

تأثیر دمای شروع انجماد بر ساختار و خواص مکانیکی قطعات متخلخل هیدروکسی آپاتیتی تولید شده به روش ریخته‌گری انجمادی

زهره کاویانی باغبادرانی^۱، علی زمانیان^۱، مسعود علیزاده^۲، سید محمد حسین غضنفری^۱

^۱ پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

a-zamanian@merc.ac.ir

چکیده: روش ریخته‌گری انجمادی روشی جدید و با بیشترین امکان کنترل جهت تهیه قطعات متخلخل سرامیکی می‌باشد. هدف از مطالعه حاضر بررسی تأثیر دمای شروع انجماد بر ریزساختار و خواص مکانیکی قطعات متخلخل هیدروکسی آپاتیتی تولید شده به روش ریخته‌گری انجمادی است. در این پژوهش ابتدا دوغاب پایداری از هیدروکسی آپاتیت آماده شد، سپس درون قالب با دماهای متفاوت ($+7^{\circ}\text{C}$ ، 0 ، -7 ، -14 و -21) ریخته شد. پس از انجماد با نرخ $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، کریستال‌های یخ داخل نمونه‌ها با استفاده از دستگاه خشک کن انجمادی تصعید شد و نهایتاً نمونه‌ها در دمای 1350°C زینتر شدند. اندازه و مورفولوژی تخلخل‌های ایجاد شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر به دست آمده از SEM بیانگر این است که افزایش دمای شروع انجماد منجر به افزایش اندازه تخلخل‌ها و افزایش پل‌های بین ساختاری می‌گردد. خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفت که حاکی از افزایش درصد تخلخل و استحکام فشاری از $12/2\text{ MPa}$ تا $24/5\text{ MPa}$ همزمان با کاهش میزان دمای شروع انجماد می‌باشد.

کلید واژه: ریخته‌گری انجمادی، دمای شروع انجماد، اندازه‌ی تخلخل، استحکام فشاری

۱- مقدمه

اگرچه تخلخل در قطعات به عنوان یک موضوع مشکل ساز در طولانی مدت مطرح است، اما پتانسیل‌های پیشنهاد شده برای مواد متخلخل باعث جلب توجهات بیشتری به این دسته از قطعات در طی سال‌های اخیر شده است. مواد متخلخل اگر به طور صحیح طراحی و مهندسی شوند می‌توانند فواید زیادی با ساختار متخلخل خود فراهم آورند [۱-۳]. به عنوان مثال قطعات متخلخل سرامیکی بسته به درصد تخلخل، اندازه تخلخل، استحکام مکانیکی و ... می‌توانند کاربردهای زیادی از قبیل عایق حرارتی، جاذب، فیلتر، داربست مهندسی بافت، پایه‌های کاتالیست، الکترودهای پیل سوختی، حس‌گرهای شیمیایی و ... داشته باشند [۴-۹]. روش‌های زیادی جهت ساخت این قطعات متخلخل سرامیکی یا داربست‌های سرامیکی وجود دارد، که در این میان می‌توان به ریخته‌گری ژل، ریخته‌گری دوغابی، اسفنج پلیمری، ریخته‌گری نواری و ... اشاره کرد [۱۰-۱۳]. یک قطعه سرامیکی متخلخل با پتانسیل کاربردی کامل فقط هنگامی بدست می‌آید که کنترل مناسبی از اندازه، مورفولوژی و میزان تخلخل‌ها وجود داشته باشد. اگرچه کنترل کامل بر ساختار و خواص نهایی دائماً در حال بهبود است اما اکثر روش‌ها از محدودیت‌هایی رنج می‌برند. به عنوان مثال هر یک از روش‌های ساخت قطعات متخلخل تنها می‌توانند دامنه محدودی از

