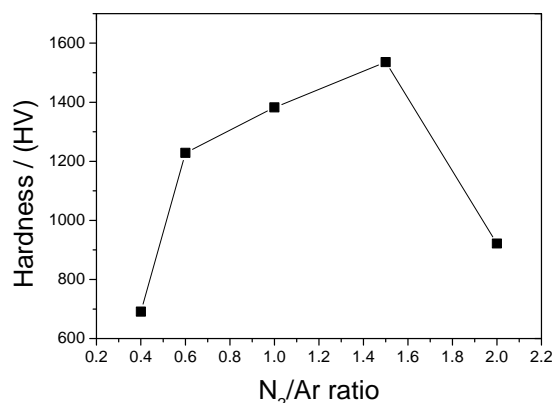
جدول ۱- شرایط تهیه پوشش‌های نیتريد کروم

نام نمونه	دمای زیر لایه حین اعمالی به هدف کروم (V)	ولتاژ	جریان مستقیم اعمالی به هدف کروم (A)	فشار محفظه در فشار نسبی N ₂ /Ar (Pa)	پوشش
CrN-1	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۰/۲۵
CrN-2	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۰/۴۲
CrN-3	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۰/۶۶
CrN-4	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۱
CrN-5	RT	۵۸۰	۱۵-۱۸	۲/۵	۴



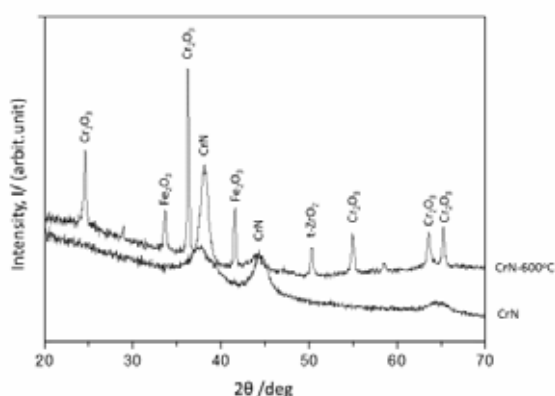
شکل ۱- طرح پراش اشعه ایکس پوشش‌های نیتريد کروم.

نتایج آنالیز XRD پوشش‌های نیتريد کروم در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، با ورود مقدار کمی از نیتروژن (CrN-1) به محفظه کند و پاش، پیک‌های مربوط به فاز fcc- (JCPDS No: 11-0065) CrN پدیدار می‌گردد. پوشش CrN-1 دارای پیک (111) با شدت بالا است ولی با افزایش بیشتر مقدار نیتروژن، پیک (200) رشد می‌کند و پوشش جهت گیری ترجیحی خود را از دست می‌دهد (پوشش CrN-2). در مقادیر بالاتر اکسیژن



شکل ۳- تغییرات مقادیر سختی ویکرز پوشش‌های CrN با نسبت N₂/Ar.

همانطور که می‌دانیم پوشش‌های کروم سخت دارای سختی ویکرز در محدوده‌ی ۹۴۰-۸۴۰ HV دارند. به استثنای پوشش‌های CrN-1 با سختی حدود 691HV و CrN-5 با سختی حدود ۹۲۱ HV، سایر پوشش‌های تهیه شده در طرح حاضر دارای سختی بالاتر از پوشش‌های کروم سخت هستند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که با کنترل شرایط لایه نشانی و ریزساختار پوشش‌های CrN، می‌توان به پوشش‌هایی دست یافت که از نظر سختی (خواص مکانیکی) می‌توانند جایگزینی برای پوشش‌های کروم سخت باشند.



شکل ۴- تصویر پراش اشعه‌ی ایکس پوشش CrN پایه و آنیل شده در دمای ۶۰۰ °C.

مداوم کاهش می‌یابد که تاییدی به کاهش نظم بلوری در پوشش‌های تهیه شده تحت نیتروژن بالاتر است. مقادیر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها که از پیک (111) فاز fcc-CrN آنها محاسبه شده است (جدول ۲) نشان می‌دهد که تغییر نسبت N₂/Ar تاثیر چندانی بر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها ندارد.

جدول ۲- تغییرات مقادیر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها با نسبت N₂/Ar.

نسبت N ₂ /Ar	۰/۴	۰/۶	۱	۱/۵	۲/۳
ثابت شبکه (a)	۴/۰۸	۴/۱	۴/۱	۳/۹	۴/۰۷

تغییرات مقادیر سختی پلاستیک پوشش‌های CrN با تغییر نسبت N₂/Ar در شکل ۳ آمده است. همانطور که مشاهده می‌شود مقادیر سختی پلاستیک نمونه‌ها با افزایش نسبت N₂/Ar در سیستم افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به رابطه‌ی هال-پیچ نسبت داد. همانطور که در طرح پراش اشعه‌ی ایکس پوشش‌ها مشاهده شد با افزایش نسبت N₂/Ar در پوشش‌ها پیک‌ها پهن شده و مقادیر FWHM افزایش یافت که نشان‌دهنده‌ی کاهش اندازه‌ی دانه در پوشش‌هاست. بر اساس رابطه‌ی هال-پیچ رابطه‌ی معکوس بین اندازه‌ی دانه و سختی پلاستیک مواد وجود دارد. از طرف دیگر این رابطه در پوشش‌های نانوساختار دارای محدودیت است بطوری که وقتی اندازه‌ی دانه از یک حدی کمتر می‌شود این رابطه دیگر صادق نیست. علت اینست که با افزایش بیش از حد اندازه‌ی دانه عیوب مرزدانه‌ای افزایش یافته و به علت افزایش لغزش مرزدانه‌ای سختی پلاستیک پوشش‌ها کاهش می‌یابد [31]. به نظر می‌رسد این اتفاق در پوشش CrN-5 رخ داده است.



CrN-4 از حدود ۲۲GPa در دمای محیط به حدود ۵GPa در دمای ۶۰۰°C رسید که تقریباً معادل سختی فاز Cr₂O₃ است که تاییدی بر اکسایش کامل نمونه در این دماست. اندازه‌ی دانه و زبری سطح نمونه‌ی CrN-4 هم افزایش یافت که نشان‌دهنده‌ی اکسایش پوشش می‌باشد.

جدول ۳- تغییرات مقادیر سختی پلاستیک، اندازه دانه و زبری سطح پوشش CrN-4 پایه و آنیل شده.

سختی پلاستیک (GPa)	اندازه دانه (nm)	زبری سطح Rms(nm)	
۲۲/۵	۹۸	۱۷	نمونه پایه
۵/۳	۱۱۰	۲۲	نمونه آنیل شده در ۶۰۰ °C

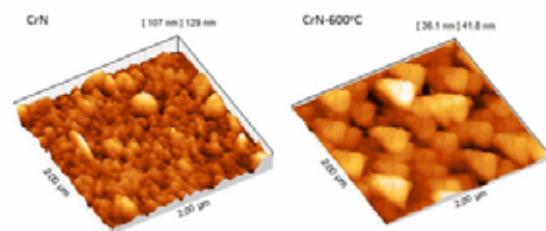
با توجه به نتایج آنالیز ریزساختاری و خواص مکانیکی و مقاومت اکسایش پوشش‌ها می‌توان نتیجه گرفت که این پوشش از نظر خواص مکانیکی می‌تواند جایگزینی برای کروم سخت باشد در حالیکه از نظر مقاومت اکسایش این پوشش جایگزین مناسبی برای پوشش‌های کروم سخت نیست.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج ارایه شده می‌توان نتیجه گرفت که ریز ساختار پوشش‌ها به شدت به فشار نسبی گاز واکنشی وابسته است. با افزایش فشار نسبی گاز واکنشی P(N₂) در سیستم، در ابتدا فاز نیتريد شکل می‌گیرد ولی با افزایش بیشتر گازهای واکنشی، پوشش‌ها نظم بلوری خود را از دست داده و حالت آمورف پیدا می‌کنند. علت این امر کاهش انرژی ذرات برخوردی به زیرلایه در اثر کاهش سرعت لایه نشانی است. تغییر نسبت N₂/Ar باعث کاهش اندازه‌ی دانه‌ی

به منظور بررسی مقاومت اکسایش، پوشش CrN-4 با بهترین خواص مکانیکی انتخاب و در دماهای ۸۰۰ °C، ۶۰۰ تحت اتمسفر محیط آنیل شدند. نتایج آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس پوشش‌ها در شکل ۴ آمده است. پوشش آنیل شده شامل مخلوطی از فازهای (JCPDS No: 38-) CrN و (JCPDS No: 1-1053) Fe₂O₃ (1479) به اضافه‌ی پیک‌های کوچکی از فاز (JCPDS No: 11-) CrN(0065) بود که نشانه‌ای از اکسایش نامناسب پوشش می‌باشد. وجود فاز Fe₂O₃ نشانه‌ای از نفوذ آهن از زیرلایه در حین آنیل است. در مرحله‌ی بعد پوشش CrN در دمای ۸۰۰ °C آنیل شد که منجر به پوسته شدن و جدا شدن پوشش از سطح استیل شد.

به منظور بررسی تغییرات مورفولوژی، زبری سطح و اندازه‌ی دانه‌ی پوشش CrN-4 پایه و آنیل شده از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی از پوشش‌ها در شکل ۵ آمده است. ساختار هرمی شکل با قاعده‌ی مثلثی و رشد اندازه‌ی دانه‌ی پوشش در اثر آنیل در اینجا قابل مشاهده است.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از پوشش CrN پایه و آنیل شده در دمای ۶۰۰ °C.

تغییرات مقادیر سختی پلاستیک، اندازه دانه (بدست آمده از تصاویر AFM) و زبری سطح پوشش CrN-4 پایه و آنیل شده در جدول ۳ آمده است. سختی پلاستیک نمونه‌ی



- HVOF thermal spray coatings on landing gear, Proceedings of AESF Aerospace Plating and Metal Finishing Forum, 2000, 131.
- [5] Editorial G, Sartwell B. E, thermal spray coatings replace hard chrome plating on aircraft components, The Amptiac Newsletter, 3, 1999, 1.
- [6] Navinseck B, Panjan P, Milosev I, PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes, Surface and Coatings Technology, 116-119, 1999, 476.
- [7] Bielawski M, Hard chromium plating alternative technologies, Canadian Aeronautics and Space Journal, 46, 2000, 140.
- [8] Van der Kolk G. J, Fleischer W, Eerden M, Hurmans T, Galvanotechnik, PVD coating as alternative to electroplated chromium, 92, 2001, 3058.
- [9] Bagdonas A, Magnetron sputtering as a certain perspective to alternative to the electrochemical technologies, Environmental Research Engineering and Management, 2, 2003, 55.
- [10] Samano E. C, Clemente A, Díaz J. A, Soto G, Mechanical properties optimization of tungsten nitride thin films grown by reactive sputtering and laser ablation, Vacuum, 85, 2010, 69.
- [11] Chen G. S, Yangn L. C, Tian H. S, Hsu C. S, Evaluating substrate bias on the phase-forming behavior of tungsten thin films deposited by diode and ionized magnetron sputtering, Thin Solid Films, 484, 2005, 83.
- [12] Khamseh S, Nose M, Kawabata T, Saiki A, Matsuda K, Terayama K, Ikeno S, Effect of Deposition Conditions on the Structure and Properties of CrAlN Films Prepared by Pulsed DC Reactive Sputtering in FTS Mode at High Al Content, Materials Transactions, 49, 2008, 2082.
- [13] Khamseh S, Nose M, Kawabata T, Matsuda K, Ikeno S, Influence of total پوشش‌ها شد در حالیکه تاثیر چندانی بر ثابت شبکه‌ی پوشش‌ها نداشت. سختی پلاستیک نمونه‌ها با افزایش نسبی گاز واکنشی افزایش یافت که در ارتباط مستقیم با اندازه دانه‌ی پوشش‌ها و رابطه‌ی هال-پچ بود. این رابطه در نمونه‌ی دارای بیشترین مقدار نیتروژن صادق نبود که با اندازه‌ی دانه‌ی بیش از حد کوچک آن و افزایش عیب مرزدانه‌ای نسبت داده شد. نتایج بررسی مقاومت اکسایش پوشش CrN با بالاترین مقدار سختی نشان داد که این پوشش در دمای 600°C بطور کامل اکسید و در دمای 800°C بطور کامل از سطح جدا می‌شود. با توجه به مقادیر سختی پلاستیک و مقاومت اکسایش پوشش‌ها به نظر می‌رسد که با کنترل شرایط لایه نشانی دستیابی به پوشش‌های CrN با خواص مکانیکی بهتر از کروم سخت امکانپذیر است و این پوشش می‌تواند از نظر خواص مکانیکی جایگزین مناسبی برای کروم سخت باشد ولی از نظر مقاومت اکسایش این پوشش جایگزین مناسبی برای کروم سخت نیست.

مراجع

- [1] Legg K.O, Graham M, Chang P, Rastagar A, Gonzales A, Sartwell B, The replacement of electroplating, Surface and Coatings Technology, 81, 1996, 99.
- [2] Wynn P. C, Bishop C. V, Replacing Hexavalent Chromium, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 79, 2001, 27.
- [3] Pye M, Alternatives to decorative hexavalent chrome electrodeposite, Transactions of the Institute of Metal Finishing, 79, 2001, 83.
- [4] Bruce K. L, Sartwell D, Bretz Ph E, Statues of HCAT/JG-PP program on replacement of hard chrome plating with



gas pressure on the microstructure and properties of CrAlN films deposited by a pulsed DC balanced magnetron sputtering system, Journal of Alloys and Compounds, 503, 2010, 389.

سنتر زئولیت LTA و جذب یون کلسیم از آب توسط آن

فرناز کبودوند، دکتر حمیدرضا رضایی، دکتر جعفر جوادیپور

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

hrezai@iust.ac.ir

چکیده:

نیاز به آب سالم، نیاز همیشگی تمام جوامع بوده و هست هرچند که دسترسی به آن همواره میسر نیست. یکی از عواملی که این دسترسی را با مشکل مواجه می‌کند وجود کاتیون‌های سنگین مانند Ca^{2+} در منابع آب است که خود از مشکلات مهم زیست‌محیطی به شمار می‌رود. این کاتیون‌های سنگین به روش‌های گوناگونی قابل جداسازی هستند که در این مقاله به بررسی نحوه‌ی استفاده از زئولیت‌ها به خصوص زئولیت سنتزی LTA جهت نیل به این هدف پرداخته شده است. دلیل انتخاب زئولیت LTA جهت جداسازی کاتیون‌های Ca^{2+} موجود در آب خاصیت تبادل یونی انتخابی بالای آن است. بدین منظور، سنتر هیدروترمالی زئولیت LTA در اتوکلاو تفلونی با توجه به فرمول ژل $3.5Na_2O:Al_2O_3:2SiO_2:200H_2O$ صورت پذیرفته است که در این پژوهش از لادوکس (Ludox) به عنوان منبع Si و آلومینیوم ایزوپروپوکساید ($Al.isopropoxide$) به عنوان منبع Al در کنار NaOH استفاده نموده‌ایم. با بررسی نتایج XRD و SEM نمونه‌ها در شرایط متفاوت دمایی و زمانی، دمای $65^\circ C$ درجه سانتی‌گراد و مدت‌زمان ۲۸ ساعت را برای فرمولاسیون ژل $3.5Na_2O:Al_2O_3:2SiO_2:200H_2O$ به عنوان شرایط بهینه‌ی سنتر LTA برگزیده شد. پس از اتمام عمل سنتر، میزان جذب کاتیون‌های Ca^{2+} را اندازه‌گیری نموده و سپس با انجام تبادل یونی و جانشین نمودن یون Na^+ با یون Ca^{2+} ، فرایند جداسازی و جذب یون Ca^{2+} بهبود بخشیده شده است. نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان می‌دهد که استفاده از روش پیشنهادی می‌تواند پس از فعال‌سازی، میزان جذب یون کلسیم را در بهترین حالت تا حدود ۲ برابر افزایش دهد. در انتها، با تکرار آزمایش در شرایط دمایی گوناگون، نتایج به دست آمده مورد مقایسه قرار گرفتند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۳ فروردین ۱۳۹۴
پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

زئولیت LTA، تبادل یونی، کاتیون‌های کلسیم، جداسازی کاتیون‌های سنگین

۱- مقدمه

کلسیم، استرانسیم و بارییم هستند. کاربرد تجاری عمده آن‌ها در صنایع به عنوان جاذب سطحی است. از لحاظ ساختاری، زئولیت‌ها چارچوب‌های آلومینوسیلیکاتی هستند که بر اساس یک شبکه سه بعدی بی‌نهایت وسیع از چهاروجهی SiO_4 و AlO_4 که از طریق به اشتراک گذاری تمامی اتم‌های اکسیژن‌شان به هم متصل‌اند، ساخته شده‌اند. ابعاد حفره‌ها و

زئولیت‌ها^۱ بلوره‌های آلومینوسیلیکاته هیدراته از عناصر گروه اول و دوم جدول تناوبی بالأخص سدیم، پتاسیم، منیزیم،

^۱ Zeolite



pH بالا و در دمای خاص صورت می‌پذیرد [۴ و ۵]. آزمایش‌های صورت گرفته نشان می‌دهند که عواملی همچون دما و زمان سنتر بر روی ساختار زئولیت اثر می‌گذارد. از ویژگی‌های زئولیت‌ها می‌توان به سازگاری با محیط‌زیست و پایداری در دماهای بالا، محیط‌های اسیدی و خورنده اشاره نمود [۴].

با توجه به خواص تبادل یونی زئولیت‌ها، کاربردهای متعدد و گوناگونی را می‌توان برای آن‌ها برشمرد. یکی از اصلی‌ترین این کاربردها، نرم کردن آب است. در واقع ظرفیت تبادل یونی بالای زئولیت NaA باعث گردیده است که از آن به‌طور گسترده در تصفیه آب‌های سخت در مواد شوینده استفاده گردد [۶]. آب سخت دارای غلظت بالایی از یون‌های Ca^{2+} و Mg^{2+} است که می‌تواند مشکلات عدیده‌ای را چه برای تجهیزات صنعتی و چه برای سلامت فردی به علت مصارف خانگی ایجاد کند؛ لذا به‌منظور جلوگیری از ایجاد مشکلات دستگاه گوارشی به علت مصرف بیش‌ازحد آب سخت و همچنین جلوگیری از خرابی دیگ‌های بخار، خنک‌کننده برج‌ها و تجهیزات دیگری که با آب سنگین در ارتباط مستقیم هستند، معمولاً سختی آب به شدت تحت مراقبت و کنترل قرار می‌گیرد. در میان زئولیت‌هایی که بدین منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند، زئولیت NaA به‌عنوان زئولیتی مؤثر جهت حذف Ca^{2+} از محلول شناخته می‌شود [۶ و ۷].

۲- بخش تجربی

۲-۱- سنتر زئولیت LTA

زئولیت LTA^1 متعلق به دسته زئولیت‌های نوع A است

¹ LIND TYPE A

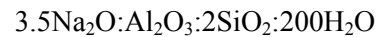
کانال‌های هر زئولیت از مشخصه‌های اصلی آن است که باعث ایجاد پدیده جذب گزینشی، یعنی جذب یک یون یا مولکول خاص در حضور گونه‌های دیگر می‌شود [۱ و ۲].

زئولیت‌ها به دلیل جایگزینی Al^{3+} به جای Si^{4+} دارای بار منفی هستند و برای خنثی نمودن بار، برخی کاتیون‌ها مانند Na^+ ، Ca^{2+} ، Li^+ و K^+ ... به ساختار زئولیت اضافه می‌شوند. این کاتیون‌ها از آنجایی که جزء اصلی ساختار زئولیت نبوده و برخلاف اتم‌های Si و Al پیوند محکمی با ساختار ندارند، به‌سادگی می‌توانند با کاتیون‌های دیگر جایگزین شوند. لذا هر چه تعداد این کاتیون‌های قابل‌تبادل بیشتر باشد، زئولیت مربوطه تمایل و ظرفیت بیشتری برای تبادل یونی خواهد داشت که از این ویژگی معمولاً در فرایند تبادل یونی استفاده می‌گردد. از این رو می‌توان گفت هر چه نسبت Si/Al کمتر باشد و به سمت ۱ میل کند ظرفیت زئولیت برای انجام تبادل یونی افزایش می‌یابد، بدین دلیل که کاتیون‌های تعویض‌پذیر بیشتری در ساختار زئولیت جای می‌گیرند که از طریق جایگزینی آن‌ها می‌توان به خنثی نمودن بار پرداخت. به همین دلیل زئولیت‌های نوع A چون نسبت Si/Al کمی دارند برای تبادل یونی مناسب‌تر هستند [۳]. این زئولیت‌ها شامل حفرات تقریباً کروی هستند که حدود ۱۱ آنگستروم قطر و در حدود ۹۲۵ آنگستروم مکعب حجم دارند. این حفرات تقریباً نیمی از کل حجم بلوری در دسترس برای جذب را تشکیل می‌دهند [۴].

تاکنون روش‌های گوناگونی برای سنتر زئولیت‌ها ابداع گردیده است. یکی از این روش‌ها، بلوره‌ای نمودن ژل‌های آلومینوسیلیکاتی تشکیل‌شده از فلز قلیایی واکنش‌پذیر، به‌وسیله‌ی فرآیند هیدروترمال است. این فرآیند معمولاً در



که از آن معمولاً برای جذب یون‌های کلسیم استفاده می‌شود. فرمول ژل زئولیت LTA به صورت زیر قابل بیان است [۸]:



که با توجه به فرمول فوق، سنتز این ماده نیازمند آب و عناصر سدیم، آلومینیوم، سیلیسیم و اکسیژن خواهد بود. در این پژوهش از لادوکس^۱ ساخت شرکت «شیمیایی دوپونت»^۲ آمریکا که یک کلئید سیلیکا است، به عنوان منبع Si استفاده شده است. همچنین، Al مورد نیاز در سنتز زئولیت، از آلومینیوم ایزوپروپوکساید^۳ با فرمول شیمیایی $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ که متعلق به شرکت مرک^۴ آلمان است، تأمین گردیده است. نهایتاً، به جهت تأمین Na موجود در ساختار زئولیت، از نمک NaOH متعلق به شرکت اسپانیایی «اسکرل»^۵ استفاده شده است.

۲-۲- روش تهیه

ابتدا آب ۲ بار تقطیر همراه با سود درون بشر پلاستیکی ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد. سپس نیمی از محلول را درون بشر پلاستیکی دیگری که حاوی ژل لادوکس هست اضافه کرده و مجدداً به مدت ۳۰ دقیقه با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. (محلول A)

پودر آلومینیوم ایزوپروپوکساید را به آرامی به نیمه دیگر محلول روی هم‌زن اضافه کرده و در دمای محیط روی هم‌زن به مدت ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. (محلول B)

پس از سرد شدن محلول A و رسیدن به دمای محیط، در حین هم‌زدن محلول B را به آرامی به آن اضافه کرده تا ژل تشکیل شود که این ژل به مدت ۴۵ دقیقه با سرعت بالا هم‌زده شد. محلول حاصل شده را درون اتوکلاو تفلون ریخته شد و درون خشک‌کن با دمای مورد نظر قرار گرفت.

در انتها، پس از خروج اتوکلاو از خشک‌کن، ترکیب حاصله با آب مقطر و با کمک سانتریفیوژ چندین مرتبه شستشو داده شد تا به pH ۹ برسد [۴] و سپس در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت قرار گرفت تا آب موجود پس از شستشو خارج شده و پودر زئولیت به دست آید.

۲-۳- بررسی اثر دما و زمان بر سنتز

زئولیت LTA

به جهت بررسی اثر دما و زمان، همچنین برای به دست آوردن حالت بهینه در دماها و زمان‌های مختلف این روند سنتز زئولیت برای شرایط متفاوت تکرار و با یکدیگر مقایسه گردید که نتایج آن در جدول ۱ قابل مشاهده است. در این مرحله جهت بررسی نوع فازهای تشکیل شده، از نمونه‌ها آنالیز تفرق اشعه ایکس^۶ (XRD) با دستگاه JEOL JDX-8030 با تیوب Cu-K α گرفته شده است. همچنین پس از بررسی و مقایسه‌ی نتایج الگوهای XRD در نمونه‌های مورد بررسی، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۷ (SEM) با دستگاه VEGA TESCAN جهت سنجش اندازه و مورفولوژی ذرات متبلور شده استفاده نمودیم.

¹ LUDOXE

² DUPONT CHEMICALS

³ Aluminium isopropoxide

⁴ MERCK

⁵ SCHARLAB S.L.

⁶ X-Ray Diffraction

⁷ Scanning Electron Microscope



Ag> Ti> K> NH₄> Rb> Li> Cs> Zn> Sr> Ba>

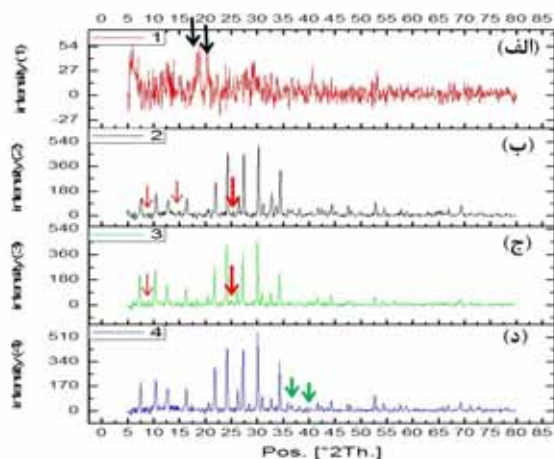
Ca> Ni> Cd> Hg> Mg

با توجه به نتایج حاصله و ترتیب انتخاب‌کنندگی کاتیون‌ها، با جایگزینی تعدادی از یون‌های سدیم درون ساختار با لیتیم از طریق تبادل یونی، میزان جذب افزایش یافته است. به این منظور، ابتدا ۰/۱ گرم از زئولیت را در ۱۰۰ سی‌سی محلول ۱ مولار کربنات لیتیم به مدت ۲۴ ساعت قرار داده تا با تبادل تعدادی از یون‌های سدیم با یون‌های لیتیم، فعال گردد. به دلیل شباهت بیشتر یون لیتیم با کلسیم به نسبت سدیم، امکان تبادل یونی بین آن‌ها افزایش یافته و میزان جذب بیش‌تر می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اثر دما

پس از سنتر زئولیت‌ها در شرایط متفاوت، به جهت تشخیص فازهای موجود در ماده از تمام نمونه‌ها آنالیز تفرق اشعه X گرفته شده است که الگوی XRD نمونه‌های ۱ تا ۴ در شکل ۱ قابل مشاهده است.



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های ۱ تا ۴؛ الف: (نمونه

۱: ۵۰°C- ۲۴ hr)، ب: (نمونه ۲: ۶۰°C- ۲۴ hr)، ج:

(نمونه ۳: ۶۵°C- ۲۴ hr) و د: (نمونه ۴: ۷۰°C- ۲۴ hr)

جدول ۱- شرایط دمایی و زمانی مورد بررسی

شماره نمونه	دما (درجه سانتی‌گراد)	زمان (ساعت)
1	50	24
2	60	24
3	65	24
4	70	24
5	50	48
6	65	20
7	65	28

۲-۴- محاسبه میزان جذب

برای بررسی میزان جذب، محلول‌های ۰/۱ مولار CaCl₂ تهیه شد و به هر ۱۰۰ سی‌سی از این محلول‌ها ۰/۱ گرم زئولیت اضافه شد. برای بررسی تأثیر دما و زمان بر روی فرایند جذب، ترکیب زئولیت و این محلول‌ها در دماهای ۰°C، ۲۵°C و ۵۰°C قرار گرفت و در بازه‌های زمانی ۲، ۴، ۶ و ۲۴ ساعته، میزان تبادل یونی بررسی گردید. میزان جذب و تبادل یونی انجام‌شده در زئولیت، با داده‌های به‌دست آمده از غلظت سنجی^۱ ICPS مدل 7000ver2 بررسی شده است. جهت اطمینان از نتایج حاصله، تمام این فرایند ۲ مرتبه دیگر هم تکرار گردید و نتایج به‌صورت میانگینی از این ۳ جواب به‌دست‌آمده گزارش گردیده است.

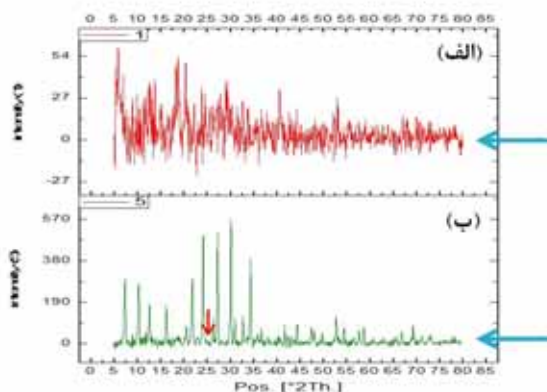
۲-۵- فعال‌سازی زئولیت و بهبود میزان جذب

زئولیت سنتزی A با نسبت مساوی Si به Al، برای کاتیون‌های تک‌ظرفیتی و دو ظرفیتی دارای خاصیت انتخاب‌کنندگی به‌صورت زیر است [۹]:

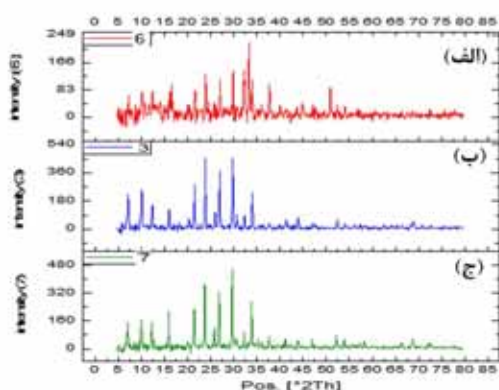
^۱ Inductively coupled plasma spectrometry



نداشته و شرایط مناسب و مطلوبی از نظر تطابق و بلورینگی نسبت به سایر نمونه‌ها دارد.