اندازه تخلخل را فراهم آورند. از بین بردن عامل تخلخل ساز نیز در مواردی می‌تواند ایجاد مشکل کند؛ عامل تخلخل ساز حتما باید بدون آلودگی زیست محیطی باشد. از طرفی افزایش درصد و اندازه تخلخل‌ها باعث کاهش استحکام قطعه شده که کاربردهای آن را محدود می‌کند. در نتیجه استفاده از روشی که بتواند کنترل کاملی بر پارامترهای متفاوت ساختار متخلخل داشته باشد بسیار حائز اهمیت است. در میان روش‌های ساخت قطعات متخلخل روش ریخته‌گری انجمادی به دلایل صرفه اقتصادی، انقباض کم در فرآیند شکل‌گیری، امکان کنترل میزان، اندازه، شکل و جهت‌گیری تخلخل‌ها و همچنین استحکام مکانیکی نسبتاً مناسب؛ در طی چند دهه‌ی اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۶-۱۴]. این تکنیک شامل انجماد یک دوغاب سرامیکی و به دنبال آن تصعید کریستال‌های یخ به حالت گازی در فشار پایین و در نهایت زینتر کردن به منظور چگال شدن دیواره‌ها می‌باشد. معمولاً قطعه نهایی شامل یک ساختار متخلخل با کانال‌های یک جهته^۱ می‌باشد [۱۷، ۱۸]. عوامل زیادی از قبیل درصد پودر در دوغاب، اندازه پودر، نوع و درصد پراکنده ساز، نرخ انجماد^۲ و ... بر ساختار تخلخل‌ها موثر می‌باشند و مطالعاتی توسط محققین درباره‌ی این پارامترها در جریان می‌باشد [۲۲-۱۹]. به عنوان مثال دویل^۳ و همکاران به بررسی تاثیر درصد پودر موجود در دوغاب و نرخ انجماد بر خواص ریزساختاری و مکانیکی ساختارهای متخلخل آلومینایی تهیه شده به این روش پرداختند [۱۸]. در تحقیقی دیگر زمانیان^۴ و همکاران به بررسی تاثیر اندازه پودر بر درصد و اندازه تخلخل‌ها و خواص مکانیکی داربست‌های هیدروکسی آپاتیتی پرداختند [۲۳]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر فنگ یی^۵ و همکاران به بررسی تاثیر درصد پودر موجود در دوغاب بر ساختار تخلخل‌ها و خواص مکانیکی قطعات متخلخل سرامیکی نیتريد سيليكون تهیه شده در دمای شروع انجماد ثابت به روش ریخته‌گری انجمادی پرداختند [۲۴]. هیدروکسی آپاتیت به دلیل زیست سازگاری، زیست فعالی و شباهت زیاد به بافت سخت انسان در سطح وسیعی برای کاربردهای جایگزین استخوان مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزیت‌های این ماده به صورت داربست یا متخلخل می‌توان به امکان رشد بافت به درون آنها، امکان رشد عروق خونی و تغذیه سلول‌ها و نهایتاً قابلیت جایگزین شدن با بافت استخوانی اشاره کرد [۲۶، ۲۵]. تا کنون تحقیقات گوناگونی به منظور دستیابی به ساختار و تخلخل مناسب جهت استفاده از قطعات متخلخل هیدروکسی آپاتیت در مهندسی بافت استخوان صورت پذیرفته و روش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، با این حال هنوز تاثیر پارامترهای مختلف بر روی ساختار این قطعات در حال بررسی می‌باشد [۱۹، ۱۷، ۱۱]. بر اساس اطلاعات موجود تا به حال مطالعه و بررسی درباره‌ی تاثیر تغییر در دمای شروع انجماد بر تمامی جنبه‌های ساختاری تخلخل‌ها و خواص مکانیکی داربست‌های هیدروکسی آپاتیتی تهیه شده به روش ریخته‌گری انجمادی انجام پذیرفته است. از این رو در این تحقیق به بررسی تاثیر دمای شروع انجماد بر ساختار و خواص مکانیکی قطعات متخلخل هیدروکسی آپاتیتی تولید شده به روش ریخته‌گری انجمادی پرداخته شده است.

¹ Unidirectional

² Cooling Rate

³ Deville

⁴ Zamanian

⁵ Feng Ye

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- ساخت داربست

در این تحقیق قطعات متخلخل هیدروکسی آپاتیتی به روش ریخته‌گری انجمادی تهیه گردید. در ابتدا دوغاب هیدروکسی آپاتیت (HA) با مخلوط ۱۵٪ حجمی پودر HA با اندازه متوسط $3/9 \mu\text{m}$ و سطح ویژه $11/06 \mu\text{m}$ (Merck, 2196, Germany)، پراکنده ساز (Germany, Zschimmer, Dolapix CE64) با غلظت ۴٪ وزنی پودر هیدروکسی آپاتیت و چسب آلی پلی‌وینیل الکل (PVA) با غلظت ۴٪ وزنی پودر هیدروکسی آپاتیت در آب مقطر تهیه شد [۱۷] و سپس برای مدت ۲۴ ساعت با گلوله‌های آلومینایی تحت عملیات آسیاب مکانیکی قرار گرفت تا دوغاب پایداری به دست آید. پیش از ریخته‌گری، دوغاب در یک دسیکاتور خلاء (۰/۰۲ مگاپاسکال) تا زمان خروج کامل هوای محبوس از آن گاز زدائی شد. عملیات انجماد درون یک قالب پلی‌تترافلوئورو اتیلنی^۱ (PTFE) بر روی یک قطعه‌ی مسی که از پایین به یک مخزن نیتروژن مایع متصل بود انجام گرفت. دمای قطعه‌ی مسی علاوه بر نیتروژن مایع به وسیله‌ی یک هیتر حلقوی و یک دستگاه کنترل کننده^۲ (PID) تنظیم می‌شد. دوغاب درون قالب با دماهای متفاوت (۷، ۰، -۷، -۱۴، -۲۱) ریخته شد و پس از آن با نرخ $1^\circ\text{C}/\text{min}$ تا انجماد کامل نمونه سرد شد. علت انتخاب دماها با این فاصله پلکانی نتایج تحقیق پیشین است که مشخص گردید در فواصل دمایی کمتر تفاوت ساختاری کم و فاقد تفاوت آماری معنا دار می‌باشد [۱۷]. نمونه‌های منجمد شده با احتیاط از قالب خارج شده و به دستگاه خشک‌کن انجمادی^۳ (FD-10, Pishtaz Engineering Co., Tehran, Iran) در دمای -55°C و فشار $2/1 \text{ Pa}$ به مدت ۴۸ ساعت منتقل شده تا کریستال‌های یخ درون قطعه‌ها تصعید شده و به جای آنها تخلخل باقی بماند. در ادامه نمونه‌های خام درون کوره قرار گرفتند و با نرخ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 600°C درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند و پس از نگهداری به مدت ۲ ساعت با همان نرخ حرارتی به دمای 1350°C درجه سانتی‌گراد رسیده و به مدت ۲ ساعت در این دما پخت شدند [۱۷].

۲-۲- بررسی خواص

۲-۲-۱- آنالیز فازی

به منظور بررسی تاثیر دمای زینترینگ در تغییر فاز پودر هیدروکسی آپاتیت اولیه آزمون پراش اشعه ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس^۴ XRD مدل Philips PW3710 با پرتو تکفام Cu-K α تحت شرایط ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA انجام گرفت و مقایسه بین الگوی پراش XRD داربست و استانداردهای JCPDS جهت شناسایی فاز کریستالی انجام شد.

۲-۲-۲- اندازه و مورفولوژی تخلخل‌ها (بررسی دو بعدی تخلخل‌ها)

همچنین جهت بررسی نقش دمای شروع انجماد بر روی ساختار و مورفولوژی (اندازه، شکل و توزیع حفرات) قطعات متخلخل HA تولیدی به صورت دو بعدی، تصاویری به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, Streoscan360) تهیه گردید.

¹ Polytetrafluoroethylene

² Proportional-integral-derivative controller

³ Freeze dryer

⁴ X-ray Diffraction

به منظور دستیابی به تصاویر با کیفیت، سطح نمونه‌ها با لایه نازکی از طلا پوشش داده شدند. اندازه دو بعدی تخلخل‌ها با نرم‌افزار Quantify Image از روی تصاویر SEM و با حدود ۵۰ اندازه‌گیری برای هر نمونه بدست آمد. البته باید به این موضوع توجه شود که ابعاد و توزیع ابعاد واقعی حفرات و تخلخل‌ها در سرامیک‌ها در مقایسه با نتایج حاصل از مطالعات ریزساختاری بستگی زیادی به مقطع برش نمونه و جهت‌گیری تخلخل‌ها حین ساخت و زینتر دارند، بنابراین نتایج حاصل از مطالعات دوبعدی تخلخل‌ها ممکن است با مقدار اندازه واقعی تخلخل‌ها در سرامیک‌ها کمی متفاوت باشد، برای به حداقل رساندن این موضوع تمامی تصاویر بدون برش زدن و از روی سطح نمونه‌ها تهیه گردید تا مقدار این خطا به کمترین حد ممکن برسد.