شکل ۲- الگو XRD نمونه‌های ۱ و ۵،
(۱: ۵۰ °C- ۲۴ hr) و (۵: ۵۰ °C- ۴۸hr)



شکل ۳- مقایسه الگوی XRD نمونه‌های ۳، ۶ و ۷ و بررسی اثر زمان، (۳: ۶۵°C- ۲۴hr) و (۶: ۶۵°C- ۲۰ hr) و (۷: ۶۵°C- ۲۸hr)

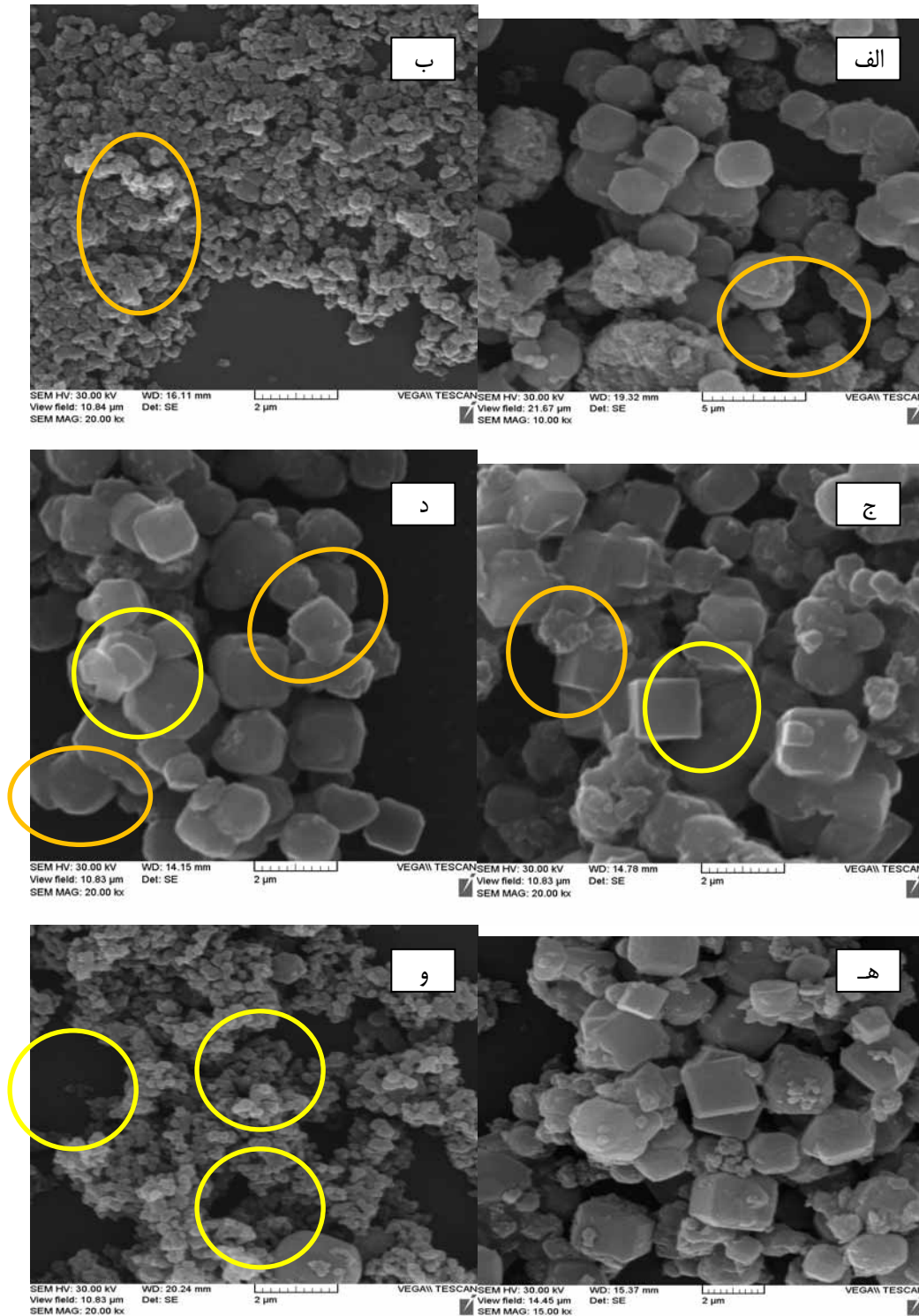
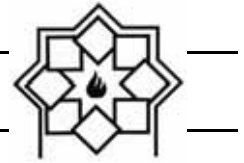
به منظور مشاهده ریز ساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده گردید. در شکل (۴-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۱ با بزرگنمایی 20.00 kx آورده شده است. با توجه به این شکل و شکل (۱-الف) که الگوی پراش این نمونه را نشان می‌دهد، می‌توان گفت همان‌طور که انتظار می‌رفت در نمونه ۱ فازهایی بی‌شکل و پراکنده وجود دارد.

با توجه به شکل ۱-الف این‌گونه به نظر می‌رسد که در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد فاز زئولیت به‌طور کامل شکل نگرفته است و فازهای بلوره نشده بسیاری در ماده باقی‌مانده است. با توجه به شکل ۱-الف و ب می‌توان گفت افزایش دما از ۵۰ درجه سانتی‌گراد به ۶۰ درجه سانتی‌گراد، منجر به جوانه‌زنی و رشد فاز زئولیت LTA شده است. درحالی‌که همچنین مقایسه نتایج نمونه‌های ۲ و ۳ نشان می‌دهد که الگوی پراش نمونه ۳ مشابهت زیادی با نمونه ۲ دارد با این تفاوت که با افزایش دما شدت پیک‌های فازهای اولیه کاهش یافته و پس‌زمینه یکنواخت‌تر گردیده و از میزان فازهای اولیه باقی‌مانده کاسته شده است. بعلاوه با ادامه روند افزایش دما و رسیدن به دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، همان‌طور که در شکل (۱-د) با پیکان مشخص شده است، جوانه‌های فاز زئولیت X در ساختار پدید آمده است.

۳-۲- بررسی اثر زمان

در ادامه، در شکل ۲ به مقایسه الگوی پراش نمونه‌های کد ۱ با کد ۵ و بررسی اثر زمان بر فازهای موجود در ماده پرداخته شده است. نتایج ارائه‌شده در این شکل نشان می‌دهند که مطابق انتظار، با افزایش زمان امکان جوانه‌زنی و رشد فاز زئولیت LTA در ماده به وجود آمده است.

نتایج مقایسه نمونه‌های ۳، ۶ و ۷ که به مدت زمان‌های ۲۰، ۲۴ و ۲۸ ساعت سنتز شده‌اند در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان‌طور که قبلاً هم بیان شده و با توجه به شکل، می‌توان گفت که نمونه کد ۷ با پس‌زمینه هموار، نشان از بلوره شدن فازهای درونی می‌دهد و با توجه به الگوی پراش آن و مقایسه آن با الگوی پراش زئولیت LTA، این‌گونه به نظر می‌رسد که فاز بلوره‌ای غیر از فاز زئولیت LTA



شکل ۴- الف) نمونه ۱، ب) نمونه ۲، ج) نمونه ۳، د) نمونه ۵، ه) نمونه ۶ و و) نمونه ۷.



داده شده است. با کمک این تصویر و با توجه به الگوی XRD این نمونه در شکل (۳-ج)، واضح است که بلوره‌های زئولیت رشد خوبی داشته و به نسبت سایر نمونه‌ها ساختار یکنواخت‌تری دارند.

توجه به نتایج الگوهای پراش XRD نمونه‌ها و تصاویر SEM آن‌ها، نمونه کد ۷ که به مدت ۲۸ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد سنتز شده، به‌عنوان نمونه با شرایط بهینه انتخاب شد و با آن به بررسی میزان جذب کاتیون کلسیم پرداخته شد.

۴- جذب یون کلسیم با زئولیت LTA

نمودار درصد میزان جذب برحسب زمان برای دماهای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای یون کلسیم در شکل ۵ نمایش داده شده است. در این نمودار، درصد میزان جذب میانگین از رابطه ۱ به دست آمده است:

$$\%B = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

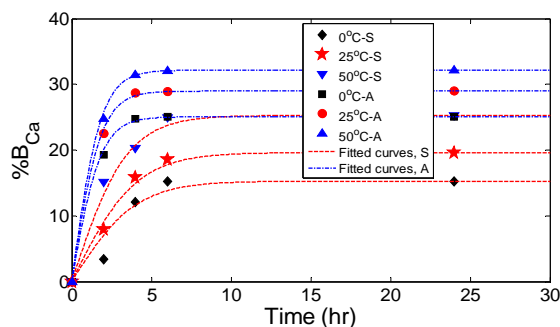
در رابطه بالا C_0 غلظت یون کلسیم موجود در محلول اولیه است. از آنجایی که محلول ۰/۱ مولار مورد استفاده CaCl_2 بوده، غلظت یون کلسیم آن حدود ۴۰۰۰ ppm محاسبه گردید که با مقدار به دست آمده از آزمون ICP اولیه مطابقت خوبی دارد.

با توجه به این شکل می‌توان گفت دما بر مقدار جذب تأثیر مثبتی دارد. به عبارت دیگر می‌توان مشاهده نمود که میزان جذب با افزایش زمان در ابتدا به شدت افزایش یافته است ولی پس از مدتی به مقدار حداکثری خود رسیده و پس از آن افزایش زمان اثر محسوسی بر روی میزان جذب نداشته

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۲ با بزرگنمایی 10.00kx در شکل (۴-ب) نمایش داده شده است. با کمک تصویر (۴-ب) و الگوی پراش نمونه ۲ که در شکل (۱-ب) قابل رؤیت است، می‌توان گفت بلوره‌های زئولیت در حال شکل گرفتن هستند اما در کنار آن فازهای بی‌شکل مواد اولیه باقی مانده است. در شکل (۴-ج) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۳ با بزرگنمایی 20.00kx نمایش داده شده است. با کمک این تصویر و با توجه به شکل (۱-ج) این گونه به نظر می‌رسد که بلوره‌های زئولیت LTA با اندازه حدودی ۱ میکرومتر در ساختار تشکیل شده است که در مقایسه با شکل (۴-ب) فازهای بی‌شکل کمتری درون تصاویر دیده می‌شود. لذا می‌توان چنین برداشت نمود که بر اثر افزایش دما در بخشی از فازهای اولیه باقیمانده بی‌شکل، جوانه‌های زئولیت تشکیل شده و بلورک‌هایی ایجاد گردیده‌اند اما به رشد کامل نرسیده‌اند. در شکل (۴-د) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۵ با بزرگنمایی 20.00kx آورده شده است. با توجه به این شکل و شکل (۲-ب) می‌توان چنین نتیجه گرفت که در نمونه ۵ تعدادی از بلوره‌های زئولیت رشد مناسبی داشته‌اند اما همان‌طور که در شکل نیز مشخص شده، به نظر می‌رسد در کنار این بلورها فازهایی بی‌شکل و پراکنده وجود دارند که احتمالاً فازهای اولیه باقیمانده است. در شکل (۴-ه) می‌توان تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۶ با بزرگنمایی 20.00kx را مشاهده نمود. این شکل گویای این حقیقت است که در این نمونه فازهای بی‌شکل و پراکنده بسیاری وجود دارد. نهایتاً، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۷ با بزرگنمایی 15.00kx در شکل (۴-و) نمایش



می‌رسد در زئولیت فعال، میزان جذب با افزایش زمان در ابتدا به شدت افزایش یافته، اما پس از مدتی به مقدار اشباع خود رسیده است. به منظور بررسی دقیق‌تر اثر فعال‌سازی زئولیت بر روی جذب و مقایسه آن با حالت عادی، در شکل ۷ درصد میزان جذب برحسب زمان بیان شده است.



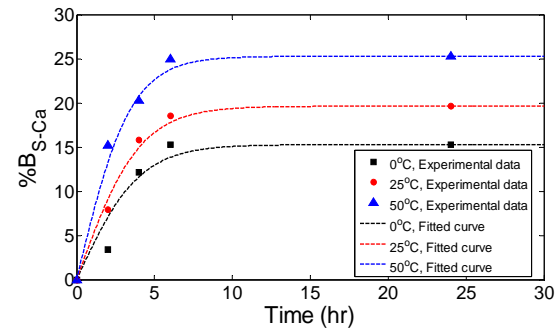
شکل ۷- درصد میزان جذب یون کلسیم در حالت زئولیت عادی و فعال‌شده برحسب زمان

با توجه به شکل ۷ می‌توان گفت، با فعال‌سازی زئولیت میزان جذب برای یون کلسیم حدوداً ۲ برابر شده است. همچنین میزان جذب در هر دما حدوداً ۱۱٪ افزایش یافته و در مدت زمان کمتری به مقدار جذب تعادلی خود رسیده است.

۶- نتیجه‌گیری

در سنتر زئولیت با کاهش میزان دما و همچنین زمان سنتر، در حقیقت نرخ رشد بلوره‌ها و تشکیل شبکه زئولیتی نیز کاهش می‌یابد. از طرفی افزایش دمای سنتری منجر به رشد بیش از حد شبکه زئولیتی و تشکیل فاز زئولیتی فوجاسیت به عنوان فاز رقیب برای زئولیت LTA می‌شود. با توجه به فرمول ژل سنتر زئولیت LTA، $3.5\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 200\text{H}_2\text{O} : 2\text{SiO}_2$ و مواد اولیه مصرفی، بهترین نتیجه از نظر بلورینگی و مورفولوژی ذرات متبلور، از سنتر زئولیت در

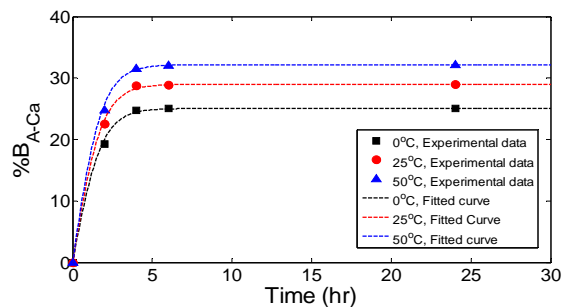
است. این حالت را می‌توان نقطه تعادل در جذب یون‌ها دانست.



شکل ۵- نمودار درصد جذب یون کلسیم

۵- جذب یون کلسیم با زئولیت فعال‌شده

به منظور تحلیل بهتر نتایج، نمودار درصد میزان جذب برحسب زمان برای زئولیت فعال‌شده در دمای 50°C ، 25°C و 0°C برای یون کلسیم در شکل ۶ نمایش داده شده است.



شکل ۶- نمودار درصد جذب یون کلسیم با زئولیت فعال‌شده.

با توجه به شکل ۶ می‌توان چنین نتیجه گرفت که با فعال‌سازی زئولیت می‌توان میزان جذب را افزایش داد. همانند حالت قبل، می‌توان مشاهده نمود که در جذب یون، دما تأثیر بسیار مثبتی دارد. همچنین با توجه به شکل به نظر



Seoud, W. Cotton, J. Easdon, Hard water and soft soap: dependence of soap performance on water hardness. A classroom demonstration, J. Chem. Educ. 82 (2005) 257–25

[۸] سعید شیرازیان، رطوبت‌زدایی از متان با استفاده از غشای زئولیتی، پایان‌نامه دکتری، دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۹۳.

[9] E. C. Thomas, A. C. William, C. S. Anthony, H. W. Brandon, Zeolite A hydrolysis and degradation, Environ. Sci. Technol. 16 (1982) 344–350

دمای ۶۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۸ ساعت به دست آمده است. همچنین نشان داده شد که افزایش دما و زمان روی افزایش درصد جذب یون کلسیم اثر مستقیم دارد. نهایتاً با فعال سازی زئولیت از طریق تعویض یونی لیتیم با قسمتی از سدیم درون ساختار، قابلیت جذب یونی کلسیم افزایش داده شد.

مراجع

- [1] S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta, "Handbook of Zeolites Science and Technology", Marcel Dekker, 2003.
- [۲] ع. حسینی ابری، م. الف. کاوه، م. ر. صالح پرهیزگار، "بررسی ساختار شیمیایی زئولیت‌های طبیعی و مزایای استفاده از آن‌ها به عنوان اصلاح‌کننده‌های خاک‌های کشاورزی"، مجله‌ی علوم پایه‌ی دانشگاه آزاد اسلامی، شماره‌ی ۶۴، تابستان ۱۳۸۶.
- [3] W. Flank, "Adsorption and Ion Exchange with Synthetic Zeolites", ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1980.
- [4] Robson, Harry E. ed. Verified Syntheses of Zeolitic Materials. Gulf Professional Publishing, 2001
- [۵] الف. پاک، "ساخت آزمایشگاهی غشاهای زئولیتی"، رساله‌ی دکتری، دانشکده‌ی مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۲.
- [6] R. Le VanMao, N.T. Vu, S. Xiao, A. Ramsaran, Modified zeolites for the removal of calcium and magnesium from hard water, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1143–1147.
- [7] K. L. V. Osorio, W. de Oliveira, O. A. El

سنتز مایکروویوی کاربرد سیلیسیم از خاکستر پوسته برنج فعال شده

نرگس یزدانی، مهین محمدباقرزاده ممقانی، علیرضا ذاکری

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

zakeria@iust.ac.ir

چکیده:

پوسته‌ی برنج یکی از دورریزهای کشاورزی است که سالانه حجم قابل توجهی را به خود اختصاص می‌دهد. این ماده در عین حال، یکی از منابع اصلی سیلیکا است و می‌تواند به عنوان ماده اولیه در تولید محصولات سیلیکون‌دار مورد استفاده قرار گیرد. در این تحقیق از خاکستر حاصل از احتراق پوسته‌ی برنج برای سنتز کاربرد سیلیسیم استفاده شده است. مخلوط پودر گرافیت و خاکستر پوسته برنج با نسبت معین در آسیای سیاره‌ای فعال‌سازی شد و مخلوط حاصل به شکل قرص فشرده در اجاق مایکروویو خانگی مورد تابش قرار گرفت. مقدار گرافیت (۱/۵ تا ۲/۵ برابر استوکیومتری)، زمان آسیاکاری (۱ تا ۲۰ ساعت) و فشار پرس (۱۰۲ تا ۳۷۴ مگا پاسکال) به عنوان متغیرهای آزمایش انتخاب شدند و ساختار فازی نمونه‌های آزمایش توسط آنالیز پراش اشعه ایکس مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که گرمایش مایکروویو نقش تعیین‌کننده‌ای در واکنش سنتز ایفا می‌نماید. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های فعال شده به مدت ۱ و ۴ ساعت، اثری از کاربرد سیلیسیم مشاهده نشد، اما در نمونه‌های فعال شده به مدت ۱۰ و ۲۰ ساعت پیک‌های مربوط به α -SiC به نشانه‌ی انجام واکنش سنتز شناسایی شدند. به علاوه، معلوم شد که شدت پیک‌های فاز مذکور با افزایش زمان فعال‌سازی بیشتر شده است. همچنین مشخص شد که مقدار گرافیت مصرفی تأثیر به‌سزایی در شکل‌گیری محصول کاربرد سیلیسیم دارد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ آبان ۱۳۹۳

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

خاکستر پوسته‌ی برنج، گرمایش مایکروویو، کاربرد سیلیسیم، فعال‌سازی مکانیکی.

۱- مقدمه

معدنی تشکیل شده است. سهم عمده مواد معدنی از آن سیلیکا است، به طوری که خاکستر حاصل از احتراق کامل پوسته برنج شامل ۸۷ تا ۹۷٪ SiO_2 می‌باشد [۱]. ذخیره‌ی سیلیکای پوسته‌ی برنج آمورف و دارای ساختاری سلولی است [۲]، حال آنکه سیلیکای حاصل از خاکستر پوسته‌ی برنج، بسته به شرایط احتراق، می‌تواند به هر دو حالت آمورف و کریستالی وجود داشته باشد [۳]. سوزاندن پوسته

پوسته‌ی برنج یکی از مهمترین و پرمقدارترین پسماندهای کشاورزی برای کشورهای تولیدکننده برنج (از جمله ایران) به‌شمار می‌رود، چرا که تقریباً یک پنجم وزن شلتوک برنج به پوسته‌ی آن اختصاص دارد. ۷۵ تا ۹۰٪ پوسته برنج از مواد آلی (سلولز، همی سلولز، لیگنین، ...) و بقیه از ترکیبات



برنج امری رایج بوده ولی با مشکلاتی نظیر دفع خاکستر به محیط زیست همراه است. از سوی دیگر، غنای بسیار زیاد خاکستر پوسته برنج از سیلیکا، آن را به عنوان ماده اولیه ارزشمندی برای کاربردهای صنعتی مطرح می‌سازد. بنابراین، فرآوری شیمیایی خاکستر پوسته‌ی برنج ضمن اینکه راه حل مناسبی برای حفظ محیط‌زیست به شمار می‌رود، در عین حال می‌تواند راهکار مناسبی برای تولید مواد ارزشمندی مثل سیلیسیم و ترکیبات مختلف این عنصر نظیر سیلیکا و کاربید سیلیسیم باشد [۴].

کاربید سیلیسیم یک سرامیک ساختمانی مهم است که از آن به دلیل استحکام، مقاومت به خوردگی و هدایت حرارتی بالا، و همچنین ضریب انبساط حرارتی پایین برای کاربردهای دما بالا استفاده می‌شود. به دلیل این مجموعه خواص، کاربید سیلیسیم برای کاربردهای مهندسی و صنعتی مثل دیواره‌ی کوره بلند، ساینده‌ها، نیمه هادی‌ها و تقویت کننده‌های کامپوزیتی گزینه‌ی خوبی است [۵].

تحقیقات مختلفی بر روی سنتز کاربید سیلیسیم با استفاده از پوسته برنج و خاکستر آن صورت گرفته است. در تحقیق کریشنارائو و همکاران [۶]، پوسته برنج خام در کوره مقاومتی گرافیتی تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۴۵ دقیقه پیرولیز شده و رشته‌های α -SiC و β -SiC در دمای ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد به دست آمده است. در تحقیق دیگری، مارتینز و همکاران [۷] از طریق پیرولیز پوسته برنج در یک کوره گازی موفق به سنتز β -SiC شده‌اند. شرایط پهنه فرایند به صورت دمای ۱۳۷۰°C، زمان ماند ۴۰ دقیقه، حضور کاتالیزگر $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ، جریان گاز آرگون ۱/۵ لیتر و اندازه ذرات ۲/۳۶ mm گزارش شده است. با تلفیق

فعال‌سازی مکانیکی و احیای کربوترمی خاکستر پوسته برنج در کوره تیوبی تحت اتمسفرهای مختلف، نانو ذرات بلورین SiC در دمای ۱۵۰۰°C سنتز شده است [۸]. اتمسفر خلاء نسبت به اتمسفر آرگون نتیجه بهتری را به همراه داشته و استفاده از اتمسفر نیتروژن موجب تولید نانو کامپوزیت SiC/Si₃N₄ شده است. لی و همکاران [۹] با به‌کارگیری پوسته برنج کربونیزه شده و احیای کربوترمی آن در اجاق مایکروویو تحت گاز آرگون، موفق به سنتز ذرات و رشته‌های نانوساختار β -SiC شده‌اند. احیای کامل سیلیکا در دمای ۱۳۰۰°C به یک ساعت و دمای ۱۵۰۰°C تنها به ۱۵ دقیقه گرمادهی مایکروویو نیاز داشته است. واکنش کلی کربوترمی سیلیکا برای تولید کاربید سیلیسیم معمولاً با واکنش (۱) بیان می‌شود:



شرایط انجام این واکنش نسبتاً مشکل است چرا که واکنش به‌شدت گرماگیر بوده $\Delta H_{298}^\circ = 618$ (kJ/mol) و شکل‌گیری کاربید سیلیسیم از دمای حدود ۱۵۰۰°C آغاز می‌شود. آسیاکاری پر انرژی با کاهش انرژی فعال‌سازی و افزایش سطح تماس، سرعت واکنش‌ها را افزایش داده، انجام آن‌ها را در دماهای پایین‌تر امکان‌پذیر می‌سازد [۱۰]. همچنین، استفاده از انرژی مایکروویو با گرمایش یکنواخت نمونه منجر به کاهش چشمگیر زمان انجام واکنش در فرایندهای سنتز می‌شود [۱۱]. در زمان گرمایش یکسان، مواد فرآوری شده با مایکروویو خواص یکسان یا بهتری نسبت به مواد ساخته شده به روش‌های گرمایش معمولی نشان می‌دهند. در این تحقیق، به هدف سنتز کاربید سیلیسیم از خاکستر پوسته برنج به روشی

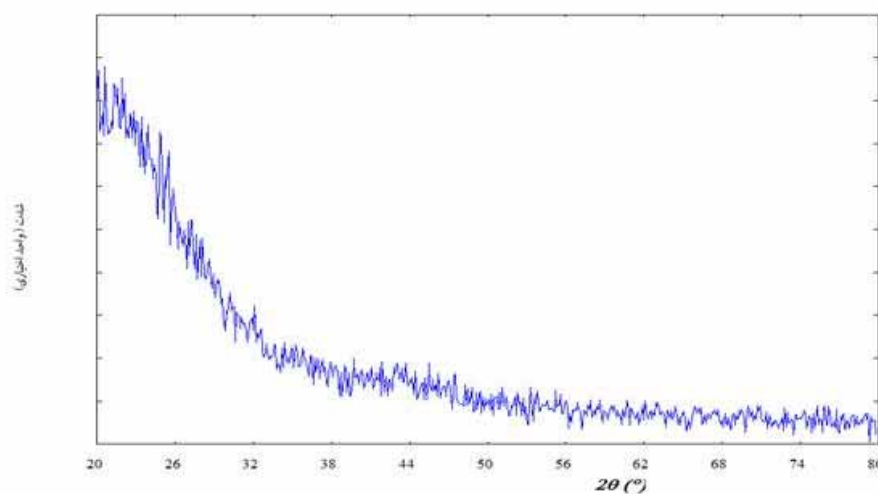


آسان، از تلفیق دو روش فعال‌سازی مکانیکی و گرمایش مایکروویو استفاده شده و تأثیر زمان آسیاکاری و میزان فشرده‌سازی پودر فعال‌شده برای سنتز مایکروویو مورد بررسی و آزمایش قرار گرفته است.

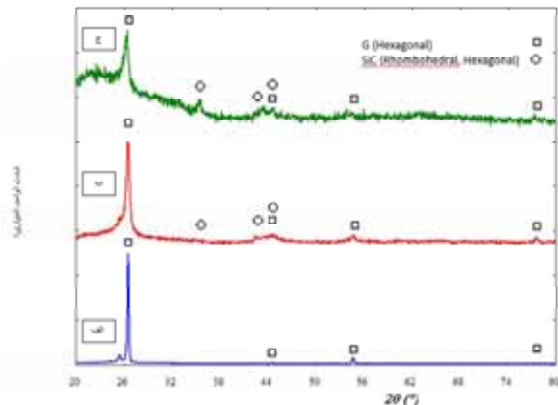
۲- کار تجربی

در این تحقیق از پوسته‌ی برنج کارخانه شالی کوبی در استان گیلان که به صورت نوعی حاوی ۷۵٪ ماده آلی (سلولز، همی‌سلولز، لیگنین)، ۱۷٪ ماده معدنی و ۸٪ رطوبت است استفاده شده است. روش کار به این ترتیب بود که پوسته‌ی برنج ابتدا در یک کوره استوانه‌ای تحت تماس غیر مستقیم با مشعل گازی سوزانده شد و خاکستر حاصل از احتراق در هاون دستی آسیا و از سرند ۳۲۵ مش عبور داده شد. خاکستر پودر شده با بیش از ۹۵٪ SiO_2 به عنوان ماده اولیه سنتز مورد استفاده قرار گرفت. الگوی پراش پرتو ایکس خاکستر مورد استفاده مؤید آمورف بودن محتوی سیلیکای خاکستر است (شکل ۱). همچنین از پودر گرافیت با خلوص بالای ۹۹٪ به عنوان عامل احیاء‌کننده استفاده شد. برای هر

آزمایش حدود ۱۱ گرم از مخلوط پودر گرافیت و خاکستر با نسبت مولی معین (بر اساس واکنش مفروض ۱) به محفظه آسیا از جنس فولاد سخت‌کاری شده وارد شد و چند قطره اتانول به عنوان عامل کنترل‌کننده فرایند به مخلوط اضافه گردید. فعال‌سازی در آسیای سیاره‌ای ساخت داخل در زمان‌های معین و در شرایط ثابت نسبت وزنی گلوله به پودر ۳۰ به ۱ و سرعت گردش محفظه ۷۰۰ rpm انجام گرفت. پس از پایان آسیاکاری، حدود ۰/۵ گرم از مخلوط فعال‌سازی شده در قالب فولادی تحت نیروی اعمالی معین به شکل قرص فشرده درآمد. برای گرمایش مایکروویو، قرص فشرده بر روی تکیه‌گاه آلومینایی در بستری از پودر گرافیت (به عنوان جاذب مایکروویو) دفن گردید و در داخل اجاق مایکروویو به مدت زمان ثابت ۷ دقیقه تحت تابش قرار گرفت. پس از به پایان رسیدن گرمایش مایکروویو و خنک شدن و خردایش قرص در هاون دستی، نمونه پودر شده جهت بررسی تغییرات فازی توسط دستگاه XRD فیلیپس مدل PW-1730 با پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ مورد آنالیز پراش پرتو ایکس قرار گرفت.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس خاکستر پوسته برنج مورد استفاده



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس برای

(الف) نمونه خام، (ب) نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت و (ج) نمونه ۲۰ ساعت آسیاکاری شده و حرارت‌دهی شده در میکروویو

در الگوی پراش ۲-الف تنها پیک‌های مربوط به گرافیت مشاهده می‌شود که با توجه به آمورف بودن خاکستر امری دور از انتظار نیست. مقایسه دو به دوی الگوهای پراش تأثیر عملیات فعال‌سازی و گرمایش میکروویوی را نمایان می‌سازد. در الگوی پراش ۲-ب حضور گرافیت بعد از بیست ساعت آسیاکاری همچنان مشهود است، ولی شدت پیک‌ها نسبت به الگوی پراش ۲-الف کاهش و پهنای پیک‌ها افزایش نشان می‌دهند که این هر دو، نشانه‌ی ریزدانگی، افزایش چگالی عیوب ساختاری و افزایش سطح انرژی ماده است. اما با وجود این ویژگی‌ها که تسهیل‌کننده‌ی انجام واکنش هستند، پیک‌های ضعیفی از فاز α -SiC (با ساختار رومبوهدرال یا هگزاگونال) ظاهر گردیده که بیانگر سنتز مکانوشیمیایی به میزان خیلی کم است. همان‌طور که پیش‌تر ذکر شد، واکنش تشکیل کاربید سیلیسیم واکنشی بسیار گرماگیر است و فرایند آسیاکاری به تنهایی قادر به تأمین این میزان گرما نیست. الگوی پراش ۲-ج نشان می‌دهد که با تنها ۷ دقیقه گرمایش

متغیرهای این تحقیق شامل زمان آسیاکاری، مقدار گرافیت مصرفی بر مبنای استوکیومتری واکنش (۱) و فشار پرس بوده که مقادیر هر کدام از این متغیرها برای آزمایش‌های مختلف در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- متغیرهای تحقیق و مقادیر آنها در آزمایش‌های انجام شده

شماره نمونه آسیاکاری (h)	زمان فشار پرس (MPa)	مقدار گرافیت نسبت به مقدار استوکیومتری
1	170	2
2	170	4
3	170	10
4	170	20
5	102	20
6	238	20
7	306	20
8	374	20
9	170	1/5
10	170	2/5
11	170	2

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی کارآمدی روش ترکیبی

فعال‌سازی مکانیکی - گرمایش

میکروویو

آنالیز پراش پرتو ایکس مخلوط پودر گرافیت و خاکستر پوسته برنج اولیه (نمونه خام)، نمونه فعال شده به مدت ۲۰ ساعت و نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت و حرارت‌دهی شده در اجاق میکروویو در شکل ۲ نشان داده شده است.