۲-۳- درصد تخلخل کل (میزان تخلخل حجمی)

درصد تخلخل کل نمونه‌ها (P) نیز که میزان تخلخل حجمی یا سه بعدی نمونه‌ها می‌باشد با مقایسه دانسیته تئوری پودر ρ_{solid} و دانسیته ظاهری اندازه‌گیری شده قطعات (نسبت وزن به حجم نمونه، $\rho_{scaffold}$) و با استفاده از فرمول زیر اندازه‌گیری شد [۱۹]:

$$P = 1 - \frac{\rho_{Scaffold}}{\rho_{Solid}} \quad (۱)$$

حداقل تعداد ۵ نمونه مورد محاسبه قرار گرفت تا میانگین و انحراف از معیار صحیحی از درصد تخلخل نمونه‌ها بدست آید.

۲-۴- استحکام فشاری

همچنین استحکام فشاری نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه تست استحکام مکانیکی (Instron5565, InstronCorp., Canton, MA) با سرعت فک ۰/۵ mm/min مورد بررسی قرار گرفت. برای هر داریست، ۵ نمونه جهت محاسبه‌ی مقدار میانگین و انحراف از معیار استحکام فشاری مورد استفاده قرار گرفت.

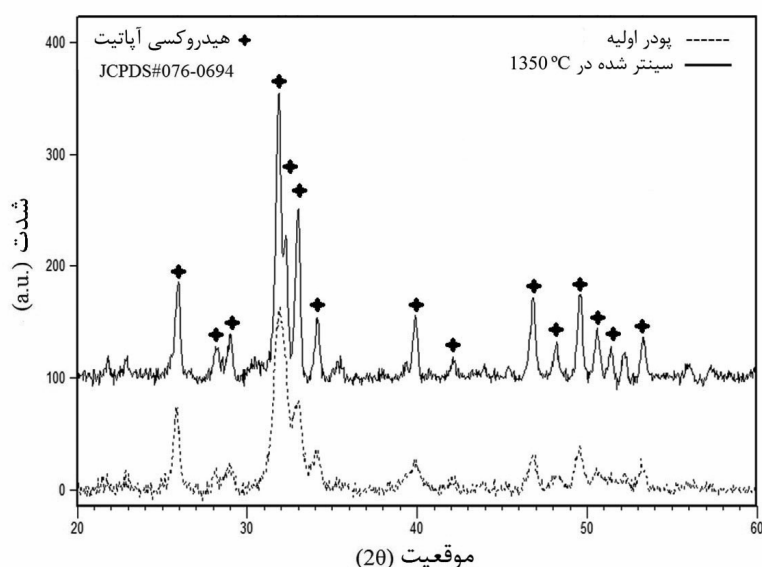
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی آنالیز فازی

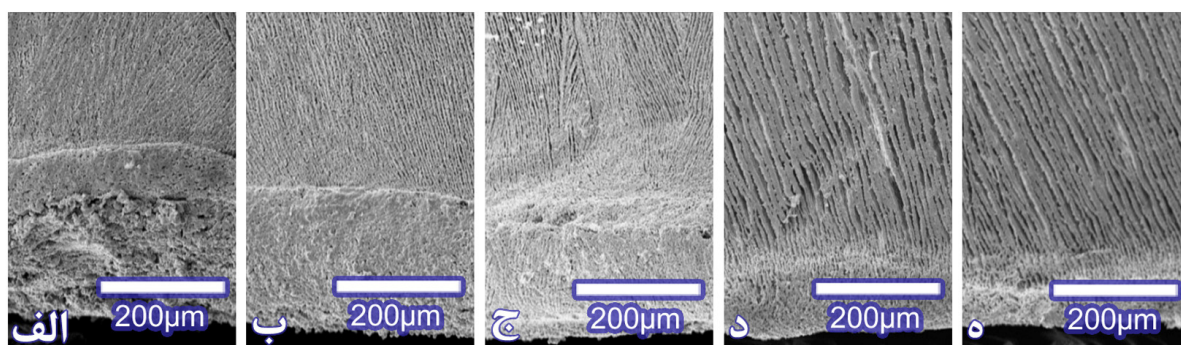
شکل ۱ آنالیز فازی پودر اولیه و داربست زینتر شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همچنانکه مشاهده می‌شود تغییر فازی در دمای مورد نظر اتفاق نیافتاده و ماده مورد نظر پایداری خود را در دمای فوق حفظ نموده است.