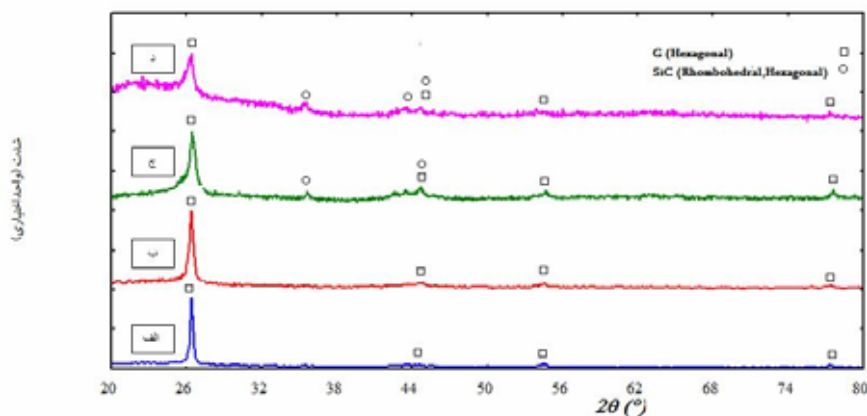
پهنای پیک اصلی فاز گرافیت در زمان‌های مختلف آسیاکاری به وضوح مؤید این مسئله است. همانطور که پیش‌تر گفته شد، پهن‌شدگی پیک‌های پراش نتیجه‌ی ریزدانه‌گی و افزایش عیوب ساختاری است و این هر دو، سرعت واکنش میان مواد واکنش‌گر را زیاد می‌کند. الگوهای پراش مربوط به نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت ۱ و ۴ ساعت (شکل‌های ۳-الف و ۳-ب)، مشابه الگوی پراش نمونه خام، تنها شامل فاز گرافیت بوده و حاکی از این مطلب است که برای انجام واکنش سنتز تحت تابش مایکروویو، شدت فعال‌سازی به حد کافی بالا نبوده است. اولین نشانه‌های انجام واکنش سنتز، برای نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱۰ ساعت مشاهده می‌شود که پیک‌های α -SiC با شدت بسیار ضعیفی در الگوی پراش این نمونه (شکل ۳-ج) ظاهر شده‌اند. ادامه عملیات آسیاکاری تا ۲۰ ساعت موجب فعال‌سازی شدیدتر نمونه، تسهیل واکنش سنتز مایکروویو و تشدید پیک‌های α -SiC شده است (شکل ۳-د). مقایسه دو شکل ۳-ج و ۳-د، اثر مثبت زمان آسیاکاری را بر سرعت‌بخشی به واکنش سنتز مایکروویو نشان می‌دهد.

مایکروویوی نمونه آسیاکاری شده به مدت ۲۰ ساعت، شدت پیک‌های α -SiC به‌طور محسوس افزایش یافته که نشانگر نقش تأثیرگذار و تکمیل‌کننده گرمایش مایکروویو در سنتز این ماده است. البته مقادیر قابل توجهی گرافیت واکنش نکرده هم در نمونه مشاهده می‌شود که بر کامل نشدن واکنش کربوترمی دلالت دارد. لازم به ذکر است که تکمیل واکنش سنتز مستلزم زمان گرمادهی بیشتر و به‌کارگیری توان‌های مایکروویو بالاتر است که به دلیل محدودیت تجهیزات موجود چنین امکانی فراهم نبوده است.

در نتیجه، از مقایسه‌های انجام شده این‌طور معلوم می‌شود که تلفیق فعال‌سازی مکانیکی با گرمایش مایکروویوی به‌صورت معناداری می‌تواند شرایط لازم برای سنتز محصول کاربید سیلیسیم را فراهم آورد.

۳-۲- اثر زمان آسیاکاری

تأثیر زمان آسیاکاری بر ترکیب نمونه‌های سنتز شده از الگوهای پراش پرتو ایکس (شکل ۳) قابل مشاهده و بررسی است. آسیاکاری پراش‌ریزی باعث فعال‌سازی مکانیکی واکنش‌گرها و افزایش سطح انرژی آنها می‌شود. مقایسه



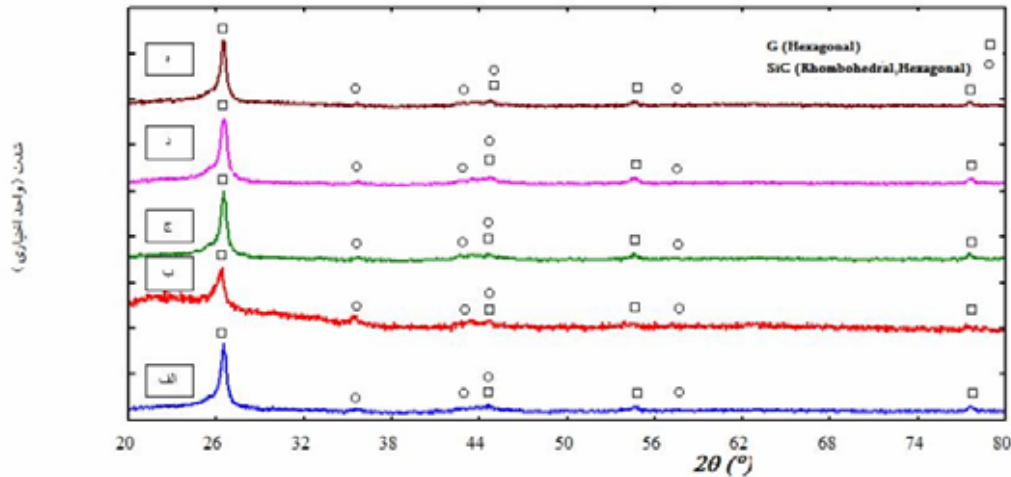
شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف و حرارت‌دهی شده در مایکروویو: (الف) ۱ ساعت آسیاکاری، (ب) ۴ ساعت آسیاکاری، (ج) ۱۰ ساعت آسیاکاری، و (د) ۲۰ ساعت آسیاکاری



۳-۳- اثر فشار پرس

برای بررسی تأثیر میزان فشار پرس بر واکنش سنتز، از مخلوط پودری فعال شده قرص‌هایی با اعمال فشارهای

مختلف تهیه شد و مشابه نمونه‌های قبلی تحت تابش مایکروویو قرار گرفت. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های حاصل در شکل ۴ آورده شده است.



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های حاصل از سنتز پرس شده در فشارهای مختلف: (الف) ۱۰۲، (ب) ۱۷۰، (ج) ۲۳۸، (د) ۳۰۶، و (ه) ۳۷۴ MPa

جدول ۲- داده‌های مربوط به فشار پرس اعمال شده و

درصد تخلخل نمونه‌های قرص

فشار پرس (Psi)	150	250	350	450	550
فشار پرس (MPa)	102	170	238	306	374
ضخامت قرص (mm)	4/29	4/15	4/02	3/97	3/93
چگالی ظاهری (g/cm ³)	1/365	1/456	1/487	1/506	1/586
چگالی حقیقی (g/cm ³)	2/44	2/44	2/44	2/44	2/44
درصد تخلخل	44/1	40/3	39/1	38/3	35/0

سطح تماس ذرات واکنش‌گر در یک مخلوط پودری با دانه‌بندی معین، با میزان فشردگی مخلوط یا فشار پرس کنترل می‌شود و می‌دانیم که هر چه سطح تماس بین واکنش‌گرها بیشتر باشد، واکنش با سرعت و سهولت بیشتری انجام می‌گیرد. فشار پرس، در عین حال کنترل‌کننده درصد تخلخل نمونه نیز هست که عامل مهمی در گرمایش مایکروویو و نیز در سینتیک واکنش‌های دربرگیرنده فاز بخار (مثل واکنش ۱) محسوب می‌شود. جدول ۲ مشخصات نمونه‌های مورد آزمایش، شامل چگالی ظاهری و درصد تخلخل را که از روی ابعاد قرص فشرده قابل محاسبه است، نشان می‌دهد.

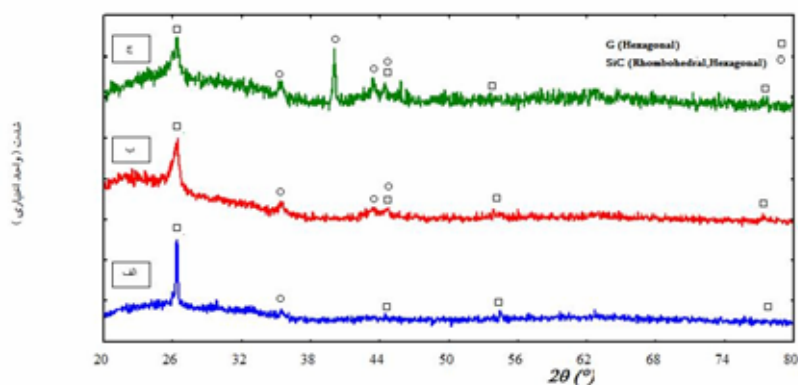


تخلخل کمتر گرما را با سرعت بیشتری به بیرون منتقل می‌کند و لذا برای رسیدن دمای نمونه به دمای بحرانی (دمای لازم برای آغاز واکنش) زمان طولانی‌تری لازم است.

۳-۴- اثر مقدار گرافیت مصرفی

برای بررسی اثر مقدار گرافیت مصرفی، مخلوط‌های پودری حاوی گرافیت به میزان ۱/۵، ۲ و ۲/۵ برابر مقدار استوکیومتری واکنش (۱) به مدت ۲۰ ساعت فعال‌سازی و در فشار بهینه ۱۷۰ MPa فشرده شدند و تحت گرمایش مایکروویو قرار گرفتند. شکل ۵ الگوی پراش نمونه‌های حاصل را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، افزایش مقدار گرافیت تأثیر غیر قابل انکاری بر شدت پیک‌های فاز α -SiC و در واقع شکل‌گیری محصول گذاشته است. این تأثیر مثبت از دو جنبه سینتیکی و فیزیکی قابل توجه است: افزایش میزان گرافیت، اولاً احتمال تماس کامل ذرات سیلیکا با واکنش‌گر کربنی را بالا می‌برد و از این طریق سرعت واکنش سنتز را افزایش می‌دهد، و ثانیاً از آنجایی که گرافیت ماده‌ای با قابلیت جذب مایکروویو خیلی خوب است، این امر منجر به تولید گرمای بالاتر و در نتیجه شکل‌گیری بهتر کاربید سیلیسیم می‌گردد.

همانطور که ملاحظه می‌شود، افزایش فشار از ۱۰۲ به ۳۷۴ مگاپاسکال (حدود ۳/۷ برابر) درصد تخلخل را حدود ۹٪ کاهش داده است. مقایسه کلی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در چنین بازه‌ی کوچکی از تخلخل نشان‌دهنده تفاوت محسوسی در ترکیب فازی نمونه‌های سنتز شده نیست؛ هر چند که شدت پیک‌های مربوط به فاز α -SiC در این نمونه‌ها متفاوت بوده و در مقادیر فشار میانی، مقدار بهینه‌ای را نشان می‌دهد. این‌طور به نظر می‌رسد که واکنش سنتز برای نمونه فشرده شده با فشار ۱۷۰ MPa با تخلخل حدود ۴۰٪ از شرایط مناسب‌تری برخوردار بوده، چرا که شدت پیک اصلی مربوط به فاز α -SiC برای این نمونه (شکل ۴-ب) از بقیه بیشتر است. علت شکل‌گیری ضعیف‌تر α -SiC در فشردگی‌های پائین‌تر می‌تواند به سطح تماس ضعیف‌تر ذرات واکنش‌گر (خاکستر و گرافیت) نسبت داد، در حالیکه برای فشردگی‌های بالاتر، دلیل این امر می‌تواند به مشکل بودن خروج گاز CO (محصول واکنش احیای کربوترمی) از محیط با فشردگی بیشتر مربوط باشد. در سنتز مایکروویوی توجه به نرخ انتقال گرما نیز حائز اهمیت است، چرا که نمونه به صورت حجمی گرم می‌شود و شیب دما از مرکز نمونه به سمت بیرون است. در نتیجه، نمونه‌ی با



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با مقادیر مختلف گرافیت: (الف) ۱/۵، (ب) ۲ و (ج) ۲/۵ برابر مقدار استوکیومتری



۴- نتیجه گیری

α -SiC در نمونه گردید.

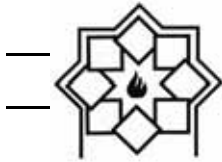
- با توجه به غلبه حضور گرافیت باقیمانده در نمونه‌های سنتز شده و گرماگیر بودن واکنش سنتز، انتظار می‌رود که به کارگیری امواج مایکروویو با شدت‌های بالاتر بتوان به تکمیل شدن واکنش سنتز کمک نمود.

مراجع

- [1] S. Kumar, P. Sangwan, R. Mor V. Dhankhar, and S. Bidra, Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review, Research Journal of Chemical and Environmental Sciences, Vol. 1, issue 5, 126-129, 2013.
- [2] S. Huang, S. Jing, J. Wang, Z. Wang, and Y. Jin, "Silica white obtained from rice husk in a fluidized bed," Powder Technology, Vol. 117, pp. 232-238, 2001.
- [3] G. R. A. Ruksudjarit, "Synthesis of SiO₂ Nanopowder from Rice Husk Ash," Advanced Materials Research, Vol. 55-57, 649-652, 2008.
- [4] M. Bhagiyalakshmi, L. J. Yun, R. Anuradha, and H. T. Jang, "Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting," Journal of Hazardous Materials, Vol. 175, 928-938, 2010.
- [5] م. ث. عابدینی، «کنترل فرآیند تولید واختلالات در کوره بلند»، نشر ارکان اصفهان، ۱۳۷۷.

در این تحقیق، به هدف سنتز ماده ارزشمند کاربید سیلیسیم از پوسته برنج، به عنوان یک دورریز کشاورزی ارزان و در دسترس، مخلوط پودری خاکستر پوسته برنج و گرافیت ابتدا در آسیای سیاره‌ای مورد فعال‌سازی مکانیکی و سپس تحت گرمایش مایکروویو قرار گرفت. به کمک آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس، تغییرات فازی نمونه تحت تأثیر متغیرهای زمان آسیاکاری، میزان گرافیت مصرفی و میزان فشردگی قرص مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. اهم نتایج حاصل از این تحقیق را می‌توان به شرح زیر برشمرد:

- محتوی سیلیکای خاکستر پوسته برنج مورد استفاده از ساختاری آمورف برخوردار بوده است.
- هیچ یک از دو روش آسیاکاری پر انرژی و گرمایش مایکروویو، به تنهایی قادر به پیشبرد مؤثر واکنش سنتز کاربید سیلیسیم در شرایط مورد بررسی نیستند، در حالیکه توانایی روش تلفیقی (گرمایش مایکروویو نمونه فعال شده) برای این منظور به اثبات رسید.
- برای شکل‌گیری کاربید سیلیسیم تحت تابش مایکروویو، فعال‌سازی مخلوط واکنش به مدت حداقل ۱۰ ساعت ضروری است و با افزایش زمان فعال‌سازی، میزان شکل‌گیری محصول (α -SiC) هم افزایش می‌یابد.
- میزان فشردگی مخلوط واکنش تأثیر چندانی روی ترکیب فازی محصول سنتز نداشت، اما بیشترین شدت پیک‌های پراش فاز α -SiC در فشار اعمالی ۱۷۰ MPa (معادل تخلخل ۴۰٪) مشاهده شد.
- افزایش میزان گرافیت در مخلوط واکنش موجب بهبود شرایط سنتز و بالا رفتن شدت پیک‌های پراش فاز



- [6] R. Venkata Krishnarao, Y. Ramchandra Mahajan, T. Jagadish Kumar, "Conversion of raw rice husks to SiC by pyrolysis in nitrogen atmosphere", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, 147–152, 1998.
- [7] V. Martínez, M. F. Valencia, J. Cruz, J. M. Mejía, F. Chejne, "Production of β -SiC by pyrolysis of rice husk in gas furnaces", *Ceramics International*, Vol. 32, 891–897, 2006.
- [8] M. F. Zawrah, M. A. Zayed, Moustafa R. K. Ali, "Synthesis and characterization of SiC and SiC/Si₃N₄ composite nano powders from waste material", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 227–228, 250–256, 2012.
- [9] J. Li, T. Shirai, M. Fuji, "Rapid carbothermal synthesis of nanostructured silicon carbide particles and whiskers from rice husk by microwave heating method", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, Issue 5, 838–843, 2013.
- [10] P. Baláž, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [11] Changhong Dai, Xianpeng Zhang, Jinsong Zhang, Yongjin Yang, Lihua Cao, and Fei Xia, "Microwave Synthesis of Ultrafine Silicon Carbide Whiskers", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 80, 1274–76, 1997.

تأثیر عوامل فرآیند بر سنتز کرات مزومتخلخل اکسید قلع

فرشته بیات، علی بیت‌اللهی، سیدمحمد میر کاظمی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

beitolla@iust.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش کرات مزومتخلخل اکسید قلع (SnO_2) با استفاده از نانوذرات پلی‌استایرن (PS) و سورفکتانت کاتیونی CTAB سنتز شد. تأثیر دما، اتمسفر و رژیم حرارتی کلسیناسیون بر مورفولوژی ذرات حاصل مورد بررسی قرار گرفت. کرات مزومتخلخل SnO_2 سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، آنالیز جذب و واجذب نیتروژن، پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که پس از کلسیناسیون در دمای 500°C کرات مزومتخلخل اکسید قلع با ابعادی در محدوده $20\text{--}30\text{ nm}$ با سطح ویژه $113/278\text{ m}^2/\text{g}$ حاصل می‌شود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۴ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

اکسید قلع، مزومتخلخل، پلی‌استایرن، CTAB

۱- مقدمه

اکسید قلع یک نیمه‌هادی نوع n با نوار ممنوعه بزرگ است ($3/6\text{ eV}$ در 300 K). این ماده به دلیل خواص نوری و الکتریکی ویژه، پایداری بالا و مقاومت خوب در برابر اسید و باز، کاربردهای گسترده‌ای در سنسورهای گاز، الکترودهای باتری لیتیومی، سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگ و قطعات دارای خاصیت فتوکاتالیستی و لومینسانس یافته است [۱-۳]. تاکنون نانو ساختارهای متنوع اکسید قلع مثل نانوسیم‌ها، نانوالیاف، نانوصفحه‌ها و کرات توخالی سنتز شده و خواص نوری و الکتریکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۴]. بررسی‌ها نشان داده‌است که خواص و عملکرد اکسیدهای

فلزی با ساختارهای متخلخل و سطح ویژه بالا بهبود می‌یابد. برای مثال در حسگرهای گاز نیمه‌هادی به دلیل آنکه برهم‌کنش گاز با ماده سبب تغییر هدایت می‌شود، افزایش سطح ویژه می‌تواند سرعت پاسخ و بازیافت حسگر را بهبود بخشد [۲].

در چند دهه اخیر کرات توخالی تک سایز به دلیل مورفولوژی معین، توزیع یکنواخت، دانسیته پایین، سطح ویژه بالا و کاربردهای گسترده توجه زیادی را به سوی خود جلب کرده‌اند. قالب‌های سخت به صورت گسترده‌ای در سنتز کرات توخالی غیرآلی نیز به کار می‌روند. ترکیبات زیادی مثل ذرات پلیمری، غیرفلزی و فلزی می‌توانند به عنوان قالب سخت در این منظور به کار روند. شکل و

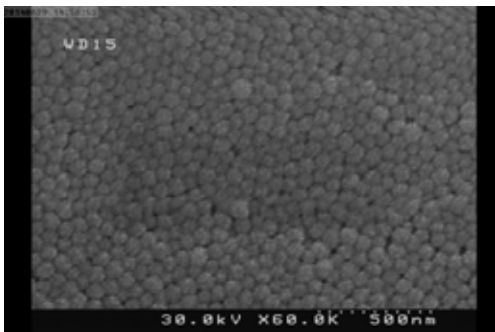


۲-۳- سنتز کرات مزومتخلخل اکسید قلع

به منظور سنتز کرات توخالی اکسید قلع ابتدا ۰/۲ گرم CTAB در مخلوط ۱۰ ml آب، ۵ ml اتانول و ۰/۳۷ ml آمونیا (۲۵٪) حل شد. سپس ۲/۲ ml لاتکس پلی استایرن قطره قطره به محلول اضافه شد. سپس ۱ گرم پیش ماده کلرید قلع به مخلوط اضافه شد و به مدت ۲ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. مخلوط به مدت ۲ روز پیرسازی شد. بعد از ۳ بار شست و شو با اتانول محصول حاصل در دمای 70°C به مدت ۲ ساعت خشک شد. جهت حذف قالبها نمونه در دمای 500°C ، 450°C و 400°C به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا کلسینه شد. کلسیناسیون در اتمسفر نیتروژن به مدت ۲ ساعت در دمای 500°C نیز انجام گردید و پس از سرمایش به دمای محیط جهت خروج مواد آلی در دمای 600°C به مدت ۲ ساعت نگاه داشته شد.

۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات پلی استایرن از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد (شکل ۱). همان طور که مشاهده می شود مورفولوژی نانوذرات سنتز شده کروی بوده و میانگین اندازه ذرات حدود ۸۰ نانومتر است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

پلی استایرن سنتز به روش پلیمریزاسیون امولوسیونی

اندازه کرات توخالی اساساً وابسته به قالب مورد استفاده است. برای مثال کلئیدهای پلیمری مثل پلی استایرن (PS^1) در سنتز SiO_2 ، SnO_2 ، TiO_2 ، Ni(OH)_2 و سایر مواد مورد استفاده قرار گرفته است. قالب های غیرفلزی غیرآلی شامل ذرات کربن و سیلیکا نیز در سنتز اکسیدهای فلزی توخالی مثل VO_2 ، NiO ، MnO_2 و ترکیبات دیگر به کار رفته است [۶۵]. هدف پژوهش حاضر سنتز کرات توخالی اکسید قلع با استفاده از قالب سخت پلی استایرن و قالب نرم CTAB^2 و بررسی عوامل فرآیند بر مورفولوژی ذرات حاصل می باشد.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد اولیه

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، اتانول، آمونیا (۲۵٪)، سدیم دودسیل سولفات (SDS)، سدیم بی کربنات (NaHCO_3) و ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) از شرکت مرک و پتاسیم پرسولفات (KPS) از شرکت آلد ریچ خریداری شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات پلی استایرن

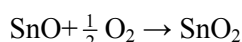
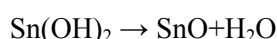
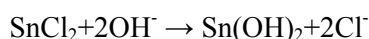
نانوکره های PS به روش پلیمریزاسیون امولوسیونی سنتز شد. ۰/۳۷۵ گرم SDS و ۰/۱ گرم NaHCO_3 در ۸۴ ml در آب دیونیزه حل شد و ۱۵ گرم PS به محلول اضافه شد. مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه در اتمسفر گاز نیتروژن تحت همزدن شدید قرار گرفت. سپس دمای سیستم به 70°C رسانده شد و ۱ ml محلول آبی KPS (۰/۳۷ M) به مخلوط اضافه شد. واکنش به مدت ۱۰ ساعت در اتمسفر نیتروژن ادامه یافت و نانوذرات کروی PS سنتز شد.

¹ Poly Styrene

² Cetyltrimethylammoniumbromide



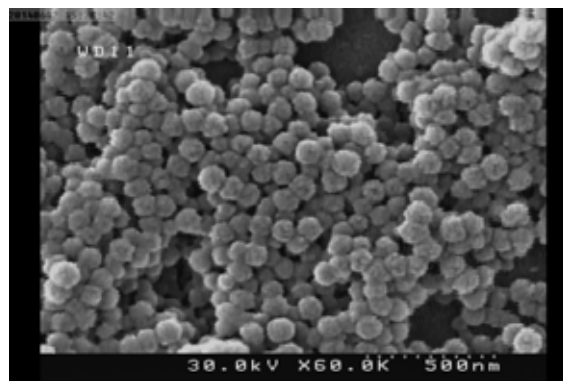
مطرح شده است [۸-۱۰]. یون‌های OH^- از تجزیه باز مورد استفاده مثل آمونیا، سود و اوره حاصل می‌شوند. واکنش‌های هیدرولیز و تراکم در مورد پیش‌ماده کلرید قلع دو آبه در محیط بازی به صورت زیر گزارش شده است:



ابتدا محصول واسطه $\text{Sn}(\text{OH})_2$ در محلول آبی بازی نمک‌های $\text{Sn}(\text{II})$ تشکیل می‌شود که در مرحله بعد با از دست دادن هیدروژن و اکسیداسیون به SnO_2 تبدیل می‌شود [۱۱ و ۱۲].

شکل ۳ آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه پس از خشک شدن را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در محدوده $1100-900 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش پیوندهای C-N در مولکول‌های CTAB نسبت داده می‌شود [۱۳]. برهم‌کنش پیش‌ماده و مایسل‌های CTAB روی فرکانس نوسان پیوندهای اتمی تاثیر گذار است. از آنجایی که هیدروکسید قلع با سر مثبت سورفکتانت اتصال برقرار می‌کند، انتظار می‌رود فرکانس ارتعاشات اتمی پیوند C-N تغییر کند. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود فرکانس ارتعاشات اتمی پیوند C-N در محدوده ۹۰۰ تا ۱۱۰۰ تغییر کرده و برخی از آن‌ها حذف شده است. موقعیت پیک‌ها از اعداد موج 1018 cm^{-1} ، 1043 cm^{-1} و 1066 cm^{-1} به 991 cm^{-1} ، 1024 cm^{-1} و 1058 cm^{-1} تغییر یافته است و ارتعاشات اتمی در اعداد موج 987 cm^{-1} ، 962 cm^{-1} و 937 cm^{-1} حذف شده است.

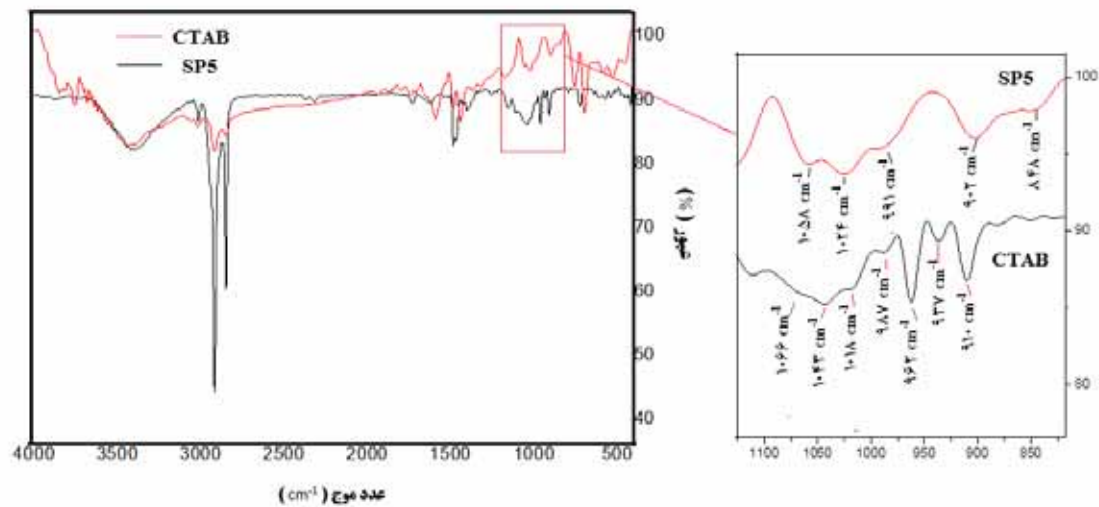
در شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پیش از کلسیناسیون آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مورفولوژی ذرات پیش از کلسیناسیون کروی بوده و پیش‌ماده قلع توانسته پوشش یکنواختی روی مجموعه قالب‌های نرم و سخت ایجاد کند.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه حاوی

قالب‌های آلی بعد از خشک شدن در دمای 70°C

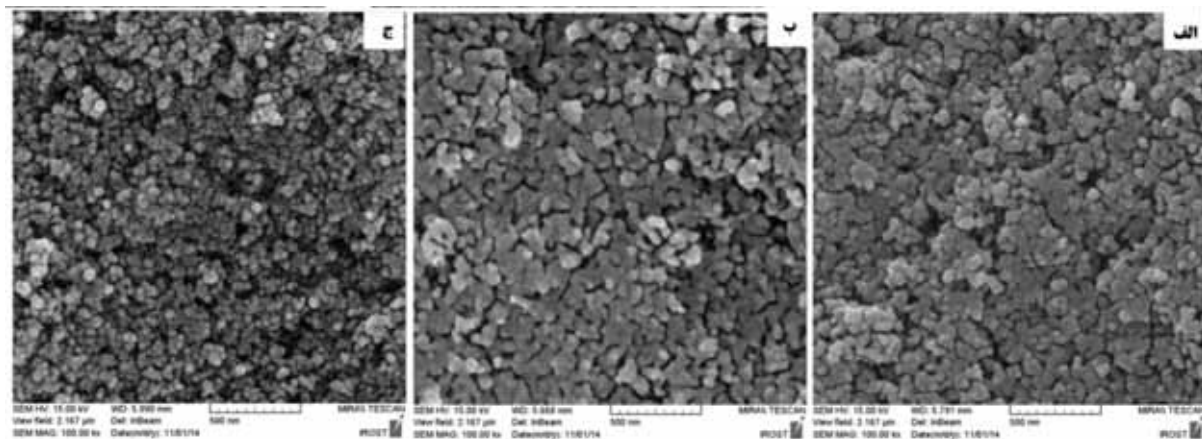
مکانیزم کلی تشکیل مزوساختار با استفاده از سورفکتانت کاتیونی CTAB بر اساس برهم‌کنش الکترواستاتیک بین پیش‌ماده غیرآلی I^+ ، گروه سر مثبت سورفکتانت S^+ و یون متقابل X^- مطرح شده است. در اینجا I^+ یون قلع، S^+ سر مثبت سورفکتانت (CTA^+) و X^- یون هالید Cl^- و OH^- است که به وسیله نیروی پیوند هیدروژنی از نیروی دافعه بین I^+ و S^+ جلوگیری می‌کند. OH^- پیرامون سر مثبت مولکول سورفکتانت کاتیونی (CTA^+) قرار می‌گیرد، بنابراین هیدروکسید قلع پیرامون مایسل‌های CTAB قرار گرفته و توانایی تشکیل مزوساختار را خواهد داشت [۷]. این فرآیند در بررسی‌های متعددی به عنوان مکانیزم تشکیل مزوساختار اکسید قلع با استفاده از سورفکتانت کاتیونی CTAB در محیط بازی و با استفاده از پیش‌ماده کلرید قلع



شکل ۳- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز نمونه حاوی قالب‌های آلی PS (بعد از خشک شدن در دمای ۷۰°C) و CTAB

به نظر می‌رسد پیش از اینکه جداره اکسید قلع متراکم شود، قالب سخت پلی‌استایرن تجزیه شده و باعث جمع شدن کرات می‌گردد. در دمای ۵۰۰°C نانوذرات ریز با اندازه‌ای در محدوده ۳۰-۴۰ nm حاصل شده و مورفولوژی ذرات حاصل به کره نزدیک است.

شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پس از کلسیناسیون در دمای ۵۰۰°C، ۴۵۰°C و ۴۰۰°C به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا رانشان می‌دهد. با توجه به اندازه نانو ذرات کروی پلی‌استایرن سنتز شده، مشاهده می‌شود بعد از کلسیناسیون در هر سه دما ذرات ریزتر از حد انتظار هستند.



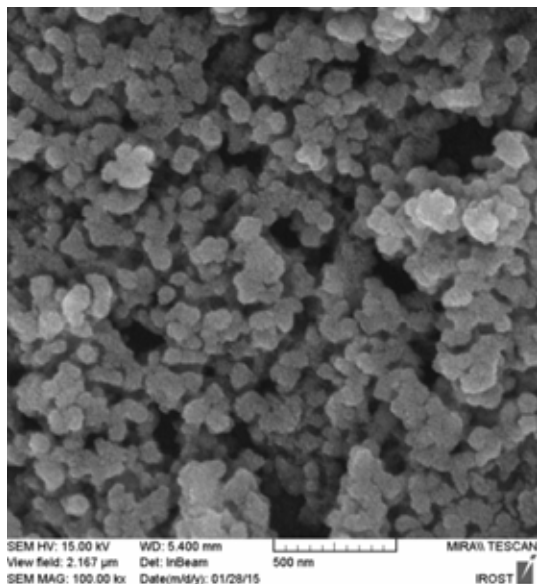
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پس از کلسیناسیون در دمای ۵۰۰°C

درجه سانتی‌گراد در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از خشک شدن، پودر هیدروکسید قلع

نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس بعد از خشک شدن در دمای ۷۰°C و کلسیناسیون در دماهای ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰



اما آگلومره شده‌اند. افزایش دوباره دما و رساندن آن به 600°C جهت خروج و سوختن کربن می‌تواند باعث آگلومراسیون و زینتر شدن ذرات به یکدیگر شود.

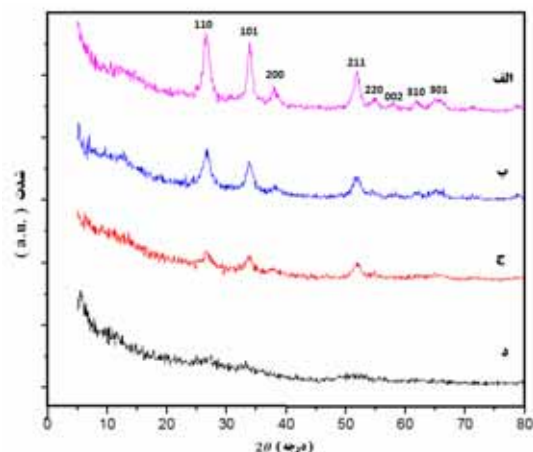


شکل ۶- تصویر FESEM اکسید قلع بعد از کلسیناسیون در اتمسفر نیتروژن و هوا

پودر به دست آمده رنگ بسیار تیره‌ای نسبت به نمونه‌های کلسینه شده در هوا داشت. تیرگی رنگ حاکی از حضور کربن باقی‌مانده است. احتمالاً با افزایش دما گروه‌های OH خارج شده و شبکه متراکمی از نانوذرات اکسید قلع تشکیل و منافذ بسته شده است، بنابراین کربن درون ذرات به دام افتاده است و نتوانسته خارج شود. بنابراین استفاده از اتمسفر N_2 مطلوب نیست.

به دلیل تبلور مناسب فاز اکسید قلع در دمای 500°C و اتمسفر هوا، سطح ویژه و ویژگی‌های تخلخل این نمونه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ منحنی جذب و واجذب این نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود به دلیل حضور حلقه هیستریزیس این منحنی متعلق به

آمورف حاصل می‌شود که با کلسیناسیون در دماهای بالاتر فاز اکسید قلع از آن متبلور می‌گردد. با کلسیناسیون در دمای 500°C به مدت ۲ ساعت مطابق کارت JCPDS شماره ۱۴۴۵-۴۱، پیک‌های مربوط به فاز اکسید قلع با ساختار تتراگونال مشاهده گردید. با کاهش دمای کلسیناسیون از 500°C به 450°C و 400°C ، به دلیل کاهش میزان تبلور تعدادی از پیک‌ها حذف شده و پیک‌ها پهن‌تر شده‌اند. بنابراین دمای 500°C برای تشکیل فاز اکسید قلع مناسب است.



شکل ۵- طیف پراش اشعه ایکس اکسید قلع. کلسینه شده در دماهای الف) 500°C ، ب) 450°C ، ج) 400°C و د) نمونه خشک شده در دمای 70°C .

به منظور حفظ مورفولوژی کرات، کلسیناسیون نمونه در اتمسفر نیتروژن انجام گرفت. پلی‌استایرن به عنوان یک ترکیب آلی آروماتیک در اتمسفر N_2 کربونیزه می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود با جلوگیری از سوختن و خروج آن به صورت فاز گازی پیش از ایجاد تراکم کافی در لایه اکسید قلع، از انقباض بیش از حد ذرات کروی جلوگیری شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه SP5 در اتمسفر نیتروژن در شکل ۶ نشان می‌دهد که ذرات حاصل بعد از کلسیناسیون نسبت به نمونه‌های دیگر اندازه بزرگتری دارند،



- [5] J. Hu, M. Chen, X. Fang, and L. Wu, "Fabrication and application of inorganic hollow spheres.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5472–91, Nov. 2011.
- [6] X. Cheng, M. Chen, L. Wu, and G. Gu, "Novel and facile method for the preparation of monodispersed titania hollow spheres," *Langmuir*, no. 31, pp. 3858–3863, 2006.
- [7] M. A. Farrukh, B. T. Heng, and R. Adnan, "Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO₂ nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods," *Turkish J. Chem.*, vol. 34, no. 4, pp. 537–550, 2010.
- [8] Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, and J. Li, "In situ growth of mesoporous SnO₂ on multiwalled carbon nanotubes: A novel composite with porous-tube structure as anode for lithium batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 2772–2778, 2007.
- [9] D. Chen and L. Gao, "Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO₂ nanoparticles by water-in-oil microemulsion- assisted hydrothermal process," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 279, no. 1, pp. 137–142, 2004.
- [10] Y. De Wang, C. L. Ma, X. D. Sun, and H. De Li, "Synthesis of supramolecular-templated mesostructured tin oxide," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 4, no. 5, pp. 223–226, 2001.
- [11] H. Wang and A. Rogach, "Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications," *Chem. Mater.*, 2013.
- [12] A. Ganguly, *Fundamentals of Inorganic Chemistry*, Second. 2012.
- [13] A. Shokuhfar and S. S. Seyyed Afghahi, "The heating effect of iron-cobalt magnetic nanofluids in an alternating magnetic field: application in magnetic hyperthermia treatment," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2013.
- [14] M. Kruk and M. Jaroniec, "Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials," *Chem. Mater.*, vol. 13, pp. 3169–3183, 2001.

دسته IV که مشخصه مواد مزومتخلخل است، می‌باشد. سطح ویژه نمونه برابر $113/278 \text{ cm}^2/\text{g}$ به دست آمد.

۴- نتیجه‌گیری

نانو ذرات کروی پلی‌استایرن به روش پلیمریزاسیون امولوسیونی با موفقیت سنتز شد. نانو ذرات کروی مزومتخلخل اکسید قلع با استفاده از قالب‌های آلی CTAB و پلی‌استایرن سنتز شد. نمونه پیش از کلسیناسیون مورفولوژی مناسب کروی داشت. پس از حذف قالب‌های آلی در اتمسفر هوا و دمای 500°C ذرات مزومتخلخل کروی SnO₂ با سطح ویژه $113/278 \text{ cm}^2/\text{g}$ و اندازه ذراتی در محدوده ۲۰–۳۰ nm به دست آمد.

مراجع

- [1] S. M. Hwang, Y.-G. Lim, J.-G. Kim, Y.-U. Heo, J. H. Lim, Y. Yamauchi, M.-S. Park, Y.-J. Kim, S. X. Dou, and J. H. Kim, "A case study on fibrous porous SnO₂ anode for robust, high-capacity lithium-ion batteries," *Nano Energy*, vol. 10, pp. 53–62, Nov. 2014.
- [2] L. Yuan, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira, "Preparation of mesoporous and/or macroporous SnO₂-based powders and their gas-sensing properties as thick film sensors.," *Sensors (Basel)*, vol. 11, no. 2, pp. 1261–76, Jan. 2011.
- [3] K. Li, Y. Wang, Y. Xu, and H. Chen, "Macroporous SnO₂ synthesized via a template-assisted reflux process for efficient dye-sensitized solar cells," *Appl. Mater* 2013.
- [4] Z. Chen, D. Pan, Z. Li, Z. Jiao, M. Wu, C.-H. Shek, C. M. L. Wu, and J. K. L. Lai, "Recent advances in tin dioxide materials: some developments in thin films, nanowires, and nanorods.," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 7442–86, 2014.

ساخت و بررسی خواص زیست‌سازگاری نانوکامپوزیت HA/UHMWPE برای کاربرد در مهندسی پزشکی

سید علی میرصالحی^۱، علیرضا خاوندی^۱، شمس الدین میردامادی^۱، محمدرضا نعیمی جمال^۲، سید محمد کلانتری^۱

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

Khavandi@just.ac.ir

چکیده:

امروزه نانوکامپوزیت‌ها بخصوص کامپوزیت‌های زمینه پلیمری به دلیل خواص نزدیک به بافت استخوان کاربردهای فراوانی به‌عنوان جایگزین استخوان در پزشکی پیدا کرده‌اند. در این پژوهش، ابتدا نانوکامپوزیت به روش اختلاط در فاز مذاب با کمک روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی به‌عنوان کمک ذوب فاز زمینه و با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی با مقادیر مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ wt.% از نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت در دمای ۱۸۰°C، ساخته شد. در ادامه، خواص زیست‌سازگاری نمونه‌ها توسط آزمون‌های آلیزارین رد، آکالین فسفاتاز و چسبندگی سلولی با استفاده از سلول‌های استئوبلاست با رده‌ی سلولی MG-63، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از آزمون‌های زیست‌سازگاری و بررسی‌های انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده عدم سمیت، زیست‌سازگاری و برهمکنش مناسب بین سطح نمونه‌ها و سلول‌های MG-63، بخصوص نمونه با ۵۰ wt.% نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت، است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۸ فروردین ۱۳۹۴

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

نانوکامپوزیت، خواص زیست‌سازگاری، آلیزارین رد، آکالین فسفاتاز، سلول استئوبلاست

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، تحول اساسی در استفاده و کاربرد سرامیک‌ها به منظور بهبود کیفی عمر بشر پدید آمده است. اغلب کاربردهای کلینیکی بیوسرامیک‌ها مرتبط با سیستم اسکلتی بدن، استخوان، دندان‌ها، مفاصل و بازسازی بافت نرم و سخت بدن است. بیوسرامیک‌ها در انواع شکل‌ها با فازهای مختلف تولید می‌شوند و عملکرد متفاوتی در ترمیم بدن ارائه می‌کنند. در بسیاری از کاربردها، سرامیک‌ها به

شکل قطعه‌ای با شکل ویژه مصرف می‌شوند که به آن‌ها کاشتنی (ایمپلنت) گفته می‌شود، همچنین بیوسرامیک‌ها گاهی نیز به صورت پودر به عنوان پرکننده و برخی اوقات به صورت پوشش بر روی یک زیرلایه فلزی و یا به عنوان فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

ترکیب استخوان انسان شامل ۵۰ تا ۷۰ درصد وزنی فاز معدنی، ۲۰ تا ۴۰ درصد وزنی فاز آلی، ۵ تا ۱۰ درصد وزنی آب و کمتر از ۳ درصد وزنی انواع چربی است. فاز آلی



بررسی‌های درون‌تنی^۳ در زمینه سرامیک‌های کلسیم‌فسفاتی توسط محققان مشخص کرد که نیاز به نرخ کم جذب‌شوندگی در محیط بدن توسط این سرامیک‌ها برای انجام برهم‌کنش بین بافت و کاشتنی، مدل‌سازی مجدد بافت‌های فیبری ارتباطی^۴ و استئوکاندکتیویته، وجود دارد [۲۲].

اگرچه استفاده از HA به تنهایی در پزشکی به‌عنوان زیست‌ماده به دلایلی نظیر، تردی، سفتی بالا، پدیده حفاظت تنشی^۵، استحکام مکانیکی نامناسب، چگالی بالا محدود شده‌است [۴، ۲۳]، اما یک راه مناسب برای غلبه بر محدودیت‌های این ماده پرکاربرد در پزشکی، استفاده از آن به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها با کاربردهای زیست‌پزشکی است [۱۸، ۲۴، ۲۵].

پلی‌اتیلن (PE) یک ماده‌ی آلی است که به سه دسته پلی‌اتیلن با چگالی پایین (LDPE)، پلی‌اتیلن با چگالی زیاد (HDPE) و پلی‌اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (UHMWPE) تقسیم‌بندی می‌شود. تمامی پلیمرهای خانواده PE کاربردهای فراوانی در ساخت کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های پزشکی دارند [۴، ۶، ۸، ۱۲، ۱۴، ۲۴، ۲۶، ۲۷]. میانگین وزن مولکولی UHMWPE بیش از یک میلیون گرم بر مول است [۲۸]. UHMWPE به دلیل دارا بودن خواصی مثل مقاومت به سایش، ضریب اصطکاک کم، پایداری شیمیایی، جذب رطوبت پایین و زیست‌سازگاری کاربرد گسترده‌ای در مهندسی بافت دارد [۲۷، ۲۹-۳۱]. مکانیزم چسبندگی این پلیمر به بافت استخوان به‌طور

استخوان به‌طور عمده شامل فیبرهای کلاژن I است که ۹۰ درصد وزنی فاز آلی استخوان را تشکیل می‌دهد [۲-۶]. کلسیم‌فسفات‌ها بخش عمده‌ای از فاز معدنی استخوان را تشکیل می‌دهند. کلسیم‌فسفات‌ها به سه دسته کامل، جزئی و عدم جذب‌شونده در محیط بیولوژیکال تقسیم‌بندی می‌شوند. مقدار جذب‌شوندگی آن‌ها در محیط بدن به نسبت استوکیومتری کلسیم به فسفات وابسته است. به‌عنوان مثال هیدروکسی‌آپاتیت (HA) پایداری بیشتری نسبت به تری کلسیم فسفات (TCP) در محیط بیولوژیک از خود نشان می‌دهد [۷-۹]. HA با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ تشکیل دهنده ۶۰ تا ۷۰ درصد وزنی از فاز معدنی استخوان انسان است [۱۰، ۱۱]. از این رو، HA به‌عنوان یک ماده زیست‌سازگار برای کاربردهایی نظیر سیمان استخوانی، جایگزین استخوان، داربست‌های مهندسی بافت و ... شناخته شده‌است [۱۰، ۱۲-۱۴]. HA دارای خواصی نظیر زیست‌سازگاری، زیست‌فعال^۱، استئوکاندکتیویته^۲، عدم سمیت [۱۵، ۱۶] شباهت ساختاری و بیولوژیکی به بافت استخوان [۱۳، ۱۷] و توانایی برهم‌کنش با بافت‌های بدن بدون ایجاد پاسخ التهابی [۱۸] است. زیست‌فعال عبارت است از توانایی برقراری پیوند مستقیم شیمیایی با سلول‌های بدن و به قابلیت هدایت رشد استخوانی، استئوکاندکتیویته می‌گویند [۱۹]. به عبارتی این ماده توانایی آن را دارد که وقتی در محیط بدن قرار می‌گیرد، بازسازی بافت استخوان از دست رفته را تسهیل و تشویق کند [۲۰، ۲۱].

³ In-vivo

⁴ Fibrous connective tissues

⁵ Stress shielding

¹ Bioactivity

² Osteoconductivity



آلدريج امريکا با جرم مولکولی متوسط 600000 g/mol -
 3000000 و چگالی 0.94 g/mol در دمای 25°C و نانو
ذرات هیدروکسی آپاتیت با چگالی 3 g/cm^3 که از پیش
ماده‌های $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و P_2O_5 با روش سل-ژل
سنتز شد [۱۹، ۳۳] و روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی
ساخت شرکت Merck آلمان با کد تجاری ۱۰۷۱۷۴،
چگالی 0.86 g/cm^3 در دمای 20°C و گرانیروی MPa.s
۳۰-۴۰ استفاده شد.

۲-۲- ساخت نانوکامپوزیت

در این پژوهش برای ساخت کامپوزیت از دستگاه مخلوط‌کن
داخلی مدل پلاستیک اوردر ساخت شرکت برابندر آلمان
استفاده شد. قبل از مخلوط کردن پلیمر و نانو پودر
هیدروکسی آپاتیت (Nano-HA) با دستگاه مخلوط‌کن
داخلی، روغن پارافین و پلیمر با نسبت ۱:۳ [۳۴] به صورت
دستی در دمای 100°C با هم مخلوط شدند. این کار به
منظور جذب سطحی روغن توسط پودر پلیمر صورت گرفته
است. سپس مخلوط به دست آمده درون مخلوط‌کن داخلی با
دمای 180°C و سرعت 120 دور بر دقیقه ریخته شد. پس
از ذوب کامل پلیمر، سرعت دستگاه به 80 دور بر دقیقه
تقلیل داده شد و پودر Nano-HA به مذاب پلیمر اضافه شد
و این دو جزء به مدت 10 دقیقه با هم مخلوط شدند و
مخلوط در هوا سرد شد. پس از ساخت کامپوزیت‌ها به
منظور تهیه‌ی نمونه‌هایی با توزیع مناسب ذرات فاز دوم در
زمینه پلیمری و ساخت موادی با ترکیب همگن،
کامپوزیت‌های ساخته شده توسط دستگاه بال میل نیمه
صنعتی مدل Retsch ZM200، پودر شدند. در جدول ۱
ترکیب وزنی نمونه‌ها مشخص شده است.

طبیعی به دلیل پایین بودن خاصیت استئواینترگریشن^۱ در این
پلیمر، به صورت مکانیکی است [۱۴]. محققان زیادی نظیر
نعیمی و همکاران [۱۲]، فانگ و همکاران [۳۲]،
همایی گوهر و همکاران [۱۴] و... از این پلیمر به دلیل داشتن
خواص مکانیکی و زیست‌سازگاری مناسب به طور همزمان،
با اضافه کردن مواد زیست‌فعالی مانند TCP و HA به آن،
در کاربردهای مهندسی بافت از آن استفاده کردند.

کامپوزیت‌های ساخته شده بر پایه‌ی این پلیمر در صنایع
زیادی شامل مهندسی شیمی، مهندسی بافت، ساخت کاغذ،
داروسازی، مهندسی حمل و نقل و مهندسی کشاورزی
کاربرد دارد [۲۹].

در این تحقیق ابتدا، نانوکامپوزیت به روش اختلاط در فاز
مذاب با کمک روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی به عنوان
کمک ذوب UHMWPE و برای غلبه بر گرانیروی بالای
این پلیمر در حالت مذاب و با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن
داخلی با مقادیر مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ wt.% از نانو
ذرات هیدروکسی آپاتیت در دمای 180°C ساخته شد. در
ادامه، خواص زیست‌سازگاری نمونه‌ها توسط آزمون‌های
آلیزارین رد^۲، آلکالین فسفاتاز^۳ و چسبندگی سلولی با استفاده
از سلول‌های استئوبلاست با رده‌ی سلولی MG-63، مورد
ارزیابی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از پلیمر UHMWPE ساخت شرکت سیگما

¹ Osteointegration

² Alizarin red staining (ARS)

³ Alkaline phosphatase (ALP) activity



۳- خشک کردن و حذف استون: به منظور حذف استون پودرهای شست و شو شده درون خشک‌کن با دمای 100°C و به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند [۳۵-۴۰].

۴- شست و شو نمونه‌های آزمون‌های زیست‌سازگاری: بعد از ساخت نمونه‌های آزمون‌های زیست‌سازگاری، به منظور حذف پارافین احتمالی موجود بر روی سطح نمونه‌ها، آن‌ها را توسط استون با استفاده از دستگاه التراسونیک با دمای 40°C به مدت ۳۰ دقیقه شسته و برای حذف استون، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در خشک‌کن با دمای 100°C قرار داده شدند.

۲-۴- ساخت نمونه‌های آزمون‌های زیست‌سازگاری

نمونه‌های آزمون‌های زیست‌سازگاری با استفاده از پرس گرم ساخته شدند. بدین منظور ابتدا کامپوزیت پودر شده درون قالب به شکل قرص با ضخامت ۵ mm و قطر ۱۰ mm ریخته شد و تحت پرس گرم با فشار ۳/۸ MPa و دمای 200°C به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. بدین منظور ابتدا کامپوزیت‌های پودر شده درون قالب ریخته شدند و تحت فشار کم قرار گرفتند تا مواد ضمن نرم شدن تمامی حفره‌های احتمالی را پر کنند و به خوبی در قالب پخش شوند. سپس نیرو را افزایش و تحت شرایط اشاره شده به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند. سپس مواد تحت فشار تا دمای اتاق سرد شده تا کیفیت کامپوزیت ساخته شده حفظ شود. پس از آن، قالب از زیر پرس و نمونه از داخل آن خارج شد.

۲-۵- آزمون‌های زیست‌سازگاری

به منظور بررسی خواص زیست‌سازگاری نانو کامپوزیت

جدول ۱- ترکیب وزنی نمونه‌ها

کد نمونه	درصد وزنی UHMWPE (wt.%)	درصد وزنی Nano HA (wt.%)	چگالی (gr/cm^3)
شاهد	۱۰۰	۰	۰/۹۴
H1	۹۰	۱۰	۱/۱۶۶
H2	۸۰	۲۰	۱/۳۹۲
H3	۷۰	۳۰	۱/۶۱۸
H4	۶۰	۴۰	۱/۸۴۴
H5	۵۰	۵۰	۲/۰۷

۲-۳- خارج کردن پارافین

بعد از ساخت کامپوزیت‌ها، روغن پارافین اضافه شده به طور کامل از آن‌ها به صورتی که در زیر توضیح داده می‌شود، خارج شد:

۱- پرس گرم: ابتدا کامپوزیت‌ها توسط دستگاه پرس گرم تحت پرس با دمای 100°C و فشار ۳/۸ MPa به مدت ۱ ساعت قرار گرفتند. به دلیل کمتر بودن چگالی پارافین ($0.86 \text{ g}/\text{cm}^3$ در دمای 20°C) از پلیمر ($0.94 \text{ g}/\text{ml}$ در دمای 25°C) و HA ($3/2 \text{ g}/\text{cm}^3$)، پارافین بر روی سطح جمع شد و مقدار زیادی از پارافین اضافه شده، به این روش خارج شد.

۲- شست و شو با استون: در مرحله بعد کامپوزیت‌ها توسط دستگاه بال میل Retsch ZM200 پودر شدند و برای حذف پارافین هر ترکیب کامپوزیت پودر شده ۳ مرتبه با استون خالص ساخت شرکت مرک آلمان، به این صورت که مخلوط استون و کامپوزیت پودر شده در بشر ریخته شد و توسط همزن مکانیکی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۹۰ دقیقه و با دمای $35-50^{\circ}\text{C}$ (دمای جوش استون 60°C) هم‌زده و شست و شو شد. این کار برای هر ترکیب ۳ بار تکرار شد.



مشخصی محیط کشت به عنوان کنترل در نظر گرفته شد.

۲-۸- شرایط سلول‌های استخوانی

با توجه به نوع کارکرد نانوکامپوزیت ساخته شده از سلول‌های استئوبلاست با شماره‌ی پرونده‌ی سلولی MG-63(NCBI C555) گرفته شده از بانک سلولی انستیتو پاستور ایران استفاده شد. پس از خارج کردن سلول‌ها از حالت منجمد شده، آن‌ها را به فلاسک حاوی محیط کشت منتقل کرده و سپس فلاسک، در انکوباتور با دمای ۳۷ درجه‌ی سانتی‌گراد، رطوبت ۹۰٪ و غلظت اکسیژن ۵٪ نگهداری شدند. قابل اشاره است که محیط کشت هر ۳-۴ روز تعویض گردید.

۲-۹- آلیزارین رد^۲

جهت انجام این آزمون تعداد ۱۰۰۰ عدد سلول MG-63 را درون پلیت‌های شش خانه^۳ ریخته و به مدت دو هفته در معرض نمونه‌های ساخته شده، قرار داده شدند. سلول‌ها درون انکوباتور با دمای ۳۷ درجه و رطوبت ۸۸٪ به همراه ۵٪ دی‌اکسید کربن نگهداری شدند. جهت رشد سلول‌ها از محیط کشت RPMI به میزان FBS، ۱۰٪ بهره گرفته شد. پس از سپری شدن مدت زمان یاد شده، ابتدا محیط کشت موجود بر روی سلول‌ها خارج شد و سلول‌ها را با استفاده از محلول نمکی حاوی ۰/۹٪ NaCl شستشو داده و سپس محلول فرم آلدئید ۱۰٪ را به مدت ۳۰-۲۰ دقیقه جهت ثابت کردن سلول‌ها اضافه شد.

پس از سپری شدن مدت زمان یاد شده، سلول‌ها را با استفاده از محلول نمکی، دو تا سه بار شستشو داده و در

HA/UHMWPE در محیط برون‌تنی^۱ از آزمون‌های بیولوژیکی گوناگونی نظیر آلیزارین رد، آلکالین فسفاتاز و بررسی چسبندگی سلولی به سطح کامپوزیت، بر اساس استاندارد ISO 10993-5 استفاده شد. به این منظور، رده‌ی سلولی استئوبلاست با مشخصات پرونده MG-63(NCBI C555) بکار گرفته شد.

پس از استریل کردن نمونه‌ها آن‌ها را در محیط کشت (10%FBS,DMEM) که قبلاً آماده شده بود قرار داده و با در نظر گرفتن زمان‌های از پیش تعیین شده، آزمون‌های اشاره شده انجام شد.

۲-۶- فرایند استرلیزه کردن

جهت استرلیزه کردن، ابتدا نمونه‌ها را در داخل فالکون گذاشته و سپس آن‌ها درون دستگاه اتوکلاو با فشار $1/5 \text{ kg/cm}^2$ و دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه، قرار داده شد.

پس از استریل کردن، جهت انجام فرایند عصاره‌گیری، نمونه‌ها را درون محیط کشت قرار داده و در بازه‌های زمانی مشخص، محیط کشت از روی آن‌ها برداشته شده و مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۲-۷- عصاره‌گیری از نمونه‌ها

به منظور بررسی سمیت نمونه‌ها و تاثیر آن‌ها بر رشد و تکثیر سلول‌ها فرایند عصاره‌گیری از نمونه انجام شد که طی آن به ازای هر 3 cm^2 سطح، ۱ میلی‌لیتر محیط کشت به ظرف حاوی نمونه افزوده شد. سپس در فواصل زمانی ۳، ۷ و ۱۴ روز محیط خارج و به سلول‌ها اضافه شد و مقدار

² Alizarin red

³ Well plate

¹ In-vitro



بعد از چسبیدن سلول‌ها، مقدار مشخصی از محیط کشت که شامل ۱۰٪ سرم جنین گاو (FBS) بود (10%FBS, DMEM)، به هر خانه اضافه شد. بعد از ۱ و ۳ روز، محلول روی نمونه‌ها خارج شد و نمونه‌ها با سالیین بافر شده با فسفات^۲ شسته شدند و سپس از ۲/۵٪ گلوآرالدهید^۳ برای ثابت کردن سلول‌ها استفاده شد.

ثابت کردن سلول‌ها به این صورت انجام شد که، بعد از ریختن مقدار مشخص از تثبیت کننده روی هر نمونه، نمونه‌ها در فریزر به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتن و سپس ماده تثبیت کننده از روی نمونه‌ها خارج شده و نمونه‌ها با الکل ۵۰، ۷۰، ۹۵ و ۱۰۰٪ به ترتیب شسته شدند. در نهایت سلول‌های چسبیده به نمونه‌ها توسط SEM مشاهده و عکس برداری شدند.

۲-۱۲- بررسی آماری

بررسی آماری توسط نرم‌افزار SPSS انجام شد. داده‌ها به صورت mean values \pm standard deviation (SD) گزارش شدند.

۲-۱۳- بررسی ریزساختار، نحوه ساخت و خواص زیست‌سازگاری

به منظور بررسی ریزساختار و نحوه توزیع فاز تقویت کننده در زمینه پلیمری از آزمون‌های طیف‌سنجی اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و میکروسکوپ SEM استفاده شد. همچنین آزمون‌های آلیزارین رد، آلکالین فسفاتاز و چسبندگی سلولی برای بررسی خواص زیست‌سازگاری نمونه‌های تولید شده به روش اختلاط در فاز مذاب توسط دستگاه مخلوط‌کن داخلی، بکار گرفته شدند.

ادامه به میزان ۲ میلی‌لیتر از محلول رنگی آلیزارین رد را بر روی نمونه‌ها ریخته و نمونه‌ها به مدت ۳۰-۴۵ دقیقه در دمای اتاق و در محلی تاریک قرار داده شدند. پس از زمان بالا محلول رنگی را خارج کرده و سلول‌ها با استفاده از محلول نمکی یاد شده، ۲ بار شستشو داده شد و در ادامه در زیر میکروسکوپ نوری رنگ پذیری سلول‌ها، نسبت به نمونه‌ی کنترل مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۱۰- آلکالین فسفاتاز

جهت انجام آزمون آلکالین فسفاتاز ابتدا نمونه‌ها به روش اشاره شده، استریل گشت. در ادامه تعداد ۱۰۰۰۰ عدد سلول استئوبلاست با رده‌ی MG-63 به هر خانه از پلیت ۶ خانه اضافه گردید و به میزان ۲ میلی‌لیتر محیط کشت RPMI به همراه ۱۰٪ سرم جنین گاوی به هر خانه اضافه شد. قابل اشاره است که یک خانه از پلیت مذکور تحت عنوان کنترل حاوی سلول بدون نمونه در نظر گرفته شد.

پلیت مذکور به مدت ۲ هفته درون انکوباتور حاوی گاز دی‌اکسید کربن ۵٪ و دمای کشت ۳۷ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. هر هفته یک بار به میزان یک میلی‌لیتر از محیط کشت موجود بر روی هر خانه خارج و به یک میکروتیوپ ۱/۵ میلی‌لیتری استریل منتقل شده و جهت انجام آزمایش در روزهای آینده درون فریزر با دمای ۲۰- درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند.