۳-۲- سائز و مورفولوژی تخلخل‌ها (بررسی دو بعدی تخلخل‌ها)

شکل ۲ تصویر SEM مقطع طولی قطعات متخلخل هیدروکسی آپاتیتی که دماهای شروع انجماد آن‌ها به ترتیب ۲۱°C، ۱۴°C، ۷°C و ۰°C بوده را نشان می‌دهد. همان طور که در تصاویر نیز مشخص است ۲ ناحیه‌ی کاملاً متمایز در نمونه‌ها وجود دارد یک ناحیه‌ی چگال در پایین و یک ناحیه با تخلخل لایه‌ای در بالا. مکانیزم تشکیل این دو ناحیه همان‌طور که قبلاً توسط سایر محققین نیز بیان شده است مرتبط با مرحله‌ی انجماد و سرعت انجماد کریستال‌های یخ می‌باشد [۱۷، ۱۹].



شکل ۱- پراش اشعه ایکس از پودر هیدروکسی آپاتیت اولیه و زینتر شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد



شکل ۲- تغییر ضخامت ناحیه چگال و اندازه تخلخل‌ها در دمای شروع انجمادهای متفاوت؛

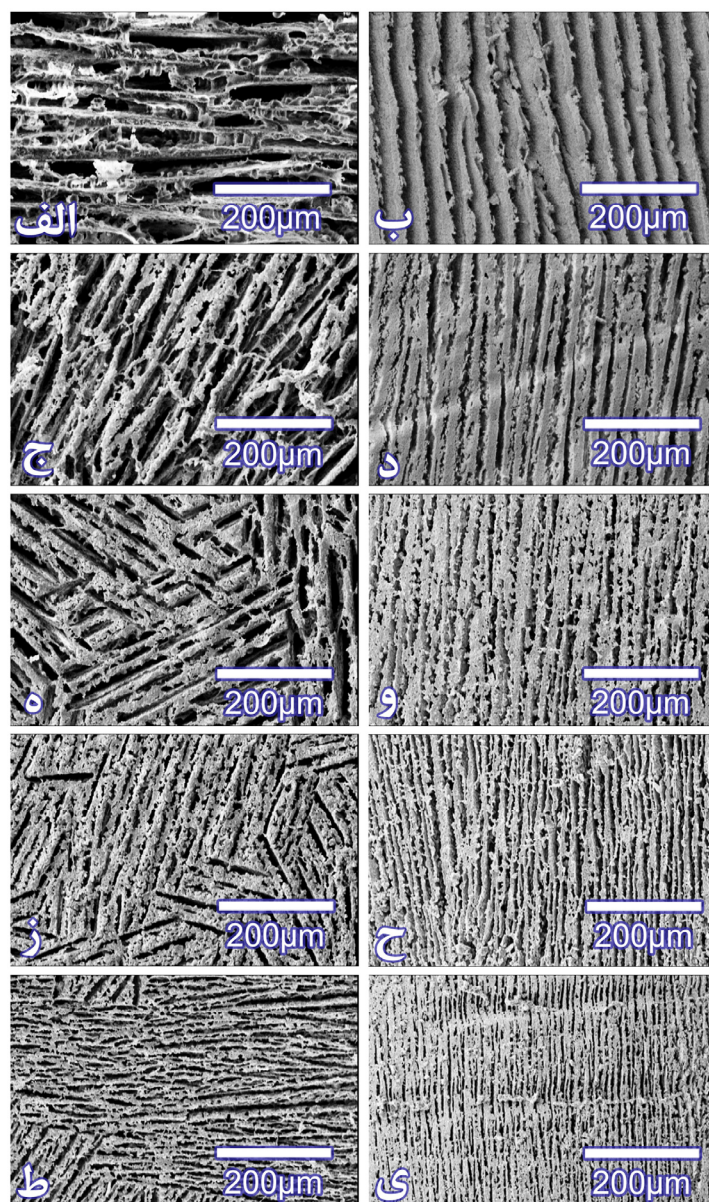
(الف) -21°C ، (ب) -14°C ، (ج) -7°C ، (د) 0°C ، (ه) $+7^{\circ}\text{C}$