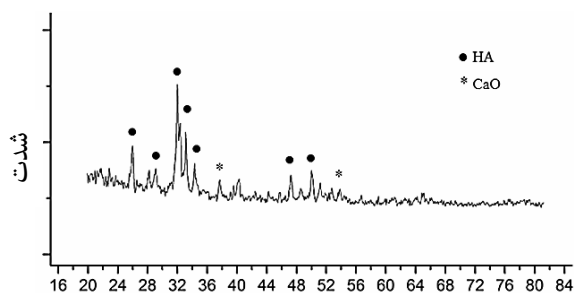
۲-۱۱- چسبندگی سلولی

هر نمونه در یک خانه از پلیت ۲۴ خانه قرار گرفت. سپس ۴۰۰۰-۵۰۰۰ عدد سلول با حجم ۵۰ μL روی سطح هر نمونه ریخته شد و پلیت در انکوباتور^۱ به مدت ۴-۵ ساعت قرار گرفت.

² Phosphate-buffered saline

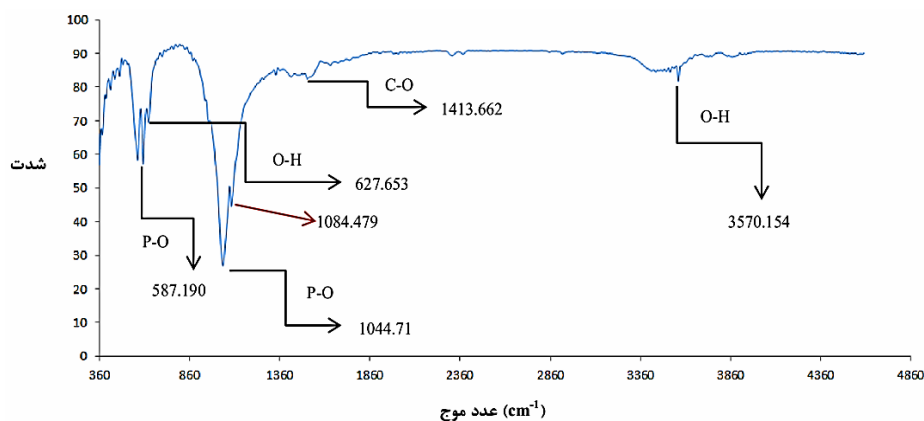
³ Glutaraldehyde

¹ Incubator



شکل ۱- طیف XRD نانو ذرات HA سنتز شده
به روش سل-ژل

در گراف بدست آمده از نمونه‌ی نانو پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده، پیک شدید و پهن بین $900-1100\text{ cm}^{-1}$ مربوط به PO_4^{3-} است. مدهای کششی و خمشی PO_4^{3-} بین $560-600\text{ cm}^{-1}$ به وضوح دیده می‌شوند. پیک حدود 1400 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش کششی گروه کربنات است که احتمالاً ناشی از حضور پیش ماده‌ها و یا به دلیل جذب شیمیایی CO_2 محیط می‌باشد.



شکل ۲- طیف FTIR نانو پودر HA سنتز شده به روش سل-ژل

که در شکل ۳ مشاهده می‌شود ذرات فاز تقویت کننده به خوبی و تقریباً همگن در زمینه پلیمری توسط روش اختلاط در فاز مذاب با کمک دستگاه مخلوط کن داخلی، پراکنده

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ریزساختار

به منظور بررسی فازی و شیمیایی نانوذرات سنتز شده، از آزمون‌های XRD و FTIR استفاده شد. همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود اغلب پیک‌های اصلی از جمله پیک‌ها با شدت ۱۰۰ و ۸۰ مربوط به فاز HA می‌باشد. الگوی XRD نشان می‌دهد که تنها ترکیب اصلی موجود در پودر سنتز شده فاز هیدروکسی آپاتیت بلوری است، با این حال آثار ضعیف احتمالی از ترکیب CaO را نیز می‌توان شناسایی کرد.

شکل ۲، تغییرات ساختار شیمیایی نانو پودر هیدروکسی آپاتیت سنتز شده را نشان می‌دهد. ساختار آپاتیت در نمونه نانو پودر با مدهای ارتعاشی P-O (610 cm^{-1}) و 560 و $1100-1000\text{ cm}^{-1}$) مشاهده می‌شود. در 627 cm^{-1} نیز پیک مربوط به OH آپاتیت در HA خالص به وضوح مشخص است.

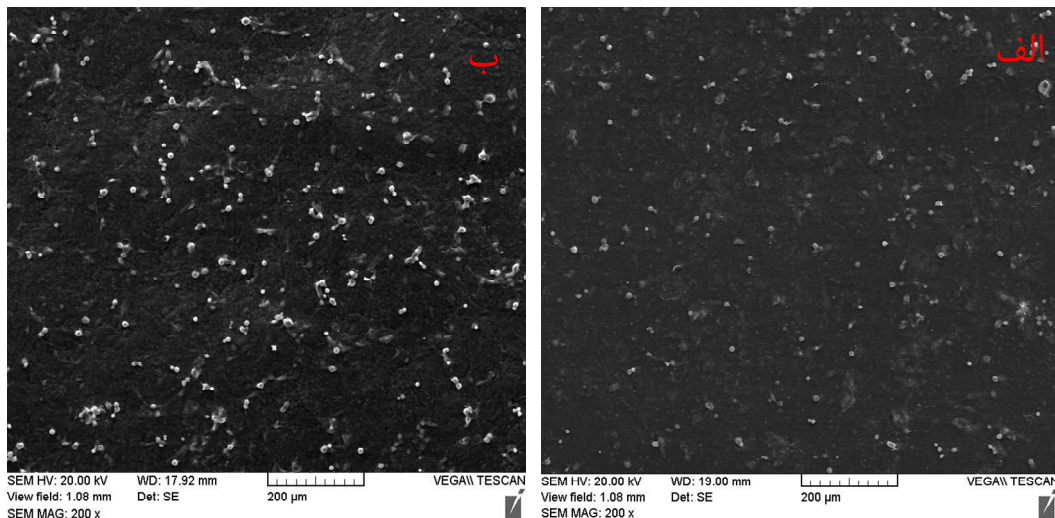
۳-۲- بررسی نحوه توزیع فاز تقویت کننده

به منظور بررسی نحوه توزیع نانوذرات HA در زمینه‌ی UHMWPE از میکروسکوپ SEM استفاده شد. همانطور



می‌یابد که این عامل باعث افزایش انرژی داخلی ماده با افزایش انرژی سطحی ناشی از وجود نانو ذرات می‌شود و در نتیجه برای کاهش انرژی درونی و پایداری بیشتر، واکنش بین ذرات تقویت کننده با هم، افزایش یافته و این ذرات به هم چسبیده و آگلومره می‌شوند.

شده‌اند. همانطور که در شکل ۳ مشخص است نانو ذرات HA به هم چسبیده و به شکل آگلومره در آمده‌اند که دلیل این امر این است که به دلیل نانو بودن ذرات تقویت کننده، سطح تماس بین فیلر و زمینه نسبت به حالت میکرونی و بزرگتر، افزایش می‌یابد در نتیجه انرژی سطح آزاد افزایش



شکل ۳- نحوه توزیع نانو ذرات HA در زمینه UHMWPE. (الف) نمونه H1 و (ب) نمونه H5

ترکیب آن‌ها شبیه به ترکیب مواد معدنی استخوان طبیعی می‌باشد پس ایجاد این لایه باعث افزایش میل سلول‌های MG-63 برای چسبیدن به ذراتی است که این لایه بر روی آن‌ها تشکیل شده است، می‌شود.

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود نمونه‌ی H5 نسبت به سایر نمونه‌ها و همچنین نمونه‌ی شاهد و کنترل (پلیت کشت از جنس پلی‌استایرن) میزان بیشتری کلسیم در ماتریس خارج سلولی ترشح کرده‌است. به‌طور کل می‌توان گفت که افزایش میزان ترشح یون کلسیم با افزایش درصد نانو ذرات HA به دلیل افزایش مقدار وزنی و حجمی این ذرات و در نتیجه افزایش بیواکتیویته‌ی و مکان‌های مناسب برای چسبندگی، رشد و تکثیر سلول‌ها می‌باشد.

۳-۳- بررسی نتایج آلیزارین رد

نتایج مربوط به آزمون آلیزارین رد در شکل ۴ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با زیاد شدن درصد نانو ذرات HA در نمونه‌ها میزان رنگ قرمز افزایش پیدا کرده است که این امر نشان دهنده‌ی آن است که میزان ترشح یون کلسیم در ماتریس خارج سلولی (ECM^1) افزایش یافته‌اند.

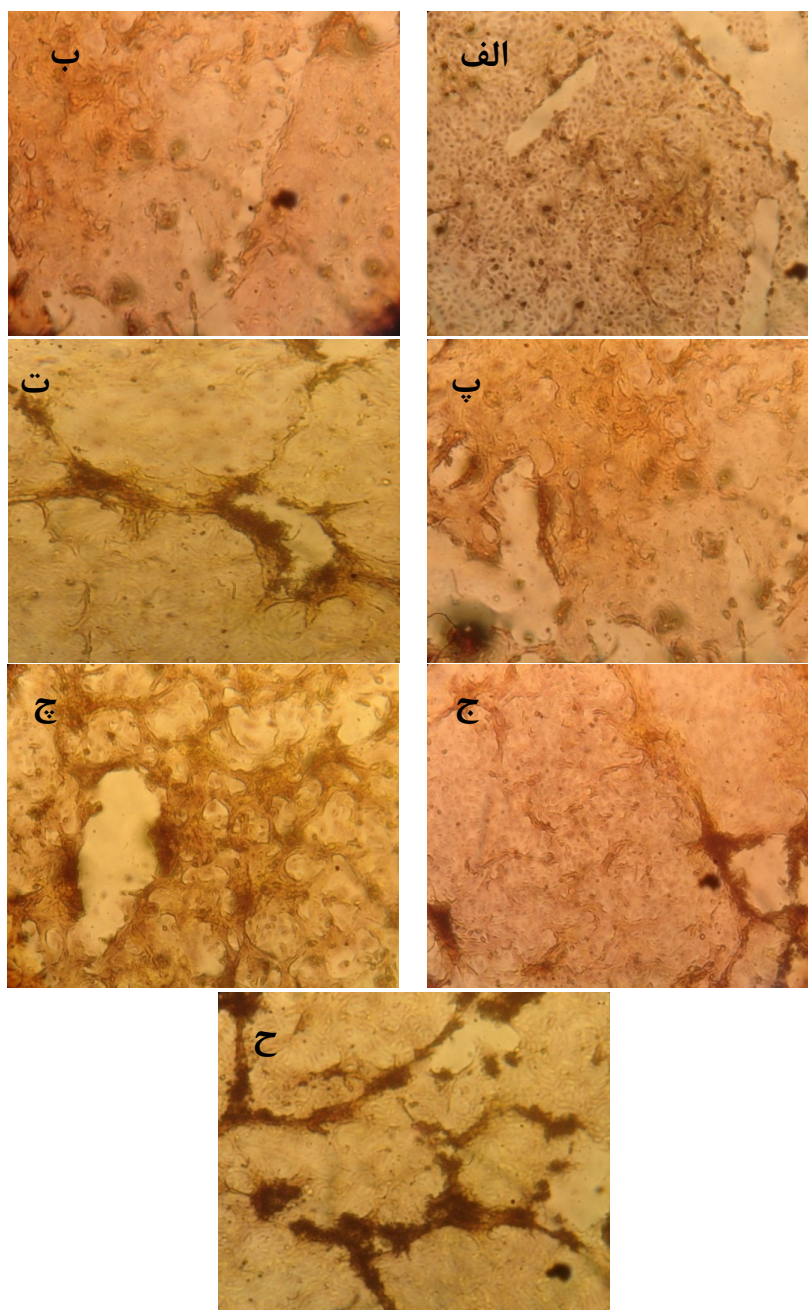
یون‌های کلسیم آزاد شده بر روی ذرات موجود در کامپوزیت نشسته و یک لایه کلسیمی بر روی سطح آن‌ها تشکیل می‌دهند. این لایه مکان‌های مناسب زیست‌فعال هستند که

¹ Extracellular matrix



پلیمر زمینه می‌شود. این مکان‌ها با گذشت زمان با سلول‌های استئوبلاست پر می‌شوند.

اضافه کردن بیوسرامیک HA به زمینه‌ی UHMWPE باعث فراهم شدن مکان‌های زیست‌فعالی بر روی سطح



شکل ۴- نتایج به دست آمده از آلیزارین رد،

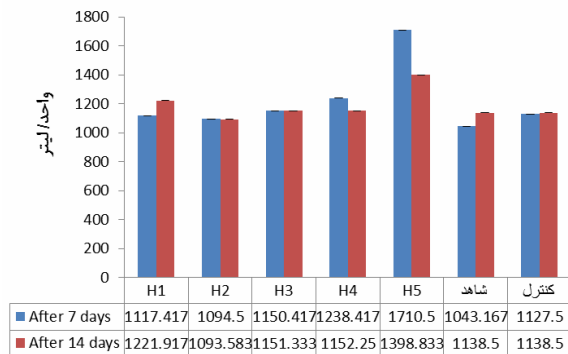
الف) شاهد، ب) پلیت کشت (کنترل)، پ) H1، ت) H2، ج) H3، چ) H4 و ح) H5

بدن قرار می‌گیرد، بازسازی بافت استخوان از دست رفته

به عبارتی HA توانایی آن را دارد که وقتی در محیط



کامپوزیت‌های ساخته شده توسط آزمون ALP بعد از ۷ و ۱۴ روز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵- نتایج آزمون آلکالین فسفاتاز بعد از ۷ و ۱۴ روز

با توجه به شکل ۵ میزان ترشح آنزیم آلکالین فسفاتاز توسط سلول‌های MG-63 برای نمونه‌های H4 و H5 بعد از گذشت ۱۴ روز نسبت به ۷ روز کاهش پیدا کرده است که این میزان افت برای نمونه‌ی H4 مقدار زیادی نیست ولی در نمونه‌ی H5 این کاهش، قابل ملاحظه می‌باشد، به طوری که میزان ترشح آنزیم آلکالین فسفاتاز بعد از گذشت ۱۴ روز نسبت به ۷ روز برای نمونه‌ی H5 به میزان ۱۸/۲۲٪ کاهش یافته است. همچنین میزان ترشح این آنزیم برای نمونه‌های H2 و H3 بعد از گذشت ۷ و ۱۴ روز تقریباً برابر و برای نمونه‌های شاهد و H1 میزان ترشح این آنزیم بعد از گذشت ۱۴ روز نسبت به ۷ روز مقدار کمی افزایش داشته است.

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود میزان ترشح آنزیم آلکالین فسفاتاز برای نمونه‌ی H5 بعد از گذشت ۷ روز ۶۳/۹۷٪ بیشتر از نمونه‌ی شاهد و ۵۱/۷۰٪ بیشتر از نمونه‌ی کنترل و بعد از ۱۴ روز ۲۲/۸۶٪ بیشتر از نمونه‌ی کنترل و شاهد می‌باشد. همچنین میزان ترشح

را تسهیل و تشویق کند. به گزارش هوانگ^۱ و همکاران [۴۱] در مجله Nature، می‌توان علت این پدیده را به پروتئین استئوکلسین^۲، که مهمترین پروتئین غیر کلاژنی استخوان است، منسوب کرد. این پروتئین نقش سیگنال‌دهنده را برای سلول‌های استئوبلاست و استئوکلاست^۳ بازی می‌کند. استئوکلسین به HA گرایش دارد و به آن می‌چسبد. بررسی‌های ساختاری این پروتئین نشان داده‌است که سطح این پروتئین بار منفی دارد و در آن یون‌های کلسیم به صورتی جهت‌گیری کرده‌اند که دقیقاً مکمل یون‌های کلسیم موجود در HA هستند [۴۱].

عابدی و همکاران [۴۲] گزارش کردند که اضافه کردن نانوذرات HA قابلیت استئواینتگریشن کامپوزیت را افزایش می‌دهد. همچنین وب‌استر^۴ و همکاران [۴۳] تاثیر مثبت HA را روی تشکیل سلول‌های استئوبلاست را گزارش کردند.

۳-۴- بررسی نتایج آلکالین فسفاتاز

آلکالین فسفاتاز یک آنزیم فعال است که بوسیله سلول‌های استئوبلاست تولید می‌شود. یکی از وظایف این آنزیم تخریب پیروفسفات‌های معدنی است تا یک غلظت موضعی کافی از فسفات یا پیروفسفات ایجاد شود. همچنین مقدار این آنزیم نشان دهنده‌ی میزان فعالیت سلول‌های استئوبلاست می‌باشد.

در این تحقیق فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز در مجاورت نانو

¹ Hoang

² Osteocalcin

³ Osteoclast

⁴ Webster



۳-۵- چسبندگی سلولی

بررسی‌ها بر روی چسبندگی سلول‌های MG-63 توسط SEM انجام شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که سلول‌های MG-63 با مورفولوژی طبیعی می‌توانند به سطح بچسبند و تکثیر شوند.

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود سلول‌ها به سطح تمامی نمونه‌ها توسط پاپک‌هایی (زوائد سیتوپلاسمی) چسبیده‌اند. با افزایش درصد نانو ذرات HA، بیواکتیویته نمونه‌ها به دلیل زیست‌فعالی بالای این ذرات و همچنین مکان‌های مناسب برای چسبیدن سلول‌ها بر روی سطح افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل نانو بودن ذرات HA سطح مناسب بیشتری در اختیار سلول‌ها برای چسبیدن نسبت به ذرات با ابعاد میکرونی و بزرگتر وجود دارد. علاوه بر این موارد، وجود پروتئین‌های فیبرونکتین^۲ و ویترونکتین^۳ از عوامل اصلی چسبندگی مناسب سلول‌های استخوانی به سطح می‌باشد [۴۵، ۴۶].

با توجه به شکل ۶، در نمونه H5 به دلیل اکتیویته‌ی بالای سطح، سلول به خوبی توسط پاپک‌هایی به سطح چسبیده است. به طور کل می‌توان بیان کرد که سطح نمونه‌ها پایداری لازم و مناسب برای حمایت از چسبندگی و تکثیر سلول‌ها را دارد.

سوزوکی^۴ و همکاران [۲۲] اثبات کردند که میزان یون کلسیم در فصل مشترک کامپوزیت و سلول استئوبلاست تاثیر زیادی در حمایت کردن از رشد این سلول‌ها دارد. به همین دلیل است که سلول‌ها با شکل فنوتایپیک خود

این آنزیم بعد از گذشت ۱۴ روز برای نمونه‌ی شاهد برابر نمونه‌ی کنترل است.

همایی‌گوهر و همکاران [۱۴] گزارش دادند که ممکن است دلیل کاهش آزادسازی آنزیم آلكالین فسفاتاز توسط سلول‌های MG-63 بعد از گذشت ۱۴ روز نسبت به ۷ روز، پر شدن فضاهای خالی خانه‌های پلیت کشت توسط سلول‌ها به دلیل تکثیر و تمایز بعد از گذشت ۷ روز و در نتیجه‌ی کاهش نرخ تمایز سلولی بعد از ۱۴ روز نسبت به ۷ روز باشد. این امر می‌تواند نشان دهنده این باشد که سرعت رشد، تکثیر و تمایز در کامپوزیت‌ها با افزایش درصد نانو ذرات HA افزایش چشم‌گیری می‌یابد و همچنین کاهش اندازه‌ی ذرات تقویت‌کننده از اندازه‌های بزرگتر از نانو به نانو باعث افزایش قابلیت چسبندگی، تکثیر، رشد و تمایز سلول‌های استخوانی به دلیل افزایش سطح مناسب، می‌شود.

نتایج به دست آمده از آزمون ALP همچنین نشان دهنده‌ی آن است که نانو کامپوزیت‌های HA/UHMWPE تاثیر مضر بر روی ترشح آنزیم آلكالین فسفاتاز توسط سلول‌های MG-63 نمی‌گذارند.

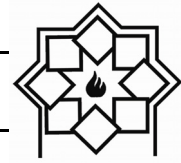
عامل دیگری که می‌تواند بر روی میزان ترشح این آنزیم موثر باشد، اندازه ذرات فاز تقویت‌کننده است. مرگان^۱ و همکاران [۴۴] سلول‌های استئوبلاست را در مجاورت نانو و میکرو ذرات HA در شرایط استاندارد و یکسان کاشتند و گزارش کردند که آنزیم آلكالین فسفاتاز به مقدار قابل توجهی بیشتر در مجاورت نانو ذرات در مقایسه با میکرو ذرات HA ترشح شدند.

² Fibronectin

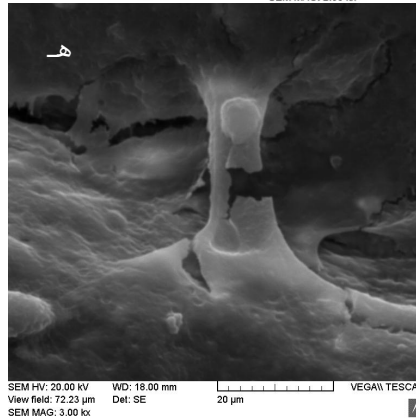
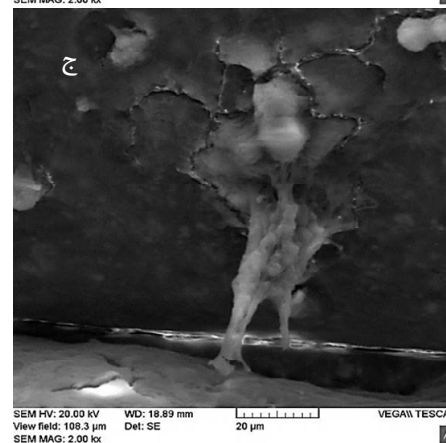
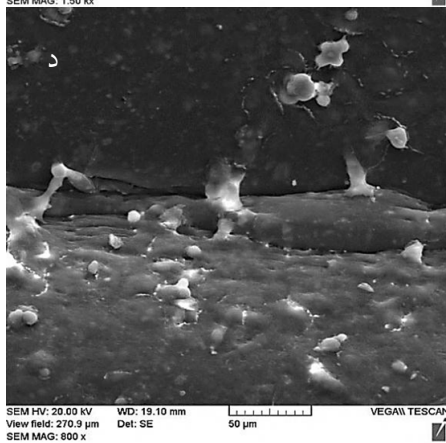
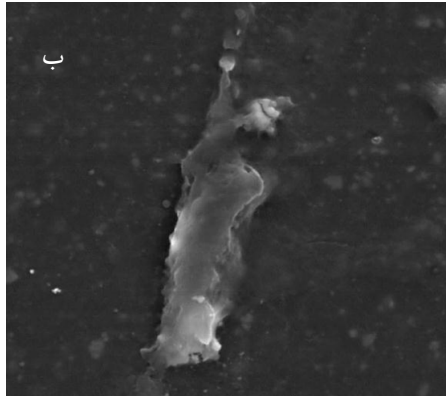
³ Vitronectin

⁴ Suzuki

¹ Murugan



به نمونه‌ها بخصوص نمونه H5 چسبیده و رشد کرده‌اند.



شکل ۶- تصاویر SEM چسبندگی سلولی، الف (H1، ب (H2، ج (H3، د (H4 و ه (H5

فاز مذاب توسط دستگاه مخلوط‌کن داخلی و با استفاده از روغن پارافین با درجه پزشکی و سپس قالب‌گیری فشاری ساخته شدند. در ادامه روغن پارافین از نمونه‌ها خارج شد و

۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر ابتدا نانوکامپوزیت‌ها به روش اختلاط در



مراجع

- خواص زیست‌سازگاری آن‌ها توسط آزمون‌های ARS، ALP و چسبندگی سلولی مورد ارزیابی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج به‌دست‌آمده عبارتند از:
- بررسی‌های انجام شده توسط SEM نشان دهنده آن است که نانوذرات HA بخوبی در زمینه با روش اختلاط در فاز مذاب پراکنده شده‌اند. اما نانوذرات به هم چسبیده و آگلومره شده‌اند که این امر به دلیل آن است که سطح تماس بین فیلر و زمینه در حالت نانو نسبت به حالت میکرونی و بزرگتر، افزایش می‌یابد در نتیجه انرژی سطح آزاد افزایش می‌یابد که این عامل باعث افزایش انرژی داخلی ماده با افزایش انرژی سطحی ناشی از وجود نانو ذرات می‌شود و در نتیجه برای کاهش انرژی درونی و پایداری بیشتر، واکنش بین ذرات تقویت کننده با هم، افزایش یافته و این ذرات به هم چسبیده و آگلومره می‌شوند.
 - با افزایش میزان نانو ذرات HA میزان ترشح یون کلسیم و فعالیت آنزیم آلکالین فسفاتاز افزایش یافت به طوری که نمونه‌ی H5 بیشترین میزان یون کلسیم و آنزیم ALP را از خود نشان داد.
 - تمامی نانو کامپوزیت‌های ساخته شده بخصوص نمونه‌ی H5 زیست‌سازگار بوده و هیچ سمیتی از خود نشان ندادند.
 - سطح تمامی نمونه‌ها بخصوص نمونه با ۵۰ درصد وزنی نانو ذرات HA توانایی حمایت از سلول‌های استئوبلاست MG-63 را بمنظور چسبندگی، رشد و تکثیر آن‌ها را دارد.
- [1] M. Kumar, H. Dasarathy, C. Riley, "Electrodeposition of brushite coatings and their transformation to hydroxyapatite in aqueous solutions", *Journal of biomedical materials research*, 45 (1999) 302-310.
- [2] M. Šupová, "Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: a review", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 20 (2009) 1201-1213.
- [3] B. Clarke, "Normal bone anatomy and physiology", *Clinical journal of the American Society of Nephrology*, 3 (2008) S131-S139.
- [4] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 1189-1224.
- [5] M. Yoshimura, "Importance of soft solution processing for advanced inorganic materials", *Journal of materials research*, 13 (1998) 796-802.
- [6] W. Bonfield, M. Grynblas, A. Tully, J. Bowman, J. Abram, "Hydroxyapatite reinforced polyethylene—a mechanically compatible implant material for bone replacement", *Biomaterials*, 2 (1981) 185-186.
- [7] N. Rangavittal, A. Landa-Cánovas, J. González-Calbet, M. Vallet-Regí, "Structural study and stability of hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate: Two important bioceramics", *Journal of biomedical materials research*, 51 (2000) 660-668.
- [8] S. Yamada, D. Heymann, J.-M. Bouler, G. Daculsi, "Osteoclastic resorption of calcium phosphate ceramics with different hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate ratios", *Biomaterials*, 18 (1997) 1037-1041.
- [9] K. Vargervik, "Critical sites for new bone formation", *Bone grafts and bone*

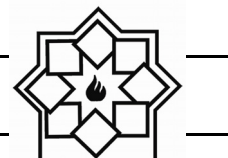


- bone repair scaffolds created via three-dimensional fabrication techniques", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 67 (2003) 1228-1237.
- [18] K. Akhilesh, J. Patrick, G. Schmidt, "Nanocomposite Polymer Biomaterials for Tissue Repair of Bone and Cartilage", *Journal of A Material Science Perspective*, (2011).
- [۱۹] س. ع. میرصالحی، ع. خاوندی، ش. میردامادی، م. ر. نعیمی-جمال، س. روشنفر، بررسی خواص مکانیکی و سایشی نانوکامپوزیت HA/UHMWPE بعنوان جایگزین استخوان با روش نانوفوذ و نانوخرایش. نشریه علمی - پژوهشی علم و مهندسی سرامیک، ۱۳۹۳. ۳(۲): ۱۱-۲۶.
- [20] J. Rieu, P. Goeriot, "Ceramic composites for biomedical applications", (1993).
- [21] V. M. Mohammad Hossein Fathi, Seyed Iman Roohani Esfahani, "Bioactivity Evaluation of Synthetic Nanocrystalline Hydroxyapatite", *Journal of Dental Research*, (2008).
- [22] T. Suzuki, M. Hukkanen, R. Ohashi, Y. Yokogawa, K. Nishizawa, F. Nagata, L. Buttery, J. Polak, "Growth and adhesion of osteoblast-like cells derived from neonatal rat calvaria on calcium phosphate ceramics", *Journal of bioscience and bioengineering*, 89 (2000) 18-26.
- [23] L. L. Hench, J. Wilson, M. McLaren, D. Niesz, "An introduction to bioceramics", World Scientific Singapore, 1993.
- [24] M. Sattari, M. Naimi-Jamal, A. Khavandi, "Interphase evaluation and nano-mechanical responses of UHMWPE/SCF/nano-SiO₂ hybrid composites", *Polymer Testing*, 38 (2014) 26-34.
- [25] H. Tourani, A. Molazemhosseini, A. Khavandi, S. Mirdamadi, M. A. Shokrgozar, M. Mehrjoo, "Effects of fibers and nanoparticles reinforcements on the mechanical and biological properties of hybrid composite substitutes, (1992) 112-120.
- [10] G. Gergely, F. Wéber, I. Lukács, L. Illés, A.L. Tóth, Z.E. Horváth, J. Mihály, C. Balázsi, "Nano-hydroxyapatite preparation from biogenic raw materials", *Central European Journal of Chemistry*, 8 (2010) 375-381.
- [11] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia, "Ice-templated porous alumina structures", *Acta Materialia*, 55 (2007) 1965-1974.
- [12] S. A. Mirsalehi, A. Khavandi, S. Mirdamadi, M. R. Naimi-Jamal, S. M. Kalantari, "Nanomechanical and tribological behavior of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites for biomedical applications", *Journal of applied polymer science*, 132 (2015).
- [13] J. Brandt, S. Henning, G. Michler, W. Hein, A. Bernstein, M. Schulz, "Nanocrystalline hydroxyapatite for bone repair: an animal study", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21 (2010) 283-294.
- [14] S. Homaeigohar, M. Shokrgozar, A. Y. Sadi, A. Khavandi, J. Javadpour, M. Hosseinalipour, "In vitro evaluation of biocompatibility of beta-tricalcium phosphate-reinforced high-density polyethylene; an orthopedic composite", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 75 (2005) 14-22.
- [15] E. Rigo, A. Boschi, M. Yoshimoto, S. Allegrini Jr, B. Konig Jr, M. Carbonari, "Evaluation in vitro and in vivo of biomimetic hydroxyapatite coated on titanium dental implants", *Materials Science and Engineering: C*, 24 (2004) 647-651.
- [16] R. Roop Kumar, M. Wang, "Biomimetic deposition of hydroxyapatite on brushite single crystals grown by the gel technique", *Materials Letters*, 49 (2001) 15-19.
- [17] T. Dutta Roy, J. L. Simon, J. L. Ricci, E. D. Rekow, V. P. Thompson, J. R. Parsons, "Performance of hydroxyapatite



استفاده از فرایند سل-ژل، دومین همایش بین‌المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته‌گری ایران، ایران-سمنان، ۱۳۹۲.