ابتدا هنگامی که دوغاب درون قالب ریخته می‌شود، قسمتی که در تماس با قطعه‌ی مسی قرار دارد تحت سرمایش زیادی قرار گرفته و این ناحیه با سرعت بالایی منجمد می‌شود. در نتیجه اکثر ذرات سرامیکی درون کریستال‌های یخ به وجود آمده به دام افتاده^۱ و ناحیه‌ای چگال را به وجود می‌آورند. اما در ادامه و با کاهش سرعت جبهه‌ی انجماد در اثر ایجاد لایه‌ی منجمد شده که مانند یک لایه‌ی عایق رفتار کرده و مانع انتقال سرما از قطعه‌ی مسی به نواحی بالاتر قالب می‌شود، ذرات سرامیکی توسط کریستال‌های لایه‌ای یخ که آهسته‌تر رشد می‌کنند پس زده شده و در فضاها خالی بین آن‌ها قرار می‌گیرند؛ و همین امر باعث تشکیل منطقه‌ی لایه‌ای پس از تصعید کریستال‌های یخ می‌شود. به وضوح می‌توان دید که تغییر دمای شروع انجماد ۲ تأثیر بسیار مهم بر جنبه‌های ساختاری (ناحیه چگال و لایه‌ای) تخلخل‌ها دارد. ارتفاع ناحیه‌ی چگال با افزایش دمای شروع انجماد به سمت دمای 0°C و $+7^{\circ}\text{C}$ کاهش می‌یابد. هرچه دمای شروع انجماد کمتر باشد سرعت ایجاد ناحیه‌ی چگال بیشتر بوده و

^۱ Entrap

ارتفاع آن بیشتر می‌شود و هرچه به سمت دماهای بالاتر برویم از ارتفاع این ناحیه کاسته می‌شود. دومین تاثیر کاهش در دمای شروع انجماد کوچکتر شدن اندازه تخلخل‌ها و دیواره‌های سرامیکی می‌باشد. این موضوع علاوه بر شکل ۲ در شکل ۳ که در آن تصاویر SEM مقاطع عرضی و طولی تمامی نمونه‌ها آورده شده است نیز به خوبی واضح است. دمای شروع انجماد پایین‌تر به معنای سرعت جبهه انجماد بالاتر و طول موج ساختاری (ضخامت یک دیواره و یک تخلخل در کنار یکدیگر) باریک‌تر و در نتیجه ساختار ظریف‌تر است. [۱۸].

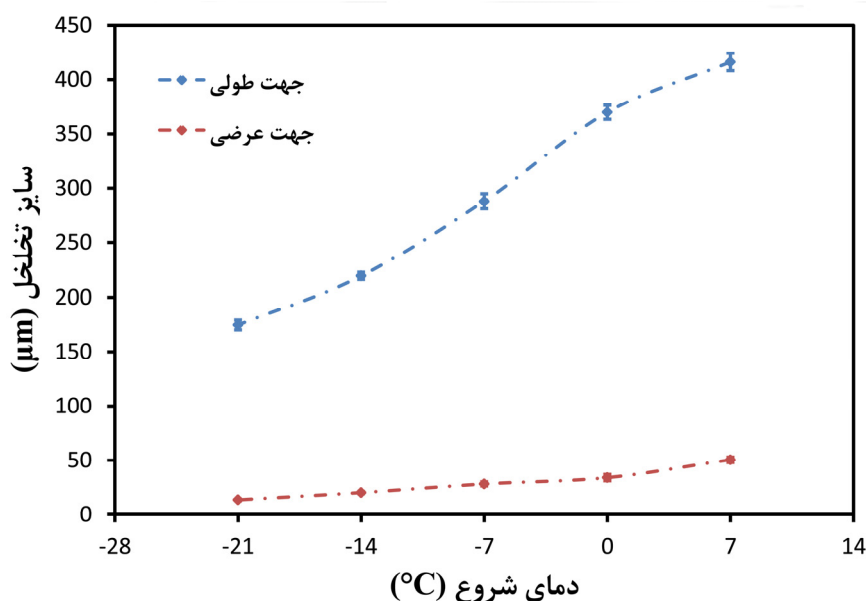
از یک طرف در دمای شروع انجماد کمتر، آب داخل دوغاب بسیار سریع‌تر به شرایط جوانه‌زنی کریستال یخ رسیده و تعداد زیادی کریستال یخ شکل می‌گیرد. اما در ادامه به دلیل انجماد سریع و زمان کوتاه انجماد، رشد کریستال‌ها سرکوب شده و کوچک باقی می‌مانند.