- [34] M. G. N. C. Barry Carter, "Ceramic Materials Science and Engineering", (2007), Springer.
- [35] E. Enqvist, "Carbon nanofiller reinforced UHMWPE for orthopaedic applications : optimization of manufacturing parameters", Luleå, (2013) 49.
- [36] W. J. Wood, R. G. Maguire, W. H. Zhong, "Improved wear and mechanical properties of UHMWPE-carbon nanofiber composites through an optimized paraffin-assisted melt-mixing process", Composites Part B: Engineering, 42 (2011) 584-591.
- [37] M. C. Galetz, T. Blaß, H. Ruckdäschel, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, U. Glatzel, "Carbon nanofibre-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for tribological applications", Journal of Applied Polymer Science, 104 (2007) 4173-4181.
- [38] Y. Bin, A. Yamanaka, Q. Chen, Y. Xi, X. Jiang, M. Matsuo, Morphological, "Electrical and Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene and Multi-wall Carbon Nanotube Composites Prepared in Decalin and Paraffin", Polym. J, 39 (2007) 598-609.
- [39] L. Fang, Y. Leng, P. Gao, "Processing of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications", Biomaterials, 26 (2005) 3471-3478.
- [40] W.-H. Z. Weston Wood Mechanical and Properties of UHMWPE Nanocomposites Filled with Carbon Nanofillers", (2000).
- [41] Q. Q. Hoang, A. J. Sicheri F Fau-Howard, D. S. C. Howard Aj Fau- Yang, D. S. Yang, "Bone recognition mechanism of porcine osteocalcin from crystal structure", (2003).
- polyetheretherketone/short carbon fiber/Nano-SiO₂", Polymer Composites, 34 (2013) 1961-1969.
- [26] M. Sattari, A. Molazemhosseini, M. Naimi-Jamal, A. Khavandi, "Nonisothermal crystallization behavior and mechanical properties of PEEK/SCF/nano-SiO₂ composites", Materials Chemistry and Physics, 147 (2014) 942-953.
- [27] J.-L. Liu, Y.-Y. Zhu, Q.-L. Wang, S.-R. Ge, "Biotribological behavior of ultra high molecular weight polyethylene composites containing bovine bone hydroxyapatite", Journal of China University of Mining and Technology, 18 (2008) 606-612.
- [28] W. Li, C. Guan, J. Xu, J. Mu, D. Gong, Z.-r. Chen, Q. Zhou, "Disentangled UHMWPE/POSS nanocomposites prepared by ethylene< i> in situ</i> polymerization", Polymer, 55 (2014) 1792-1798.
- [29] O. J. C. Zhu, R. Jaskulka, W. Koller, W. Wu, "Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non-crosslinked ultra high molecular weight polyethylene", Polymer testing, 23 (2004) 8.
- [30] D. J. Krzypow, C. M. Rimnac, "Cyclic steady state stress-strain behavior of UHMW polyethylene", Biomaterials, 21 (2000) 2081-2087.
- [31] J. Cooper, D. Dowson, J. Fisher, "Macroscopic and microscopic wear mechanisms in ultra-high molecular weight polyethylene", Wear, 162 (1993) 378-384.
- [32] L. Fang, Y. Leng, P. Gao, "Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites", Biomaterials, 27 (2006) 3701-3707.
- [۳۳] س.ع. میرصالحی، ع. خاوندی، ح. توسلی، س. روشنفر، "سنتز نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت از پیش‌ماده‌های $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و P_2O_5 با



- [42] M. Abadi, I. Ghasemi, A. Khavandi, M. Shokrgozar, M. Farokhi, S. S. Homaeigohar, A. Eslamifar, "Synthesis of nano β -TCP and the effects on the mechanical and biological properties of β -TCP/HDPE/UHMWPE nanocomposites", *Polymer Composites*, 31 (2010) 1745-1753.
- [43] T. J. Webster, C. Ergun, R. H. Doremus, R. W. Siegel, R. Bizios, "Enhanced functions of osteoblasts on nanophase ceramics", *Biomaterials*, 21 (2000) 1803-1810.
- [44] R. Murugan, S. Ramakrishna, "Development of cell-responsive nanophase hydroxyapatite for tissue engineering", *American Journal of Biochemistry and Biotechnology*, 3 (2007) 118.
- [45] C. Ergun, H. Liu, J. W. Halloran, T. J. Webster, "Increased osteoblast adhesion on nanograined hydroxyapatite and tricalcium phosphate containing calcium titanate", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 80 (2007) 990-997.
- [46] G. Altankov, F. Grinnell, T. "Groth, Studies on the biocompatibility of materials: Fibroblast reorganization of substratum-bound fibronectin on surfaces varying in wettability", *Journal of biomedical materials research*, 30 (1996) 385-391.

ساخت کامپوزیت چگال ماشینکاری شونده به روش زینتر بر پایه

سیستم‌های شیشه - سرامیک CPNT و CPMSF

وحیده تیزجنگ^۱، سارا بنی جمالی^۲، بهمن میرهادی^۱^۱ دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

Vahidetizjang@yahoo.com

چکیده:

هدف از این پژوهش، بررسی رفتار زینتر پذیری، خواص مکانیکی و ریزساختار سیستم‌های شیشه-سرامیک $CaO-P_2O_5-Na_2O-TiO_2$ (CPNT) و $CaO-P_2O_5-MgO-SiO_2-F$ (CPMSF) و همچنین کامپوزیت تلفیق شده از دو سیستم مذکور می‌باشد. در این راستا، کامپوزیت CPMSF:CPNT با نسبت وزنی ۴۰:۶۰ به روش زینتر مخلوط پودر شیشه سیستم‌های پایه تهیه شد. رفتار زینترپذیری و تبلور سیستم‌های پایه و کامپوزیت با استفاده از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) بررسی شد. ارزیابی خواص مکانیکی نمونه‌های کاملاً زینترشده، حاکی از افزایش مقادیر استحکام خمشی و میکروسختی نمونه‌های کامپوزیت در مقایسه با شیشه‌های پایه بود. مقادیر استحکام خمشی و میکروسختی کامپوزیت مذکور به ترتیب $154/1$ MPa و 683 VHN به دست آمد. همچنین، کامپوزیت‌های ذکر شده دارای قابلیت ماشینکاری شونده‌ی متوسط بدون وقوع شکست بوده که این خود حاکی از آن می‌باشد که کامپوزیت مذکور، توانایی لازم جهت کاربرد به عنوان کاشتنی در بدن را دارا می‌باشند. جهت بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ دی ۱۳۹۳

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

شیشه-سرامیک، زینترپذیری، تبلور، خواص مکانیکی

۱- مقدمه

استفاده از سرامیک‌های مختلف به عنوان زیست ماده^۱ از سال ۱۹۷۰ میلادی به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته است [۱-۲]. سرامیک‌های زیستی، موادی هستند که به وسیله

زینتر یا ذوب مواد خام غیر آلی به منظور جایگزینی و یا تعمیر برخی اعضا و قسمت‌های آسیب دیده ساخته می‌شوند [۲-۳]. سرامیک‌های زیستی، صرف نظر از ماهیت و جنس آنها بر اساس واکنشی است که محیط فیزیولوژیک بدن با آنها انجام می‌دهد، به سه دسته سرامیک‌های زیست خنثی^۲،

² Bioinert¹ Biomaterial



سرامیک‌های زیست تخریب پذیر^۳ و سرامیک‌های زیست فعال^۴ تقسیم می‌شوند [۴]. سرامیک‌های زیست فعال قابلیت برقراری پیوند با بافت‌های بدن را از طریق ایجاد لایه‌ای از کلسیم و فسفر (لایه هیدروکسی آپاتیت) را دارند [۵]. نمونه‌هایی از سرامیک‌های زیست فعال، هیدروکسی آپاتیت، بتا تری کلسیم فسفات، برخی از شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌ها می‌باشد [۶ و ۱]. از میان سرامیک‌های زیستی، شیشه-سرامیک‌های زیست فعال علاوه بر دارا بودن خواص زیست فعالی و زیست سازگاری، می‌توانند در کاربردهای تحمل بار که نیاز به استحکام خمشی و چقرمگی شکست بالایی به ترتیب در محدوده ۲۱۵-۹۰ و $1/2-2 \text{MPa.m}^{1/2}$ دارند، استفاده شوند [۷-۸].

شیشه-سرامیک‌های سیستم $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-SiO}_2$ برای اولین بار در سال ۱۹۸۰ میلادی توسط Kokubo معرفی شد که به شیشه-سرامیک‌های A-W (آپاتیت-ولاستونیت) شهرت دارند. دارا بودن استحکام خمشی و چقرمگی شکست بالا نسبت به سایر شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌ها به سبب رسوب فاز β -ولاستومیت از ویژگی‌های این سیستم شیشه-سرامیکی می‌باشد. هم چنین تبلور فاز بلورین فلوروآپاتیت، خواص زیست فعالی و زیست سازگاری مناسبی به این سیستم می‌بخشد [۹-۱۰].

شیشه-سرامیک‌های سیستم $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ (CPMSF) برای اولین بار توسط پژوهشگران ژاپنی به رهبری Kassuga در دهه ۹۰ میلادی معرفی شدند [۱۱]. در شیشه-سرامیک‌های متعلق به این سیستم، فازهای بلورین بتا تری کلسیم فسفات ($(\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$) به اختصار

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه جهت ساخت شیشه پایه سیستم CPNT (به اختصار CT) با ترکیب $40/6\text{CaO}$ ، $51/3\text{P}_2\text{O}_5$ ، $5/3\text{Na}_2\text{O}$ ، $2/99\text{TiO}_2$ (درصد وزنی)، کربنات کلسیم (Merck, 102069)، اکسید فسفر (Merck, 100540)، کربنات سدیم (Merck, 106398) و اکسید تیتانیوم (Merck, 100808) و برای ساخت شیشه پایه سیستم CPMSF (به اختصار CF) با ترکیب $44/7\text{CaO}$ ، $16/2\text{P}_2\text{O}_5$ ، $4/6\text{MgO}$ ، $33/4\text{SiO}_2$ ، $0/5\text{F}$ (درصد وزنی)، اکسید کلسیم (Merck, 102106)، اکسید فسفر (Merck, 100540)، اکسید منیزیم (Merck, 105866)، سیلیس ستران (کد SA10) و فلورید کلسیم (Merck, 102840) بودند. تمامی مواد اولیه مصرفی دارای خلوص

³ Biodegradable

⁴ Bioactive



ساخت شرکت آذرکوره با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و ماندگاری یک ساعت استفاده شد. جهت اطمینان شناسایی فاز های بلورین تشکیل شده در قطعات شیشه-سرامیکی از دستگاه پراشگر پرتو ایکس (Philips) XRD استفاده شد. بعد از عملیات حرارتی نمونه‌ها در دما های مختلف، جهت تعیین دمای بهینه زینترپذیری، از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C373 [14] استفاده شد. خواص مکانیکی ارزیابی شده در این پژوهش، شامل استحکام خمشی، سختی، قابلیت ماشینکاری شوندگی می‌باشد. برای اندازه‌گیری استحکام خمشی از آزمون سه نقطه‌ای، بر اساس استاندارد ASTM C158 [15] و دستگاه Zwick/Roell (Z100) مجهز به دستگاه مانتورینگ و سرعت اعمال بار $0.5\text{ mm}/\text{min}$ استفاده شد. برای ساخت نمونه‌های استحکام از قالب‌های فولادی $1 \times 1 \times 6\text{ cm}^3$ استفاده شد. تعداد نمونه‌های مورد آزمایش برای هر ترکیب 5 نمونه بود. جهت محاسبه استحکام خمشی نمونه‌ها از رابطه 1 استفاده شد.

$$M = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

M = استحکام خمشی نمونه (MPa)

P = نیروی شکست (N)

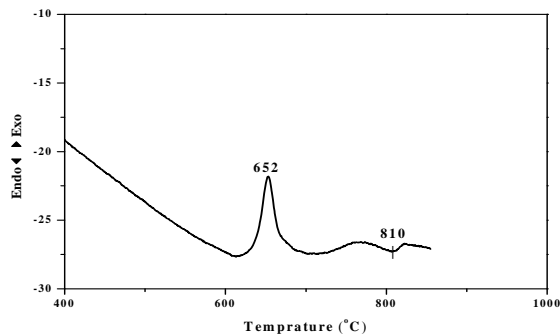
L = فاصله دو تکیه‌گاه (mm)

b = عرض نمونه (mm)

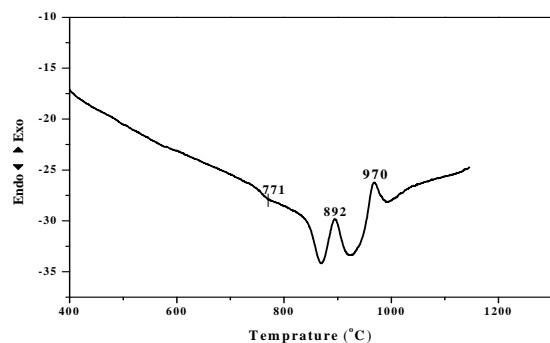
d = ضخامت نمونه (mm)

سختی نمونه‌ها توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز (Akashi, MVK-H21) و بر اساس استاندارد ASTM C1327 [16] با بار 100 گرم و زمان 15 ثانیه اندازه‌گیری شد. به منظور ارزیابی قابلیت ماشینکاری، از مته فولادی

بالای 98٪ بودند. مخلوط کاملاً همگن مواد اولیه درون بوتله‌های آلومینایی، در کوره الکتریکی 1600°C ساخت شرکت Vecstar مدل VF ذوب شد. دمای کوره برای ذوب شیشه سیستم CT و CF به ترتیب 1380°C و 1480°C بود. مذاب به دست آمده به سرعت در آب سرد ریخته شده و به فریت تبدیل شد. فریت به دست آمده به مدت 30 دقیقه توسط آسیای ماهواره ای به صورت خشک آسیاب شده و از الک مش 200 (اندازه چشمه کوچکتر از 75 میکرون) عبور داده شد. به منظور بررسی رفتار تبلور هر یک از دو سیستم CT و CF، از شیشه‌هایی با اندازه ذرات کوچکتر از $75\ \mu\text{m}$ و دستگاه آنالیز حرارتی افتراقی همزمان (STA, PL-) (1640) به همراه پودر مرجع $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در اتمسفر هوا و سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ استفاده شد. به منظور ساخت کامپوزیت TF (تلفیق شده از CT و CF)، نسبت 60:40 (CPMSF:CPNT) با استفاده از همزن مغناطیسی، به مدت 5 ساعت در محیط استون مخلوط شد. سپس مخلوط‌های حاصله در دمای 70°C به مدت 12 ساعت خشک شد. جهت شکل دهی پودر شیشه دو سیستم CT و CF و هم چنین کامپوزیت‌های TF، از قالب فولادی استوانه‌ای شکل و پرس هیدرولیک دستی تک محوره با فشار اولیه 30 MPa و فشار ثانویه 50 MPa استفاده شد. عملیات حرارتی جهت رسیدن به فازهای مورد نظر در محدوده دمایی $700\text{--}950^{\circ}\text{C}$ برای سیستم CT، محدوده دمایی $800\text{--}1050^{\circ}\text{C}$ برای سیستم CF و محدوده دمایی $850\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ برای کامپوزیت FT و با فواصل دمایی 50° انجام شد. تعداد نمونه‌های مورد آزمایش برای هر دما، 5 نمونه بود. برای انجام این کار از کوره الکتریکی 1450°C

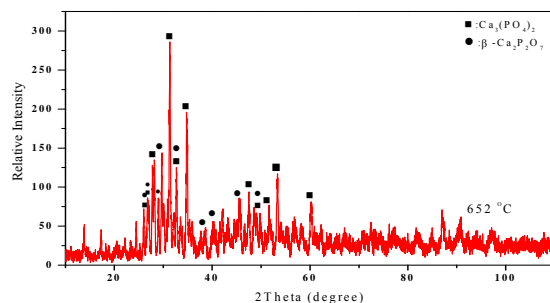


شکل ۱- الگوی DTA شیشه CT با اندازه ذرات کوچکتر از ۷۵ μm و سرعت گرمایش ۱۰ °C/min



شکل ۲- الگوی DTA شیشه CF با اندازه ذرات کوچکتر از ۷۵ μm و سرعت گرمایش ۱۰ °C/min

به منظور شناسایی فازهای بلورینی که در پیک‌های تبلور شیشه‌های مورد بررسی تشکیل می‌شوند، هریک از شیشه‌ها در دمای پیک یا پیک‌های تبلور مربوطه به طور جداگانه به مدت ۱۰ دقیقه و با سرعت ۱۰ °C/min عملیات حرارتی و بلافاصله از کوره خارج شد.



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه CT پس از ۱۰ دقیقه عملیات حرارتی در پیک تبلور

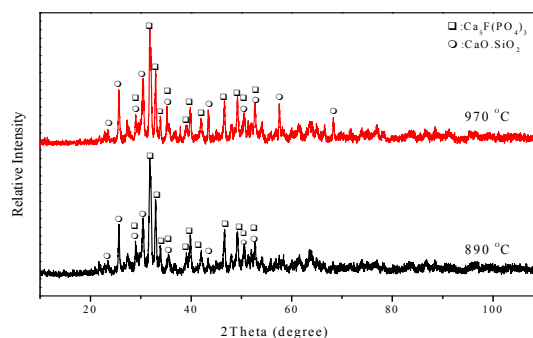
معمولی به قطر ۲mm با سرعت ۱۴۵۰ دور در دقیقه استفاده شد. برای تعیین قابلیت ماشینکاری از پارامترهایی چون میزان سایش ابزار، زبری و صافی سطح و سرعت سوراخ شدن استفاده شد. به منظور ارزیابی ریزساختار، ابتدا نمونه‌ها به وسیله کاغذ سمباده تا شماره ۱۵۰۰ ساییده و سپس با خمیر الماسه ۱ میکرون پرداخت شد. اچ شیمیایی نمونه‌های شیشه-سرامیک سیستم CT با محلول ۵٪ اسیدکلریدریک به مدت ۲۰ ثانیه، سیستم CF توسط محلول اسیدفلوئوریدریک به مدت ۹۰ ثانیه و نمونه کامپوزیت TF با محلول ۵٪ اسیدفلوئوریدریک به مدت ۱۵-۵ ثانیه صورت گرفت. پس از پوشش‌دهی نمونه‌ها با لایه نازک طلا، ریزساختار آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM-ZEISS) بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

مطابق شکل ۱، در الگوی DTA شیشه CT، در دمای ۸۱۰ °C، پیک گرماگیر کوچکی دیده می‌شود که ناشی از ذوب جزئی فازهای بلورین در اثر واکنش با فاز شیشه باقیمانده می‌باشد. این مذاب جزئی، می‌تواند در زینتر شدن ذرات پودر شیشه در عملیات حرارتی در این محدوده دمایی نقش داشته باشد. مطابق شکل ۲، دو پیک تبلور اصلی در الگوی DTA شیشه CF در دماهای ۸۹۲ و ۹۷۰ °C مشاهده می‌شود و دمای نرم شونده‌گی دیلاتومتری (Ts) این شیشه ۷۷۱ °C می‌باشد.



رسیدن به دمای 850°C کامل می‌شود. بهترین دما برای زینترپذیری در مورد سیستم شیشه-سرامیک CF، با توجه به نتایج به دست آمده، 1000°C در نظر گرفته شد. اگرچه در مورد این سیستم در محدوده دمایی قبل از این دما نیز، انقباض خطی و جذب آب مناسبی به دست آمده بود، ولی با توجه به نتایج DTA شیشه CF (شکل ۲) و وجود پیک تبلور در 970°C ، دمای بهینه زینتر 1000°C در نظر گرفته شد تا تبلور فاز ولاستونیت کامل شود. با توجه به نتایج به دست آمده از سنجش زینترپذیری می‌توان گفت که کامپوزیت TF در دمای 1200°C رفتار زینترپذیری مناسبی دارد. کامپوزیت‌های TF نسبت به شیشه-سرامیک‌های پایه از دمای زینتر بالاتری برخوردارند و به عبارتی دیگر، زینترپذیری آنها نسبت به شیشه-سرامیک‌های پایه با دشواری بیشتری روبرو می‌باشد. در توضیح این مورد، باید به این نکته توجه داشت که قرار گرفتن دو فریت مختلف با ترکیب شیمیایی مختلف در نمونه‌های کامپوزیتی به علت ایجاد گرادیان غلظتی از اجزای سازنده دوفریت، امکان انتقال جرم و بروز مؤثرتر پدیده تبلور را مطرح می‌سازد، دلیل این مدعا تشکیل فاز انستاتیت ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) بر اساس الگوی XRD شکل ۸ می‌باشد. بدیهی است که در صورت وقوع بیشتر تبلور در نمونه‌های کامپوزیت نسبت به نمونه‌های شیشه-سرامیک، گرانیوی فاز شیشه به جامانده از تبلور به شدت افزایش خواهد یافت که پیامد آن افزایش گرانیوی فاز شیشه به جا مانده از تبلور و بالا رفتن دمای مناسب زینتر خواهد بود.

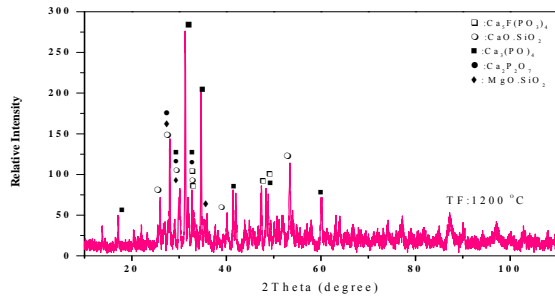


شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس از نمونه CF پس از ۱۰ دقیقه عملیات حرارتی در پیک‌های تبلور

مطابق شکل ۳، در پیک تبلور شیشه CT، فازهای بلورین ویتلوکیت $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ و بتاپیروکلسیم فسفات ($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) با ساختار بلوری تتراگونال تشکیل می‌شود. در شکل ۴، دماهای 890°C و 970°C به ترتیب الگوهای XRD مربوط به اولین و دومین پیک تبلور شیشه CF می‌باشند. مطابق این شکل، در اولین پیک تبلور، فازهای بلورین فلوروآپاتیت $(\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3)$ و ولاستونیت ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) تشکیل می‌شوند و عملیات حرارتی دومین پیک تبلور منجر به افزایش شدت پیک‌های ولاستونیت و هم‌چنین ظهور پیک‌های جدید این فاز بلورین می‌گردد. بنابراین، به نظر می‌رسد که دمای 890°C مربوط به تبلور فاز فلوروآپاتیت و دمای 970°C مربوط به تبلور فاز ولاستونیت می‌باشد. ارزیابی زینترپذیری با اندازه‌گیری پارامترهای انقباض خطی، جذب آب و مقدار چگالی توده‌ای صورت گرفت. با توجه به شکل‌های (۵) الی (۷)، بهترین دمای زینترپذیری برای سیستم شیشه-سرامیک CT، 850°C می‌باشد. در این سیستم، در دماهای بالاتر از 800°C ، زینتر شدن از طریق جریان سیلان ناروان ناشی از کاهش گرانیوی فاز شیشه به جا مانده از تبلور آغاز شده و با



می باشند. انستاتیت فاز جدید متبلور شده در این کامپوزیت می باشد که دارای ساختار بلوری اورتورومبیک می باشد.



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های کامپوزیت

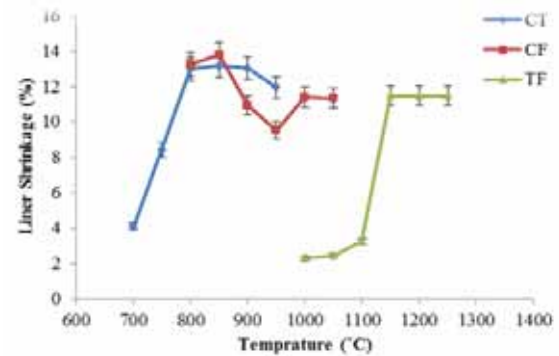
TF در دمای بهینه زینتر

نتایج خواص مکانیکی نمونه های شیشه-سرامیک CT، CF و کامپوزیت TF در جدول ۱ آورده شده است.

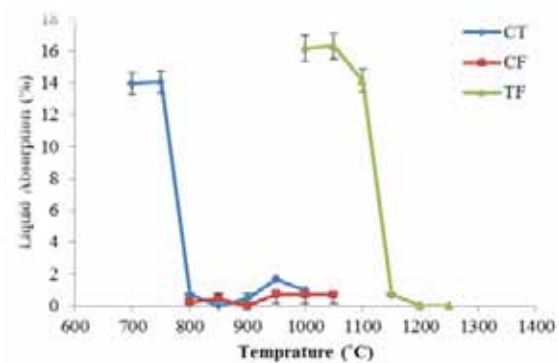
جدول ۱- نتایج ارزیابی خواص مکانیکی نمونه های شیشه-سرامیک و کامپوزیت

نمونه			خواص مکانیکی
TF	CF	CT	
۱۵۴/۱±۱۱/۶	۹۹/۴±۱۹/۸	۷۹/۱±۸/۳	استحکام خمشی (MPa)
۶/۸±۰/۳۱	۶/۸±۰/۰۷	۴/۹±۰/۴۵	میکروسختی (GPa)
خوب	خوب	بسیار خوب	ماشینکاری شوندگی

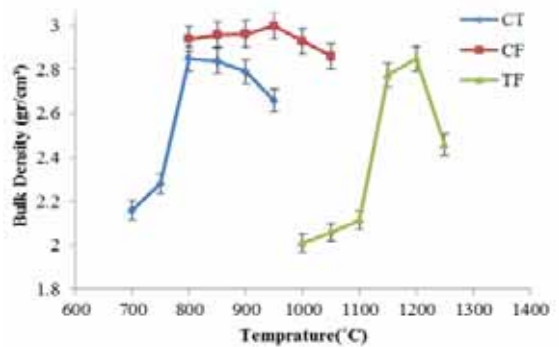
با توجه به جدول ۱، نمونه های TF دارای بیشترین مقدار سختی می باشد. علت این امر را می توان به تخلخل های موجود در نمونه ها ارتباط داد. چگالی نسبی نمونه های CT، CF و TF در دمای بهینه زینتر، به ترتیب ۹۸/۲، ۹۶/۶ و ۹۸/۶٪ تعیین شد. نمونه های CF و TF دارای چگالی نسبی بالا و در نتیجه کمترین تخلخل می باشند که منجر به افزایش سختی این نمونه ها می گردد. از طرف دیگر صرفاً با توجه به مقدار تخلخل نمی توان راجع به سختی نظر داد. زیرا، نمونه CT نیز علیرغم



شکل ۵- تغییرات انقباض خطی بر حسب دمای زینتر



شکل ۶- تغییرات جذب آب بر حسب دمای زینتر

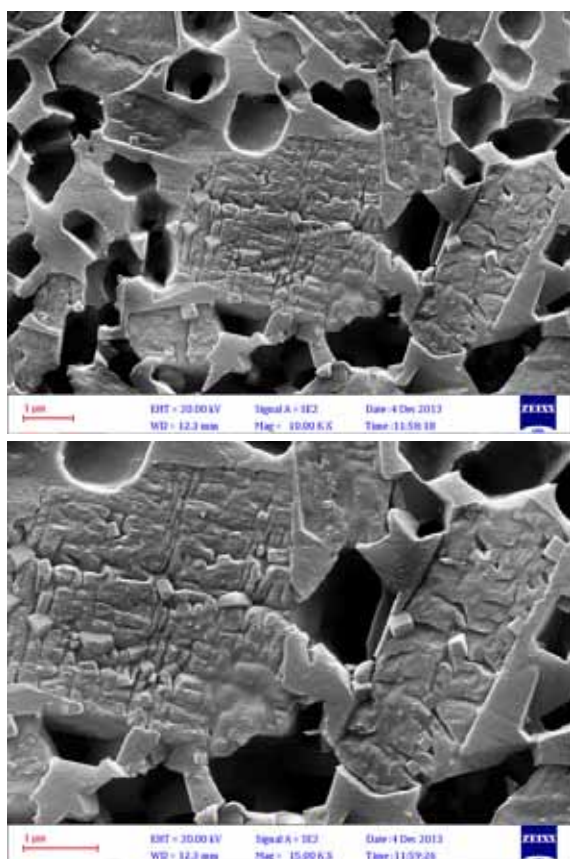


شکل ۷- تغییرات چگالی توده ای بر حسب دمای زینتر

الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه کامپوزیت TF عملیات حرارتی شده در دمای بهینه زینتر ۱۲۰۰°C در شکل (۸) نشان شده است. مطابق شکل، فازهای بلورین متبلور شده در نمونه کامپوزیت TF، ویتلوکیت، آلفا پیروفسفات کلسیم، فلورواپاتیت، ولاستونیت و انستاتیت (MgO.SiO₂)



ریز ساختار شیشه - سرامیک سیستم CT در شکل ۱۰ نشان داده شده است، در تصاویر SEM نمونه CT، بلورهای مکعبی و کروی با رنگ روشن قابل مشاهده هستند. با توجه به نتایج XRD (شکل ۳) و حضور غالب فاز ویتلوکیت، ذرات کروی به این فاز نسبت داده شدند. مطابق شکل، حضور حفراتی با اشکال هندسی نامنظم در نمونه CT، کاملاً محسوس است. با توجه به میزان جذب آب این نمونه در دمای بهینه زینتر (شکل ۶)، این حفرات تخلخل نبوده و ناشی از حذف $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ با توجه به مقاومت شیمیایی کم این فاز طی مرحله اچ شیمیایی می باشد [۱۷].