شکل ۳- تصویر SEM مقاطع عرضی و طولی نمونه‌ها با دمای شروع انجماد متفاوت:

الف، ب) ۷°C، ج، د) ۰°C، ه، و) -۷°C، ز، ح) -۱۴°C، ط، ی) -۲۱°C

از طرف دیگر در دمای شروع انجماد کمتر، ذرات زمان کمتری برای مهاجرت و نفوذ در میان کریستال‌های یخ دارند و در نتیجه دیواره‌های نازک تری تشکیل می‌شود. بنابراین در مجموع دمای شروع انجماد کمتر باعث تشکیل ساختار ظریف‌تر می‌شود. نمودار سایز دو بعدی تخلخل‌ها که در شکل ۴ آورده شده است نیز مطالب بیان شده را تایید می‌کند. شکل ۴ نشان می‌دهد که با افزایش دمای شروع انجماد اندازه تخلخل‌ها افزایش یافته و از حدود ۱۷۰ میکرومتر برای دمای ۲۱- درجه سانتی‌گراد به بیش از ۴۰۰ میکرومتر برای دمای ۷+ درجه سانتی‌گراد در سرعت انجماد $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش می‌یابد. همانگونه که قبلاً اشاره شد اندازه دو بعدی تخلخل‌ها با نرم‌افزار Quantify Image از روی تصاویر SEM و با حدود ۵۰ اندازه‌گیری برای هر نمونه بدست آمده است.