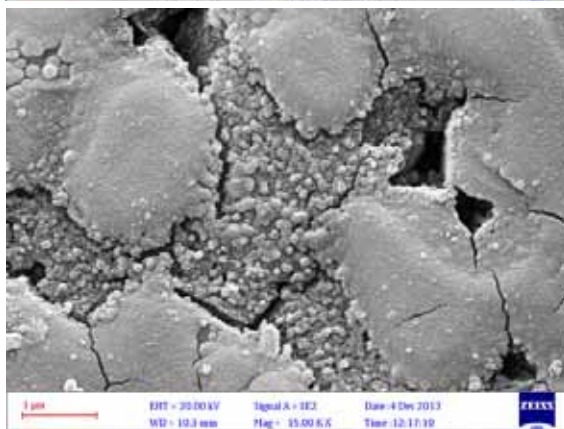
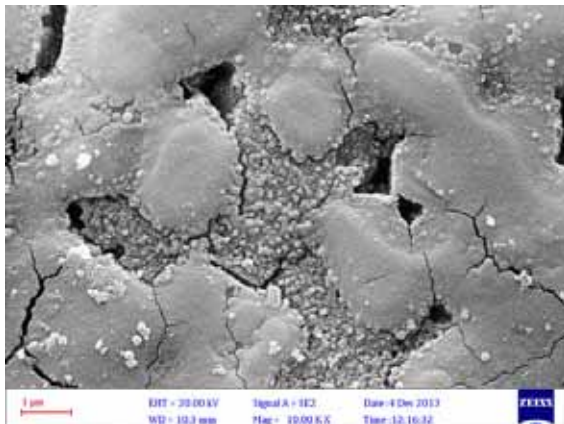


شکل ۱۰- تصاویر SEM از ریزساختار نمونه شیشه-سرامیک CT بزرگنمایی (a) $\times 10000$ (b) $\times 15000$

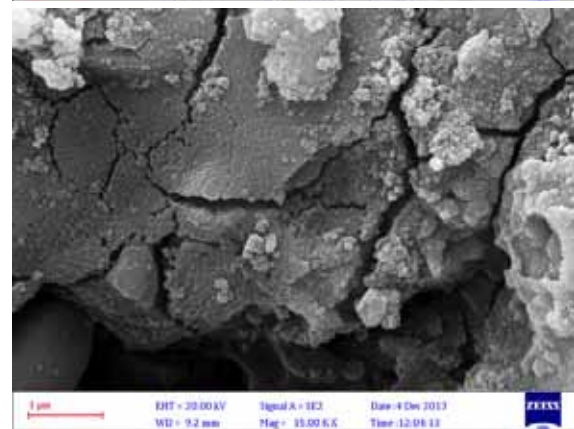
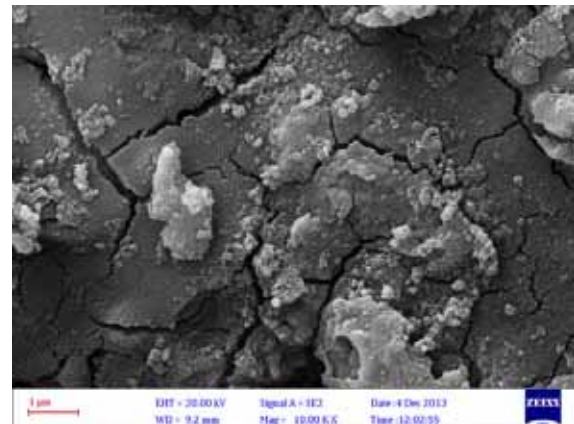
داشتن چگالی نسبی بالا، کمترین میزان سختی را دارد. بنابراین نوع فازهای بلورین نیز بر مقدار سختی تأثیر گذار است. ولاستونیت و انستاتیت در مقایسه با فازهای کلسیم فسفاتی دارای سختی بالاتری بوده، در نتیجه تبلور این فازها در نمونه‌های کامپوزیت TF، سبب افزایش سختی این نمونه‌ها نسبت به نمونه CT می‌شود. نمونه‌های کامپوزیت TF دارای بیشترین استحکام خمشی می‌باشند. علت این امر می‌تواند ناشی از حضور همزمان سه فاز با خواص مکانیکی خوب مانند ولاستونیت، انستاتیت و $\alpha\text{-CPP}$ باشد. قابل ذکر است میزان تخلخل کمتر نمونه‌های TF نسبت به سایرین نیز عامل دیگری در جهت افزایش استحکام آنها محسوب شود. نمونه CT دارای قابلیت ماشینکاری شون‌دگی بسیار خوب و نمونه‌های CF و TF دارای قابلیت ماشینکاری شون‌دگی خوب می‌باشند. معیار ارزیابی این خصوصیت، سختی نمونه و تخلخل موجود در آن می‌باشد. هرچه سختی نمونه ای زیاد باشد، قابلیت ماشینکاری شون‌دگی آن کاهش می‌یابد. هم چنین تفاوت در کیفیت ماشینکاری شون‌دگی نمونه TF با CT را می‌توان تبلور فاز $\alpha\text{-CPP}$ دانست که در مغایرت با تبلور فاز $\beta\text{-CPP}$ در نمونه CT می‌باشد. تصویری از نمونه‌های ماشینکاری شده در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹- تصویر نمونه‌های ماشینکاری شده



شکل ۱۲- تصاویر SEM از ریزساختار نمونه کامپوزیت TF بزرگنمایی (a) $\times 10000$ (b) $\times 15000$



شکل ۱۱- تصاویر SEM از ریزساختار نمونه شیشه-سرامیک CF بزرگنمایی (a) $\times 10000$ (b) $\times 15000$

۴- نتیجه گیری

نمونه‌های شیشه-سرامیک فسفاتی CT و سیلیکاتی CF به ترتیب در دماهای ۸۵۰ و ۱۰۰۰°C زینترپذیری مناسبی داشتند، در حالی که نمونه‌های کامپوزیت TF در دمای ۱۲۰۰°C، از زینترپذیری خوبی برخوردار بود. فازهای بلورین متبلور شده در نمونه CT، ویتلوکیت و بتا پیرو فسفات کلسیم و در نمونه CF، فلورواپاتیت و ولاستونیت بود. فازهای بلورین متبلور شده در نمونه‌های کامپوزیت TF، ترکیبی از حضور فازهای ذکر شده در سیستم‌های پایه به همراه ظهور فاز جدید انستاتیت بود. با ارزیابی خواص

در تصاویر SEM نمونه CF که در شکل ۱۱ آورده شده است، بلورهای کروی با ابعاد کمتر از ۲۰۰nm به وضوح قابل مشاهده هستند. با توجه به نتایج XRD (شکل ۴) و حضور غالب فاز فلورواپاتیت در این گراف، بلورهای کروی به این فاز نسبت داده می‌شوند. در شکل ۱۲ تصاویر SEM مربوط به نمونه TF آورده شده است، مشابه تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های CT و CF، بلورهای کروی با ابعاد کمتر از ۲۰۰nm قابل مشاهده می‌باشند. با توجه به نتایج مربوط به نمونه‌های CT و CF، بلورهای کروی در نمونه TF، به فازهای کلسیم فسفاتی نظیر ویتلوکیت و فلورواپاتیت نسبت داده شدند.



- SiO₂-P₂O₅, J. European Ceramic Society, 24, (2004), 3529-3533.
- [9] V. Cannillo, F. Pierli, S. Sampath and Cristina Siligardi, Thermal and physical characterisation of apatite/wollastonite bioactive glass-ceramics, J. European Ceramic Society, 29, (2009), 611-619.
- [10] J. Park, A. Ozturk, Tribological properties of MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-F-based glass-ceramic for dental applications, Materials Letters, 61, (2007), 1916-1921.
- [11] T. Kasuga, M. Sawada, M. Nogami and Y. Abe, Bioactive ceramics prepared by sintering and crystallization of calcium phosphate invert glasses, J. Biomaterials., 20, (1999), 1415-1420.
- [12] T. Kasuga, Bioactive calcium pyrophosphate glasses and glass-ceramics, J. Acta Biomaterialia., 1, (2005), 55-64.
- [13] A. Obata, M. Sasaki and T. Kasuga, Control of β -Tricalcium Phosphate Formation in Macroporous Phosphate Glass-Ceramic Composites., J. Materials Transactions, 48, No. 3 (2007), 313-316.
- [14] ASTM C 373- 88, "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products", (2006).
- [15] ASTM C 158 -02, "Standard Test Methods for Strength of Glass by Flexure (Determination of Modulus of Rupture)", (2000).
- [16] ASTM C 1327, "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics", (2003).
- [17] س. بنی جمالی، "بررسی اثر ترکیب و عوامل جوانه‌زا بر قابلیت تبلور و آرایش خودخواسته تخلخل‌ها در شیشه-سرامیک‌های سیستم (R₂O/RO)-TiO₂-P₂O₅"، پایان‌نامه دکتری، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۹۰.
- مکانیکی نمونه‌های بهینه زینتر شده CF، CT و کامپوزیت TF، مشاهده شد که نمونه کامپوزیت TF در مجموع دارای خواص مکانیکی بهتری می‌باشد به طوری که، این نمونه‌ها نسبت به سیستم‌های پایه از مقادیر استحکام خمشی بالاتری برخوردار بودند که کاربرد این کامپوزیت‌ها را به عنوان کاشتنی میسر می‌سازد.

مراجع

- [1] Kokubo, H. M. Kim, M. Kawashita, Novel bioactive materials with different mechanical properties, Biomaterials, 24, (2003), 2161-2175.
- [2] J. Chevalier and L. Gremillard, Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years, J. European Ceramic Society, 29, (2009), 1245-1255.
- [3] Qi-Zhi Chen, Yuan Li, Li-Yu Jin, Julian M.W. Quinn, Paul A. Komesaroff, A new sol-gel process for producing Na₂O-containing bioactive glass ceramics, Acta Biomaterialia, 6, (2010), 4143-4153.
- [4] R. B. Heimann, "Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications", J. CMU, (2002), Vol. 1(1).
- [5] J. Gil-Albarovaa, R. Garrido-Lahiguerab, A. J. Salinasc, J. Roman, A. L. Bueno-Lozanod, R. Gil-Albarovae and M. Vallet-Regi, The in vivo performance of a sol-gel glass and a glass-ceramic in the treatment of limited bone defects, Biomaterials, 25, (2004), 4639-4645.
- [6] R. Kumar Singh, A. Srinivasan, Bioactivity of ferromagnetic MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅-Fe₂O₃ glass-ceramics, Ceramics International, 36, (2010), 283-290.
- [7] W. Holand and G. Beall, Glass Ceramic Technology. The American Ceramic Society, 2002.
- [8] P. Alizadeh, B. Eftekhary Yekta, A. Gervei, Effect of Fe₂O₃ addition on the sinterability and machinability of glass-ceramics in the system MgO-CaO-

بررسی عوامل موثر بر خواص بدنه‌های سیلیس ذوبی ساخته شده به روش پرس ایزواستاتیک سرد

احسان رزم، حسین سرپولکی، حسین قصاعی

دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

چکیده:

سیلیس ذوبی نوعی آمورف سیلیس و یا اکسید سیلیسیم است که به‌طور معمول از ذوب کردن سیلیس و سریع سرد کردن آن به‌دست می‌آید. این ماده دارای چگالی حدود $2/2 \text{ g/cm}^3$ و نقطه‌ی نرم‌شوندگی حدود 1725°C است. در تحقیق حاضر قطعات سیلیس ذوبی با روش پرس ایزواستاتیک سرد ساخته شده‌اند. برای این منظور از PVA، CMC، و رطوبت به ترتیب هر کدام به مقدار ۲٪، ۳٪ و ۲٪ استفاده شد. پرس ایزواستاتیک در فشار ۲۰۰۰ bar انجام شد. سپس به منظور رسیدن به حداکثر چگالی و کمترین میزان تبلور، قطعات در دمای 1250°C ، 1300°C و 1350°C و به مدت ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت سینتر شدند. برای بررسی نوع فازها و میزان تبلور از آنالیز XRD و جهت بررسی ریزساختار قطعات ساخته شده از آنالیز SEM استفاده شده است. چگالی کلی نمونه در شرایط بهینه $1/12 \text{ g/cm}^3$ ، تخلخل باز ۱۷٪ حجمی، تخلخل بسته ۱۸٪ حجمی، چگالی نسبی ۸۳/۱۸ و ضریب انبساط حرارتی آن در محدوده‌ی $100-200^\circ\text{C}$ $1/10^{-6} \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ اندازه‌گیری شده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳ بهمن ۱۳۹۳

پذیرش: ۷ تیر ۱۳۹۴

کلید واژه:

سیلیس ذوبی، پرس ایزواستاتیک سرد، کریستوبالیت، سیلان ناروان

۱- مقدمه

سیلیس دارای چند شکل بلوری شامل کوارتز، تری‌دی‌میت و کریستوبالیت است. سیلیس ذوبی یک فاز آمورف از اکسید سیلیسیم است که به‌طور مرسوم از حرارت دادن سیلیس در دماهایی بالاتر از دمای ذوب آن به‌دست می‌آید، $1730 \pm 5^\circ\text{C}$ ، سپس باید آن را سریع سرد کرد تا از تبلورش جلوگیری شود [۱]. این ماده با چگالی تئوری حدود

$2/25 \text{ g/cm}^3$ دارای خصوصیات عالی و منحصر به فردی نظیر استحکام بالا، مقاومت حرارتی عالی، خواص نوری بسیار مناسب و... است که در صنعت جایگاه مهمی دارد [۲]. تا به امروز رایج‌ترین نوع ساخت قطعات سیلیس ذوبی روش ریخته‌گری دوغابی بوده است که فرآیندی زمان‌بر، به خصوص در حین جدایش قطعه است. این مساله عیوبی نظیر عدم یکنواختی چگالی در قطعه، به خصوص در مورد قطعات بزرگ را به همراه دارد [۳]. ریخته‌گری ژل روشی



برطرف می کند. به همین دلیل استفاده از این روش به خصوص در شکل دهی قطعات سیلیسی امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مورد پرس ایزواستاتیک سرد سیلیس ذوبی دو مقاله [۶ و ۷] ارائه شده است که در آن‌ها در مورد خواص پودر مورد استفاده، افزودنی‌های مورد نیاز و فشار مورد استفاده در پرس ایزواستاتیک سرد به طور کلی صحبت شده است. هونگ شان و همکارانش [۷] با استفاده از پرس ایزواستاتیک سرد بدنه‌های سیلیس ذوبی با ترکیب ۳٪ رطوبت و ۱/۵٪ PVA تولید کردند. سینتر بدنه‌ها را در دمای ۱۲۵۰°C انجام دادند و به بیشترین چگالی کلی $1/95 \text{ g/cm}^3$ رسیدند. در پژوهشی که توسط موسسه تحقیقاتی جورجیا^۱ صورت گرفته است [۹] مقدار فشار ایزواستاتیک ۲۰۰۰ bar و دمای سینتر ۱۲۶۰°C استفاده شده است. در این پژوهش نمونه بهینه دارای چگالی کلی 2 g/cm^3 ، انقباض پخت ۱۳/۶٪ و مدول یانگ $5 \times 10^6 \text{ psi}$ است. سوزدالتزو [۱۰] در پژوهش خود نشان داده است که استفاده از رژیم حرارتی سریع در سینتر محصولات سیلیس ذوبی مفید و موثر است و هم چنین استفاده از رژیم حرارتی دارای نقاط ایستگاهی تاثیر به‌سزایی بر روی خواص محصول نهایی ندارد. وی هم‌چنین در پژوهشی دیگر [۱۱] ادعا کرده است که در دماهای کمتر از ۱۱۰۰°C هیچ‌گونه عملیات سینتری در بدنه‌های سیلیس ذوبی صورت نمی‌گیرد و در دماهای بالاتر از ۱۲۵۰°C تبلور کریستوبالیت به شدت زیاد می‌شود. اما نکته قابل توجه در مورد پژوهش‌هایی که در زمینه سیلیس ذوبی وجود دارد، عدم بررسی دقیق زمان سینتر و هم‌چنین تاثیر هم‌زمان دما و زمان سینتر است.

است که امروزه و در جهت به حداقل رساندن عیوب ناشی از شکل دادن قطعه به روش ریخته‌گری دوغابی، توسعه پیدا کرده است، اما این روش نیز عیوبی مانند سمی بودن تک‌پارهای مورد استفاده، ورود حباب هوا در حین ریخته‌گری و ایجاد تنش داخلی و ریزترک‌ها در حین خشک‌شدن و ژل شدن را به همراه دارد [۴ و ۵].

والتون و همکاران [۳] برای ساخت بدنه‌های سیلیس ذوبی از روش ریخته‌گری دوغابی استفاده کردند. در این روش دماهای سینتر برابر با ۱۲۶۰°C، ۱۲۰۰°C و ۱۱۵۰°C بوده است و در بهترین حالت چگالی کلی 2 g/cm^3 را به دست آوردند. واسیلوس [۶] بدنه‌های سیلیس ذوبی را به روش پرس سرد تک محور و با فشار 1000 lb/in^2 تهیه و سپس این نمونه‌ها را در سه دمای ۱۱۰۰°C، ۱۱۵۰°C و ۱۲۰۰°C سینتر کرد و موفق شد به چگالی کلی $2/1 \text{ g/cm}^3$ برسد. اکبرشاهی و همکاران [۸] بدنه‌های سیلیس ذوبی را به روش ریخته‌گری ژلی شکل داده‌اند. در پژوهش این گروه برای سینتر قطعات از دماهای ۱۲۵۰°C، ۱۳۰۰°C، ۱۳۵۰°C و ۱۴۰۰°C به مدت ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت استفاده شده است. در پایان بهینه‌ترین نمونه‌ی این گروه دارای چگالی کلی $1/64 \text{ g/cm}^3$ ، درصد تخلخل ۲۱/۴۳٪ و ضریب انبساط حرارتی، از دمای اتاق تا ۱۰۰۰°C، $10^{-6} \times 1/4432$ بوده است. استفاده از پرس ایزواستاتیک سرد به‌عنوان روشی با مزایایی نظیر چگالی یکنواخت محصول، امکان تولید قطعات با اشکال مختلف، امکان فشرده‌سازی و تولید قطعه‌ای با چگالی بالا و سرعت بالای تولید تا حدودی معایب روش‌های دیگر شکل‌دهی قطعات سرامیکی مانند ریخته‌گری دوغابی، ریخته‌گری ژلی و قالب‌گیری تزریقی را

¹ Georgia Institute of Technology



متفاوت پودر را از سری الک های ۶۰، ۱۰۰، ۱۷۰، ۲۳۰، ۲۷۰ عبور داده و از مخلوط پودر باقی مانده روی الک های مختلف استفاده شد. سپس پودر برای انجام عملیات پیرسازی به مدت ۲۴ ساعت در محفظه پلاستیکی قرار داده شد. پس از ۲۴ ساعت، پرس تک محور دو مرحله ای به صورت مرحله اول تا ۱۰ bar و مرحله دوم تا ۲۰ bar انجام شد. قرص های اولیه با قطر ۱/۷۵ cm و ارتفاع ۱ cm ساخته و سپس این قرص ها برای انجام پرس ایزواستاتیک سرد آماده شدند. در پرس ایزواستاتیک سرد، از پوشش های لاتکس و پوشش های پلاستیکی مستحکم و منعطف به عنوان قالب استفاده شد. در نهایت قرص ها در فشار ۲۰۰۰ bar تحت پرس ایزواستاتیک سرد قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده در پژوهش های قبلی [۶-۹]، در این پژوهش برای سینتر بدنه ها، اساس کار به این صورت بوده است که هیچ گونه نقطه ایستگاهی دمایی در نظر گرفته نشود و بدنه ها مستقیماً با سرعت گرمایش ۱۰°C/min به دماهای هدف رسانده شود. دماهای هدف ۱۲۵۰، ۱۳۰۰ و ۱۳۵۰°C در نظر گرفته شده اند. سپس برای بررسی اثر زمان نیز هر یک از نمونه ها در هر دما به مدت ۱، ۲، ۳ و ۴ ساعت نگهداری شده اند. سپس آزمایش چگالی ظاهری و کلی، درصد تخلخل باز و جذب آب نمونه ها به روش ارشمیدسی مطابق با استاندارد ASTM C1۳۴، پراش پرتو ایکس برای تعیین میزان تبلور و هم چنین میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی ریزساختار گرفته شد. چگالی تئوری نمونه ها نیز برای به دست آوردن چگالی نسبی و در نهایت میزان تخلخل بسته نمونه ها مطابق با استاندارد ASTM C1۳۵ به دست آمد. در پایان ضریب انبساط

علاوه بر این بررسی های ریزساختاری نیز کاملاً خلاصه و به صورت مبهم انجام شده است. این مساله نشان دهنده ی میزان اهمیت این ماده و استراتژیک بودن آن به خصوص در بخش نظامی باشد. به دلیل اهمیت بالای سیلیس ذوبی و کاربردهای گوناگونی که امروزه در صنایع مختلف پیدا کرده است، لزوم پژوهش بر روی این ماده در ایران بیش از پیش احساس می شود. هدف اصلی این پژوهش ساخت قطعات سیلیس ذوبی به روش پرس ایزواستاتیک سرد و بهینه سازی رفتار سینتر در این محصولات است. به این منظور تاثیر دما و زمان بر روی چگالی، میزان تخلخل، میزان تبلور و ریزساختار مورد بررسی قرار می گیرد.

۲- فعالیت های تجربی

در این پژوهش از هیدروکسی اتیل سلولز (HEC) ۰-۶۲-۰-۴ Merck و پلی ونیل الکل (PVA) ۵-۸۲-۰۲ Merck به عنوان بایندر استفاده شده است. پودر سیلیس ذوبی تجاری با خلوص بالا و با میزان کریستوبالیت کمتر از ۱/۰٪ وزنی به عنوان پودر سرامیکی استفاده شده است، که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی پودر سیلیس ذوبی

ترکیب شیمیایی	Al ₂ O ₃ (ppm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	Na ₂ O (ppm)	K ₂ O (ppm)	CaO (ppm)	MgO (ppm)	مقدار
SiO ₂	۳۰۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۹۹/۹٪

پودر سیلیس ذوبی ۶۰۰ مش با ۲٪ وزنی HEC، ۲٪ وزنی PVA و ۲٪ وزنی رطوبت مخلوط شد و عملیات اختلاط و همگن سازی انجام گرفت. جهت تولید گرانول در اندازه های



حالت قابل مشاهده است. این موارد تأثیر بیشتر زمان سینتر بر افزایش چگالی نسبت به افزایش دما را نشان می‌دهند. در مورد چگالی نسبی نیز روند افزایش با افزایش زمان در هر دما ملاحظه می‌شود همچنین در هر دما با افزایش زمان، چگالی نسبی نیز افزایش می‌یابد و با افزایش دما روند صعودی در مقادیر چگالی نسبی مشاهده می‌شود. در مورد درصد تخلخل‌ها با افزایش دما و پیشرفت فرآیند سینتر سیلان ناروان بیشتر ماده متراکم می‌شود. به همین دلیل از تخلخل‌های باز کاسته می‌شود. در پیشرفت این فرآیند تا به حدی تخلخل‌های باز تبدیل به بسته می‌شوند و باعث افزایش تخلخل‌های بسته می‌شوند. این مساله در نمونه‌های FS-1300-4 و FS-1350-2 به وضوح دیده می‌شود که با متراکم شدن قطعه هم‌زمان با کاهش درصد تخلخل‌های باز، تخلخل‌های بسته زیاد می‌شوند. در ادامه همین تخلخل‌های بسته هم از بین می‌روند و ماده متراکم‌تر می‌شود. روند درصد جذب آب نیز با افزایش دما و زمان سینتر دارای روندی نزولی است. به دلیل کاهش درصد تخلخل‌ها با افزایش زمان و دمای سینتر میزان آب جذب شده کمتر می‌شود. چگالی کلی نمونه‌ها برحسب زمان برای هر سه دمای استفاده شده، 1250°C ، 1300°C و 1350°C در شکل (۱) نشان داده شده است. همانطور که در شکل (۱) مشخص است با افزایش دما از 1250°C تا 1300°C روند افزایش چگالی آرام بوده ولی در دمای 1350°C چگالی نمونه‌ها افزایش چشم‌گیری داشته است. این نتایج با نتایج حاصل از مطالعات قبلی تطابق دارد [۶-۹]. به عنوان مثال تحقیقات وان و همکارانش [۴] و همچنین تحقیقات سوزدالتزو [۱۰] نشان داد که در اثر افزایش دمای سینتر

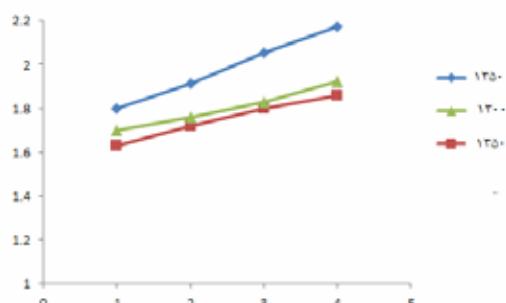
حرارتی نمونه بهینه از دمای اتاق تا دمای 1000°C و با سرعت گرمایش 10 درجه سانتی‌گراد در دقیقه اندازه‌گیری شد. پس از سینتر و به منظور سهولت بیشتر در معرفی نمونه‌ها در بخش‌های بعدی، این نمونه‌ها با توجه به الگوی (زمان نگهداری در دمای سینتر - دمای سینتر - نام عمومی نمونه‌ها) کد گذاری شده است. به عنوان مثال نمونه‌ای که در دمای 1250°C به مدت یک ساعت سینتر شده باشد به صورت FS-1250-1 کدگذاری می‌شود.

۳- نتایج و بحث

نتایج مربوط به اندازه‌گیری‌های خواص فیزیکی نمونه‌ها در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود در هر دما با افزایش زمان، چگالی کلی نمونه‌ها سیر صعودی دارد. برای مثال در دمای 1250°C چگالی کلی از $1/63\text{g/cm}^3$ در یک ساعت به $1/86\text{g/cm}^3$ افزایش یافته است. برای دو دمای دیگر نیز همین روند افزایش چگالی در اثر افزایش زمان سینتر مشاهده می‌شود. در میان سایر نمونه‌ها، کمترین و بیشترین چگالی به ترتیب مربوط به نمونه‌ی FS-1250-1، با مقدار $1/63\text{g/cm}^3$ ، و نمونه‌ی FS-1350-4 با مقدار $2/17\text{g/cm}^3$ است. با دقت به اعداد چگالی کلی مشاهده می‌شود که تأثیر افزایش زمان بر افزایش چگالی، بیشتر از تأثیر افزایش دما است. برای مثال با مقایسه دو نمونه‌ی FS-1250-3 و FS-1300-2 ملاحظه می‌شود که نمونه‌ی FS-1250-3 با وجود اینکه در دمای پایین‌تری بوده، چگالی کلی بالاتری نسبت به نمونه‌ی FS-1300-2 که در دمای بالاتر بوده است، داشته باشد. در مورد نمونه‌های FS-1300-4 و FS-1350-1 نیز همین



موثر هستند و عامل دوم سهم کمتری در افزایش چگالی دارد.



شکل ۱- نمودار چگالی کلی سیلیس ذوبی بر حسب زمان نگهداری در سه دمای مختلف.

چگالی کلی در بدنه‌های سیلیس ذوبی افزایش و درصد تخلخل کاهش می‌یابد. ژانگ [۱۲] بیان کرد که افزایش چگالی کلی در بدنه‌های سیلیس ذوبی در سینتر، ناشی از ۳ عامل پیشرفت جریان سیلان ناروان در طول مدت سینتر، کاهش تخلخل‌ها و هم‌چنین تبلور فاز کریستوبالیت و افزایش میزان آن است. چگالی کریستوبالیت از چگالی سیلیس ذوبی بالاتر است. نمونه‌هایی که چگالی‌شان در این پژوهش اندازه‌گیری شده است و با توجه به پراش پرتو ایکس آمورف هستند عمدتاً عامل اول در افزایش چگالی

جدول ۲- داده‌های چگالی، تخلخل و درصد جذب آب در قطعات سیلیس ذوبی

کد نمونه	چگالی ظاهری (g/cm ³)	چگالی کلی (g/cm ³)	چگالی نسبی (g/cm ³)	درصد تخلخل باز	درصد تخلخل بسته	درصد جذب آب
FS-1250-1	۲/۱۳	۱/۶۳	۷۴/۰۹	۲۵	۰/۹۱	۱۵/۳۸
FS-1250-2	۲/۱۱	۱/۷۲	۷۸/۱۸	۲۱	۰/۸۲	۱۲/۵
FS-1250-3	۲/۰۷	۱/۸	۸۱/۸۱	۱۸	۰/۱۹	۱۰/۱۲
FS-1250-4	۲/۰۵	۱/۸۶	۸۴/۵۴	۱۷	۱/۵۴	۹/۷۵
FS-1300-1	۲/۱	۱/۷	۷۷/۲۷	۲۳	۰/۲۷	۱۳/۷۶
FS-1300-2	۲/۰۹	۱/۷۶	۸۰	۲۲	۲	۱۲/۶
FS-1300-3	۲/۰۶	۱/۸۳	۸۳/۱۸	۱۷	۰/۱۸	۹/۷۱
FS-1300-4	۲/۰۳	۱/۹۲	۸۷/۲۷	۱۵	۲/۲۷	۸/۰۹
FS-1350-1	۲/۰۹	۱/۸	۸۱/۸۱	۱۸	۰/۱۹	۱۰/۱۲
FS-1350-2	۲/۰۸	۱/۹۱	۸۶/۸۱	۱۵	۷/۶۳	۷/۶۹
FS-1350-3	۲/۰۳	۲/۰۵	۹۳/۱۸	۱۱	۴/۱۸	۵/۲۶
FS-1350-4	۲/۰۴	۲/۱۷	۹۸/۶۳	۹	۱/۸۱	۴/۰۴

در شرایط تهیه این نمونه تبلور با سرعت پایینی انجام شده است. اما در مورد نمونه‌ی FS-1350-4 دقیقاً شرایط متفاوت است و تبلور با شدت زیاد انجام شده و نمونه دارای فاز آمورف

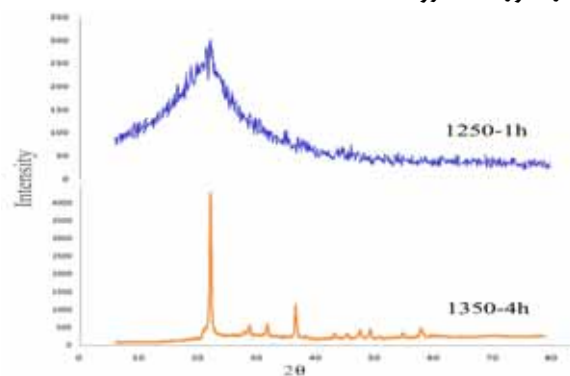
شکل (۲) نتیجه پراش پرتوی ایکس نمونه‌های FS-1250-1 و FS-1350-4 را نشان می‌دهد. نتایج شکل (۲) نشان می‌دهد که نمونه‌ی FS-1250-1 عمدتاً آمورف است و



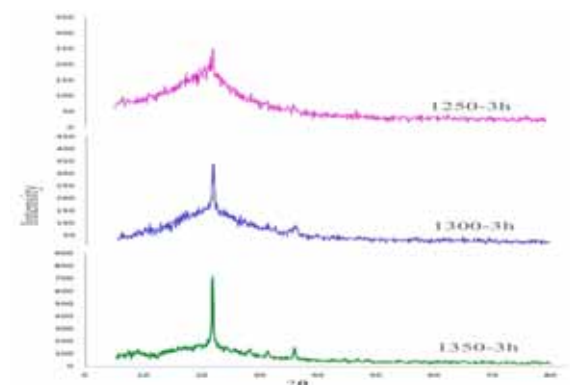
برای مشاهده‌ی چگونگی پیشرفت فرآیند سینتر از نمونه‌ها، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شده است و ریزساختار الکترون ثانویه نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است. شکل (۴) ریز ساختار نمونه‌های FS-1250-1 و FS-1350-4 را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود در نمونه‌ی FS-1250-1 فرآیند سینتر بسیار کم پیشروی کرده است و دانه‌ها با مینیمم مقدار چسبندگی در کنار هم قرار گرفته است. شکل ذرات به صورت نامنظم و گوشه‌دار است و اتصالاتی که نشان از پیشرفت سیلان ناروان باشد مشاهده نمی‌شود. اما در شکل (۴-ب) مشاهده می‌شود که ذرات کاملاً به هم چسبیده‌اند که نشان از سیلان ناروان شدید در بدنه است. در شکل (۴) میکروتترک‌هایی نیز در ریزساختار نشان داده شده است که احتمالاً به دلیل تبلور کریستوبالیت در قطعه است. در دمای بالاتر از 1100°C - 1050°C شیشه سیلیسی به تدریج متبلور و β کریستوبالیت تشکیل می‌شود و در سرمایش تا دمای پایین‌تر از 270°C ، α کریستوبالیت تولید می‌کند و به دلیل اختلاف در ضریب انبساط حرارتی، ترک می‌خورد [۱۳].

در شکل (۵) ریزساختار الکترون ثانویه نمونه‌های FS-1250-3 و FS-1300-3 و FS-1350-3 به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. در شکل (۵-الف) که ریزساختار نمونه‌ی FS-1250-3 را نشان می‌دهد ملاحظه می‌شود که فرآیند سینتر تا حدی پیش رفته و باعث چسبندگی دانه‌ها به هم شده است. اما در این نمونه ذرات گوشه‌دار نامنظم دیده می‌شود و تخلخل‌ها نیز در بین ذرات به صورت پراکنده قرار گرفته‌اند. این مساله نشان می‌دهد که فرآیند سینتر به طور کامل انجام نشده است و سیلان ناروان پیشرفت زیادی نکرده است. در

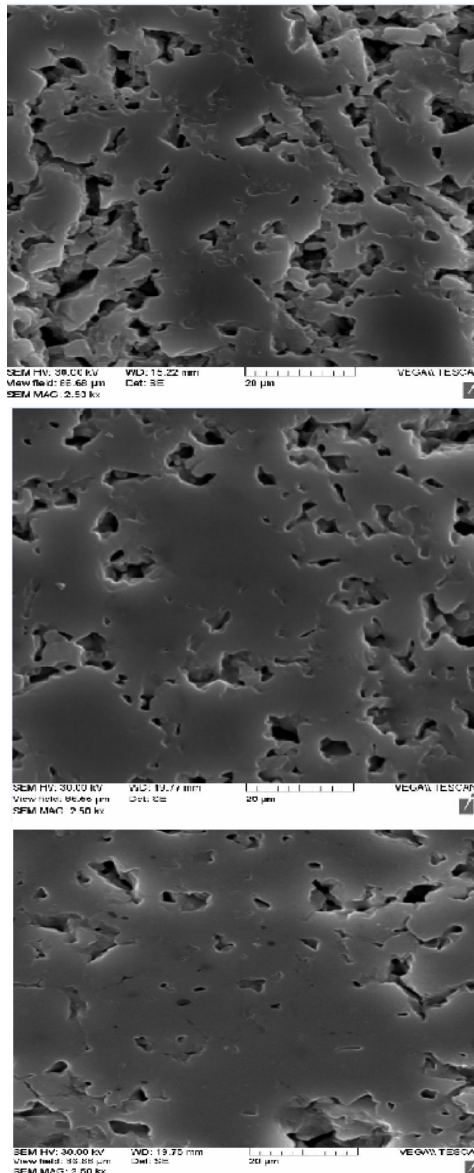
بسیار کمی است. با توجه به نتایج جدول (۲) مشخص شده است نمونه‌هایی که در دماهای مذکور به مدت ۳ ساعت نگهداری شده‌اند از نظر میزان تبلور، چگالی و تخلخل دارای شرایط بهتری هستند. در شکل (۳) نتایج پراش پرتوی ایکس برای نمونه‌های FS-1250-3، FS-1300-3 و FS-1350-3 جهت مقایسه آورده شده است. روند شدت گرفتن تبلور با افزایش دما در این شکل (۳) کاملاً نمایان است به طوری که در نمونه FS-1250-3 پیک تبلور بسیار با شدت کم ظاهر شده است و اکثریت نمونه آمورف است، اما با افزایش دما به 1300°C و 1350°C پیک‌های تبلور شدت گرفته‌اند و به میزان فاز تبلور بدنه افزوده شده است.



شکل ۲- نتایج پراش پرتو ایکس نمونه‌های سینتر شده در دمای 1250°C و 1350°C .



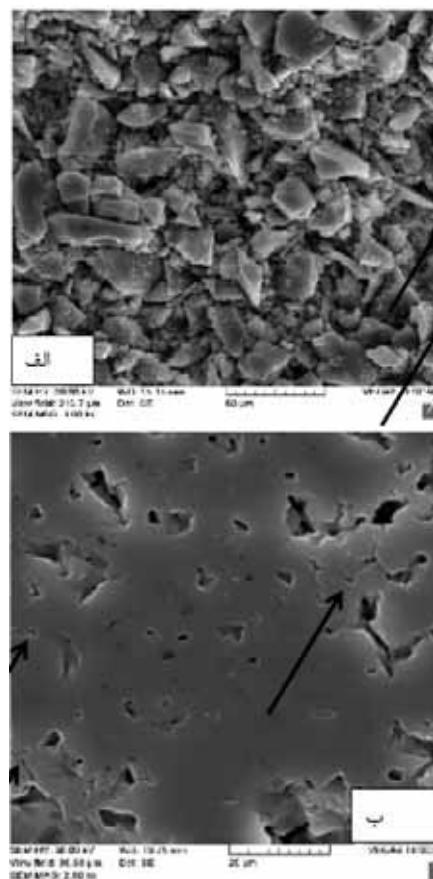
شکل ۳- نتایج پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های سینتر شده در ۳ دما به مدت ۳ ساعت.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی ریز ساختار نمونه‌های الف) FS-1250-3 ب) FS-1300-3 ج) FS-1350-3 در بزرگنمایی ۲۵۰۰.

ضریب انبساط حرارتی یکی از خواص مهم سیلیس ذوبی است که مقدار بسیار کم آن دلیلی بر مقاومت به شوک حرارتی بالای قطعات از این جنس است. در این پژوهش ضریب انبساط حرارتی نمونه‌ی پهنه، FS-1300-3 در

شکل (۵-ب) که ریزساختار نمونه‌ی FS-1300-3 نشان داده شده است کانال‌هایی که در بین ذرات در اثر سیلان ناروان ایجاد می‌شود بیشتر شده و ذرات مجزای کمتری قابل تشخیص است. در بین ذرات تخلخل‌ها وجود دارند که نسبت به نمونه‌ی الف درصد کمتری دارند. در مورد شکل (۵-ج) و ریز ساختار نمونه‌ی FS-1350-3 مشاهده می‌شود که سیلان ناروان به شدت پیشرفت داشته است به طوری که از درصد تخلخل‌های باز کاسته شده و بعضی از تخلخل‌های باز به بسته تبدیل شده‌اند. هم چنین یک‌پارچه‌تر شدن ریزساختار و فشردگی ذرات پیشرفت زیاد روند سینتر را تأیید می‌کنند.



شکل ۴- ریز ساختار میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه‌های الف) FS-1250-1 و ب) FS-1350-4 در بزرگنمایی ۲۵۰۰.



انتخاب بهینه‌ترین نمونه‌ی ساخته شده، باید چگالی و میزان تبلور موجود در نمونه، به ترتیب بیشترین و کمترین مقدار باشند. با در نظر گرفتن آزمایشات پراش پرتوی ایکس، خواص فیزیکی و میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه‌ی FS-1300-3 به عنوان نمونه‌ی بهینه از نظر داشتن بیشترین مقدار چگالی ممکن و کمترین مقدار فاز متبلور انتخاب شده است. سپس از نمونه‌ی بهینه آنالیز دیلاتومتری گرفته و میزان ضریب انبساط حرارتی آن در محدوده‌ی دمایی 1000°C - 20°C ، 10^{-6} $^{\circ}\text{C}^{-1}$ اندازه‌گیری شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نمونه‌های سیلیس ذوبی به روش پرس ایزواستاتیک سرد در فشار 2000 bar با موفقیت ساخته شد. سپس در سه دمای مختلف و در هر دما چهار زمان عملیات سینتر بر روی نمونه‌ها انجام شد. برای انتخاب نمونه‌ی بهینه علاوه بر نتایج چگالی و تخلخل باید میزان تبلور نیز مدنظر قرار گرفته شود. به همین دلیل باید نمونه‌ای انتخاب شود که همزمان با داشتن حداکثر چگالی و حداقل تخلخل دارای حداقل میزان فاز متبلور نیز باشد که در این پژوهش نمونه‌ی FS-1300-3 با میزان تخلخل باز 17٪ و چگالی نسبی 83/18 به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. میزان ضریب انبساط حرارتی آن در محدوده‌ی 1000°C - 20°C ، 10^{-6} $^{\circ}\text{C}^{-1}$ اندازه‌گیری شده است.

مراجع

- [1] Daniel R. Sempolinski, Paul M. Schrammerhorn, "Silica, Vitreous Silica", Review, Journal of American Ceramic Society, 2006.
- [2] R.Bruckner, "Properties And Structure

محدوده‌ی دمای اتاق تا 1000°C اندازه‌گیری شد. در این محدوده‌ی دمایی مقدار ضریب انبساط حرارتی 10^{-6} $^{\circ}\text{C}^{-1}$ به دست آمده است. تطابق خوبی بین نتیجه‌ی ضریب انبساط حرارتی به دست آمده در این پژوهش با نتایج گزارش شده در پژوهش‌های ولف [13] و وان [4] وجود دارد. نتایج خواص فیزیکی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش دمای سینتر خواص فیزیکی نمونه‌ها بهبود می‌یابد و همچنین در هر دمایی با افزایش مدت زمان نگهداری نیز خواص فیزیکی نمونه‌ها بهتر می‌شود. با افزایش دما چگالی نمونه‌ها بیشتر و میزان تخلخل کمتر می‌شود. همچنین در روند افزایش دما و زمان، کاهش میزان جذب آب مشاهده شده نیز دلیلی بر کاهش میزان تخلخل‌ها است. همچنین در روند افزایش دما، افزایش میزان انقباض خطی پس از پخت نمونه‌ها نشان‌دهنده‌ی پیشرفت بیشتر سینتر و مطلوب شدن شرایط نمونه است. در نتیجه از نظر بررسی‌های خواص فیزیکی نمونه‌ها، هرچه دمای سینتر افزایش یابد شرایط بهینه‌تر و مطلوب‌تری ایجاد خواهد شد. از نظر بررسی‌های ریزساختاری نیز در تصاویر میکروسکوپ الکترون روشی مشخص است که با افزایش دما نمونه‌ها متراکم‌تر شده و چگالی بالاتر می‌رود. با افزایش دما سیلان ناروان تشدید می‌یابد و ذرات را به هم می‌چسباند که این موضوع باعث از بین رفتن تخلخل‌ها می‌شود. بنابراین از منظر بررسی‌های ریزساختاری نیز افزایش دمای سینتر به مطلوب‌تر شدن و بهینه‌تر شدن شرایط نمونه کمک می‌کند. اما با افزایش دما تبلور به شدت زیاد شده و نمونه کاملاً بلورینه می‌شود. پس دو عامل افزایش دما و کنترل میزان تبلور برای انتخاب نمونه‌ی بهینه با هم رقابت می‌کنند. برای



- Case Study On Fused Silica," Journal Of The American Ceramic Society, vol. 89, pp. 2933-2935, 2006.
- [13] M. B. Volf, "Technical approach to glass" SNTL, 1990.
- Of Vitreous Silica", Journal Of Non-Crystalline Solids, Volume 5, pp.123-175, 1970.
- [3] J. D. Walton, N. E. Poulos, " Slip- Cast Fused Silica", Georgia Institute of Technology, 1964.
- [4] Wei Wan, Chun-e Huang, Jian Yang, Jinzhen Zeng, Tai Qiu, "Effect of Sintering Temperature on the Properties of Fused Silica Ceramics Prepared by Gelcasting", Journal of Electronic Material, Vol.43, No.7, 2014.
- [5] م. حاجی، م. علیزاده، ت. عبادزاده، ه. برزگر بفرولی، م. ح. امین، "مروری بر فرآیند ریخته گری ژلی در شکل دهی سرامیک‌ها"، فصل نامه سرامیک ایران، شماره ۲۰، ۱۳۸۸.
- [6] Thomas Vasilos, "Hot Pressing Of Fused Silica", Journal of The American Ceramic Society, Vol. 43, No. 10, 1960.
- [7] Hao Hong-Shun, Cui Wen-Liang, Song Tao, Wang Shu-Hai, Zhang Lian-Meng, Dong Feng, Yang Xian-Feng, Cui Tang-Yin, Li Hai-Bin, " The Fabrication of Fused Silica Ceramics by Isostatic Pressing", Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007.
- [8] ل. اکبرشاهی، ح. سرپولکی، ح. قصابی، "بررسی عوامل موثر بر ریزساختار و زینتر قطعات سیلیس ذوبی ساخته شده به روش ریخته گری ژلی"، نهمین کنگره سرامیک ایران، ۱۳۹۲.
- [9] Julian d. Fleming, "Isostatic pressing Of Fused Silica", Georgia Institute Of Technology, 1959.
- [10] E. I. Suzdal'tsev, "The Sintering Process Of Quartz Ceramic", Journal Of Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 44, No. 4, 2003.
- [11] E. I. Suzdal'tsev, "Fabrication Of High-Density Quartz Ceramics: Research And Practical Aspects. Part 3. Sintering Of Quartz Ceramics", Journal of Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 46, No. 6, 2005.
- [12] Y. Zhang and Y. B. Cheng, "Use Of HEMA In Gelcasting Of Ceramics: A

لغات مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

واژه بیگانه	معادل پیشنهادی	ردیف
ceramic	سرامیک	۱
advanced ceramic	سرامیک پیشرفته	۱-۱
engineering ceramic	سرامیک مهندسی	۱-۲
magnetic ceramic	مغناطیسرامیک	۱-۳
structural ceramic	سرامیک سازه‌ای	۱-۴
ceramic whiteware	سپیدافزار سرامیکی	۲
fine ceramic	سرامیک ظریف	۳
ceramic process	فرایند ساخت سرامیک	۴
ceramics	سرامیک‌شناسی	۵
electroceramic	الکتروسرامیک	۶
optical ceramic	سرامیک اپتیکی	۷
china clay <i>syn. kaolin</i>	خاک چینی مت. ^۱ کائولن	۸
fireclay <i>syn. fireclay refractory</i>	رُس دیرگداز	۹
ball clay	سیاه‌رُس	۱۰
whiteware	سپیدافزار، سپیدینه	۱۱
alumina whiteware	سپیدینه آلومینی	۱۱-۱
stoneware	سنگینه، داشخال	۱۳

^۱ مترادف



chemical stoneware	سنگینه شیمیایی/داشخال شیمیایی	۱۳-۱
earthenware	رُسینه	۱۴
sanitary earthenware	رُسینه بهداشتی	۱۴-۱
vitreous china	چینی شیشه‌ای، چینی زجاجی	۱۶
vitreous china sanitaryware	چینی شیشه‌ای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	۱۶-۱
slip	دوغاب	۱۷
slip casting	ریخته‌گری دوغابی	۱۷-۱
drain casting	ریخته‌گری توخالی	۱۸
solid casting	ریخته‌گری توپر	۱۹
pressure casting	ریخته‌گری فشاری	۲۰
centrifugal casting	ریخته‌گری مرکزگریز	۲۱
plastic forming	شکل‌دهی موم‌سان	۲۲
deflocculation	لخته‌زدایی، روان‌سازی	۲۳
deflocculant	لخته‌زدا، روان‌ساز	۲۳-۱
glaze	لعاب	۲۴
glazing	لعاب‌دهی	۲۴-۱
mat glaze	لعاب مات	۲۴-۲
opaque glaze	لعاب کدر	۲۴-۳
raw glaze	لعاب خام	۲۴-۴
glaze firing	پخت لعاب	۲۴-۵
crackle glaze	لعاب ترک	۲۴-۶
on-glaze decoration	تزیین رولعابی	۲۵
in-glaze decoration	تزیین تولعابی	۲۶
underglaze decoration	تزیین زیرلعابی	۲۷
enamel	لعاب، لعاب‌فلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۲۸-۱
enamel firing	پخت تزیین	۲۸-۲
frit ¹	فریت	۲۹
frit ²	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۳۲-۱



furnace	کوره	۳۳
annealing furnace	کوره تاب کاری	۳۳-۱
electric furnace	کوره برقی	۳۳-۲
glass furnace	کوره شیشه	۳۳-۳
tank furnace	کوره محفظه‌ای	۳۳-۴
box furnace	کوره اتاقکی	۳۳-۵
kiln	کوره پخت، پزاوه	۳۴
kiln furniture	پخت اسباب	۳۴-۱
sagger (sagger)	جعبه کوره	۳۵
sagger clay	رس جعبه کوره	۳۵-۱
refractory	دیرگداز	۳۶
refractoriness	دیرگدازی	۳۶-۱
refractory cement	سیمان دیرگداز، سیمان نسوز	۳۶-۲
refractory concrete	بتن دیرگداز، بتن نسوز	۳۶-۳
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	۳۶-۴
refractory oxide	اکسید دیرگداز	۳۶-۵
refractory sand	ماسه دیرگداز	۳۶-۶
refractory lining	آستری دیرگداز، جداره دیرگداز	۳۶-۷
refractory coating	پوشش دیرگداز	۳۶-۸
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۳۶-۹
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی - ریختگی	۳۶-۱۰
bulk volume	حجم کلی	۳۷
apparent volume	حجم ظاهری	۳۸
true volume	حجم واقعی	۳۹
true density	چگالی واقعی	۴۰
theoretical density	چگالی نظری	۴۱
tap density	چگالی تپه‌ای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنه خام	۴۴
green strength	استحکام خام	۴۵
glass annealing	تاب کاری شیشه	۴۷



glass-ceramic	شیشه-سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطه نرم‌شوندگی شیشه	۴۹
glass refining/ fining	حباب‌زدایی شیشه	۵۰
sheet glass	شیشه جام	۵۱
container glass	شیشه ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشه‌ای	۵۳
sodalime glass	شیشه سداهکی	۵۴
network former	شبکه‌ساز	۵۵
network modifier	دگرگون‌ساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اکسیژن پل‌زن	۵۷
non-bridging oxygen	اکسیژن غیرپل‌زن	۵۷-۱

راهنمای تهیه مقاله

نشریه علمی - پژوهشی علم و مهندسی سرامیک با هدف گسترش دانش سرامیک به انتشار نتایج پژوهش‌های اساتید و محققان و صنعتگران این رشته اقدام می‌نماید.

موضوعات پذیرش مقاله شامل موارد ذیل است: مواد اولیه، کاشی، سیمان، شیشه و شیشه سرامیک‌ها، چینی، لعاب و رنگ، دیرگداز، مدیریت راهبردی در صنعت سرامیک، نانو سرامیک، کامپوزیت، فرآیند و کنترل کیفیت سرامیک‌های اکسیدی و غیر اکسیدی، بیوسرامیک، الکتروسرامیک و نیز موضوعات مرتبط به علم و مهندسی سرامیک

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

مقدمه یا مرور منابع مطالعاتی، فعالیت‌های تجربی، نتایج و بحث، نتیجه‌گیری، مراجع
همچنین مشخصات کامل نویسندگان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عناوین به فارسی و انگلیسی، پست الکترونیکی نویسنده مسئول،
چکیده و کلید واژه به فارسی و انگلیسی

* به منظور ترویج زبان فارسی، لازم به ذکر است که در نگارش مقاله از لغات مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی استفاده شود.

www.persianacademy.ir

۲) مقاله به صورت یک فایل word شامل متن مقاله همراه با کلیه جداول و شکل‌ها (فایل اصلی جداول و شکل‌ها (TIF) به صورت جداگانه نیز ارسال گردد)

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

- زمینه جداول و شکل‌ها به رنگ سفید باشند.
- متن و اعداد داخل جداول و شکل‌ها فارسی باشند.
- شکل‌ها و نمودارها قاب و حاشیه نداشته باشند.

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 نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت Bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴، فاصله خطوط با فاصله خط ۱/۵ (line space 1.5)، تعداد صفحات حدود ۱۰ صفحه

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

۵) از به کار بردن نام و نشان شرکت یا موسسات به صورت طراحی در صفحات خودداری به عمل آید. در صورت لزوم در قسمت پایانی مقاله به صورت تقدیر آورده شود.

۶) پس از تحویل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن و یا تغییر نام هیچ یک از نویسندگان امکان پذیر نیست.

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله "فرم تعهدنامه" که در سایت نشریه قابل دسترسی است توسط همه نویسندگان مقاله تکمیل و امضا گردیده و به سایت نشریه (www.ijcse.ir) 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.

Study of the Effective Parameters on the Properties of Fused Silica Bodies Formed by Cold Isostatic Press

Ehsan Razm, Hossein Sarpoolaky, Hossein Ghassai

Iran University of Science and Technology

hsarpoolaky@iust.ac.ir

Abstract: Fused silica is an amorphous phase of silicon dioxide, traditionally formed by heating crystalline SiO₂ above its melting point, $1730 \pm 5^\circ\text{C}$, and then cooling it rapidly enough to avoid recrystallization. Its density and softening point is about 2.2 g/cm^3 and 1725°C respectively. In this research fused silica bodies was fabricated with cold isostatic press. The amount of CMC, PVA and humidity was 2%, 3% and 2% subsequently. Cold isostatic press was applied at the pressure of 2000 bar. In order to receive the maximum density and minimum crystallization, bodies were sintered at temperatures of 1250, 1300, 1350°C and at 1, 2, 3 and 4 hours. Crystallization rate and phases of the samples were analyzed by X-ray diffraction and Microstructures of them were investigated by scanning electron microscopy. The sample sintered at optimal conditions was obtained with bulk density of 1.83 g/cm^3 , the open porosity of 17%, closed porosity 0.18%, relative density 83.18 and Thermal expansion coefficient of it in the range from room temperature to 1000°C was measured $0.4312 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$.

Keywords: Fused silica, Cold isostatic press, Cristobalite, Viscous flow

Dence Machinable Glass-Ceramic Composite Fabricated via Sintering of CPNT and CPMSF Based Glass- Ceramics

Vahideh Tizjani¹, Sara Banijamali², Bahman Mirhadi¹

¹ Imam Khomeini International University, ² Materials and Energy Research Center

vahidetizjang@yahoo.com

Abstract: In this research, sinterability, mechanical properties and microstructure of two different glass- ceramics belonging to CPNT (CaO-P₂O₅-Na₂O-TiO₂) and CPMSF (CaO-P₂O₅-MgO-SiO₂-F) as well as their composite were monitored. To this purpose, CPNT: CPMSF composite with 40:60 weight ratio obtained by sintering the mixture of glass powders of base systems. Sinterability and crystallization behavior of the initial system glasses and composite were analyzed by means of differential thermal analysis (DTA) and X-ray diffraction (XRD). Evaluating the mechanical properties of dense and sintered specimens revealed that the Vickers Microhardness and Bending Strength of the composite specimen has been improved relative to the primary glass-ceramics. Furthermore, the composite specimen showed moderate machinability behavior without any fracture. Microstructure of specimens were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: Glass-Ceramic, Sinterability, Crystallization, Mechanical Properties

Fabrication and Investigation on Biocompatibility Behavior of HA/UHMWPE Nanocomposite for Biomedical Engineering Application

Seyed Ali Mirsalehi¹, Alireza Khavandi¹, Shamsodin Mirdamadi¹,
Mohammad Reza Naimi-Jamal², Seyed Mohammad Kalantari¹

¹ Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology

² Department of Chemistry, Iran University of Science & Technology

Khavandi@iust.ac.ir

Abstract: In this work, the HA/UHMWPE nanocomposites were manufactured using internal mixer with different weight percent of nano-HA (0, 10, 20, 30, 40, and 50 wt.%) and pharmaceutical paraffin oil to overcome the high viscosity of melted UHMWPE. Then, samples were fabricated using compression molding. The biocompatibility behavior of the samples was explored by alizarin red staining (ARS), alkaline phosphatase (ALP) activity, and cell adhesion assay using MG-63 osteoblast cells. Scanning electron microscope (SEM) micrographs revealed that HA particles were homogeneously dispersed in UHMWPE by the internal mixer and MG-63 cells with normal phenotypic shape adhered on the surface of nanocomposites. Good biocompatibility of osteoblast cells next to the specimens was verified by ARS and ALP production. Our data exhibited that all samples are biocompatible and they have no toxicity. Especially, the sample with 50 wt.% of nano-HA had high bioactivity and it could be considered as an effective nanocomposite for bone tissue engineering applications.

Keywords: Nanocomposite, Biocompatibility Properties, Alizarin red, Alkaline phosphatase, Osteoblast Cell

Effect of Process Parameters on the Synthesis of Mesoporous SnO₂ Spheres

Fereshteh Bayat, Ali beitollahi, Seyyed Mohammad Mirkazemi

Iran University of Science & Technology

beitolla@iust.ac.ir

Abstract: In this study, synthesis of mesoporous SnO₂ sphere was done by using polystyrene nanospheres (PS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant as hard and soft. The effect of temperature, atmosphere and calcination schedule on morphology of the particles were investigated. The templates were removed via calcination in air and mesoporous SnO₂ particles were achieved. Mesoporous SnO₂ spheres were characterized by Field emission electron microscopy (FESEM), Nitrogen adsorption/desorption and Fourier transform infrared analysis. The results determined surface area about 113.278 m²/g and particle size about 20-30 nm. These particles had nearly spherical morphology

Keywords: SnO₂, mesoporous, PS latex, CTAB

Feasibility of Microwave-Induced Carbothermic -SiC from Activated Rice Husk Ash α Synthesis of ????

Narges Yazdani¹, Mahin M. B. Mamaghani, Alireza Zakeri

Iran University of Science & Technology

zakeria@iust.ac.ir

Abstract: Rice husk is one of the tonnage agricultural wastes produced annually. It is also one of the important sources for producing Si and Si-containing materials. In this research, rice husk ash is used for synthesis of silicon carbide. The mixture of graphite powder and rice husk ash with specific proportion was activated in a planetary ball mill, and the resulted powder, in form of a compact tablet, was subjected to microwave radiation. The amount of graphite (1.5-2.5 times of the stoichiometric amount), milling time (1-20 h) and compaction pressure (102-374 MPa) w selected as variables. The results show that microwave heating plays a remarkable role in the synthesis reaction. X-ray Diffraction (XRD) analysis of samples indicates that activated and microwave-treated samples with 1 and 4 h activation time contain no noticeable silicon carbide product, while those with 10 and 20 h activation time -SiC, an evidence for synthesis reaction. In addition, the peaks α show peaks of intensity increases with increasing activation time. It is also determined that the amount of graphite has an important role on formation of silicon carbide.

Keywords: Rice Husk Ash, Microwave Heating, Silicon Carbide, Mechanical Activation

Syntheses of Zeolite LTA and Adsorbtion Ca Ion from the Water

Franaz Kaboudvand, Hamidreza Rezaie, Jafar Javadpoor

Iran University of Science & Technology

hrezaie@iust.ac.ir

Abstract: Having secured access to clean and healthy water sources has been a continual demand of all societies from the first date of history of mankind although it might not always be easily accessible. One of the main factors that makes this access hard to achieve is the existence of heavy cations such as Ca^{2+} . So far, different methods have been proposed to remove these heavy cations from water. Among them, here we focus on using one of the well-known zeolites, i.e. LTA synthesis zeolite to remove heavy Ca^{2+} cations due to its excellent selective ionic exchange property. For this purpose, LTA zeolite is synthesized in autoclave with Ludox and aluminum isopropoxide as a source of Si and aluminum respectively alongside NaOH. SEM and XRD of samples have been studied in different temporal and thermal conditions and based on the obtained results, for the formulization of $3.5\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : 200\text{H}_2\text{O}$ gel, synthesis of LTA zeolite for 28 hours in 65°C is chosen as an optimal condition. After synthesise, we measured the absorption power of Ca^{2+} cations and through the exchanging of Na^+ ions with Li^+ , we improved the process of separation and absorption of Ca^{2+} . To be more specific, after activation, in the best case the absorption power of Ca ions was increased approximately by a factor of 2. Finally, we repeated the process for different thermal conditions and compared the results.

Keywords: Zeolite LTA, Ion exchange, Ca cations, Hard water softening

Synthesis and evaluation of chromium nitride films in magnetron sputtering system with application to the substitution of hard chromium

Sara Khamseh¹, Hesamedin Araghi²

¹ Department of nanomaterials and nanocoatings, Institute for color science and technology, Tehran

² Faculty of materials science and engineering, Islamic azad university science and research branch, Tehran

khamseh-sa@icrc.ac.ir

Abstract: In order to study possibility of substitution of hard chromium coatings with new coatings, chromium nitride thin films prepared in a sputtering system. Results showed that microstructure of coatings strongly depends on partial pressure of reactive gas. With increasing partial pressure of reactive gas in system at first nitride phase forms when coatings lose their crystalline order and become amorphous with increasing partial pressure of reactive gas. Change of N₂/Ar ratio leads to a decrease of grain size but does not affect the lattice parameter so much. Plastic hardness of samples increased with increasing partial pressure of reactive gas which can be attributed to the grain size of the samples and Hall-Pech relation. This relation did not work for the sample with the highest nitrogen which was attributed to its very fine grain and increased grain boundary defects. Study of oxidation resistance of CrN film with the highest hardness value showed that this coatings completely oxides at 600 oC and completely separates from the substrate at 800oC. It seems that it is possible to get CrN films with better mechanical properties than that of hard chromium with precise control of deposition conditions and this coating can replace hard chromium from the view point of mechanical properties. However, this coating cannot replace hard chromium from the view point of oxidation resistance.

Keywords: Chromium nitride, Hard chromium, Thin film, Mechanical properties, Oxidation resistance

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 3, No. 4, 2015

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. MoztaZadeh

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

Address: ICerS Office, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: Info@ijcse.ir

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228

Advisory Board:

Dr. A. Aghaiee

Research Materials and Energy

Dr. S. Baghshahi

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

Dr. S. Javadpoor

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

Dr. M. Rezvani

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

Dr. A. Simchi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

Dr. T. Ebadzadeh

Research Materials and Energy

Prof. A. Ataiee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. P. Alizadeh

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Dr. E. Ghasemi

Institute for Color Science and Technology

Eng. H. Ghassai

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

Dr. R. Naghizadeh

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

Dr. M.A. Hadian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. A. Youssefi

Pare Tavous Research Institute