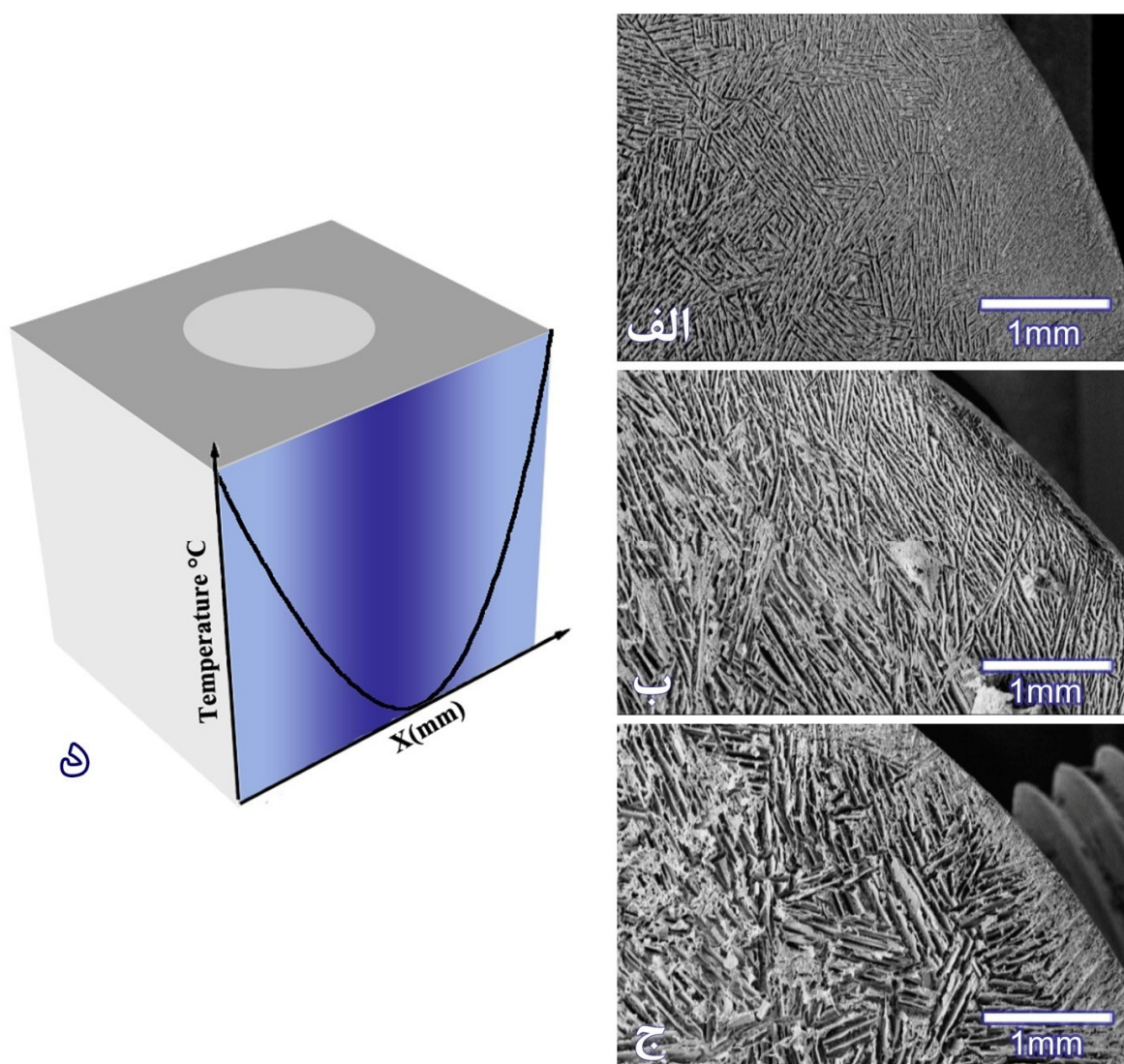


شکل ۴- تغییر اندازه تخلخل دو بعدی بر حسب دمای شروع انجماد

یکی دیگر از مشخصه‌های ساختاری نمونه‌ها ناحیه‌ای با تخلخل‌های ریز است که در دور نمونه (مناطق نزدیک به دیواره‌ی قالب) ایجاد می‌شود. تخلخل‌ها در این ناحیه همان‌طور که در شکل ۵ نیز مشخص می‌باشد نسبت به نواحی مرکزی نمونه ریزتر می‌باشند.

دلیل تشکیل این ناحیه به انتقال حرارت دوغاب و قالب مربوط می‌شود (قسمت "د" شکل ۵). در تمامی مراحل انجماد نواحی نزدیک به دیواره قالب دمای بالاتری نسبت به نواحی مرکزی دارند؛ این موضوع به خاطر این است که هرچه از دیواره‌ها فاصله گرفته و به نواحی مرکزی دوغاب نزدیک‌تر می‌شویم ضخامت لایه‌ی عایقی که اطراف وجود دارد بیشتر می‌شود. به بیان دیگر خود دوغاب نیز حکم عایق برای نواحی مرکزی دارد و باعث می‌شود این نواحی سرد تر باقی بمانند. این موضوع از همان ابتدای انجماد و در هنگام جوانه‌زنی اولین کریستال‌های یخ نیز وجود دارد. با توجه به مطالبی که بیان شد نواحی مرکزی دوغاب زودتر (در دمای‌های بالاتری) منجمد شده و تحت تبرید کمتری را احساس می‌کنند؛ اما هرچه به دیواره‌های قالب نزدیک‌تر می‌شویم جوانه‌زنی کریستال اولیه در دمای پایین‌تری آغاز می‌شود و دوغاب تحت تبرید قوی‌تری را احساس خواهد کرد، از این رو تعداد

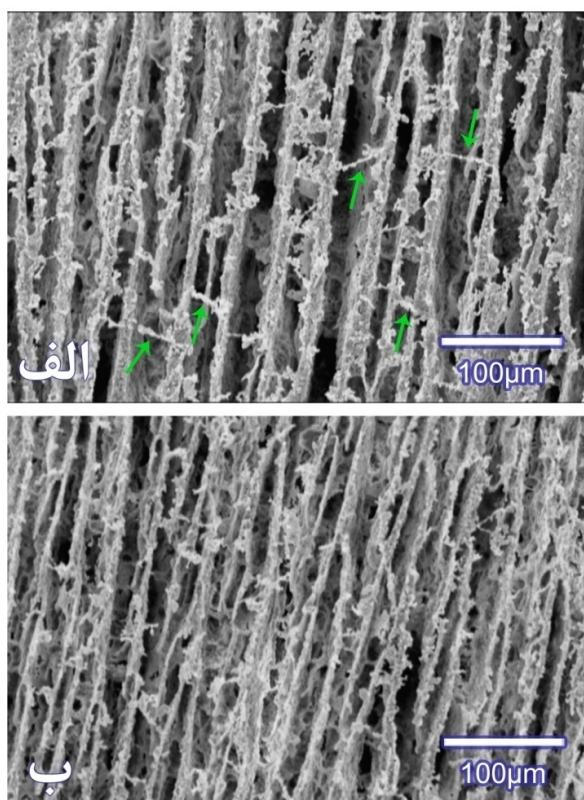
جوانه‌های تشکیل شده در این نواحی بیشتر از نواحی مرکزی بوده که در نهایت منجر به تخلخل‌های ریزتری می‌شود. انجماد زودتر نواحی مرکزی دوغاب توسط سایر محققین نیز مورد بررسی قرار گرفته که نتایج تحقیق حاضر را تایید می‌کند [۲۷]. همان طور که در شکل ۵ نیز مشخص می‌باشد عرض این ناحیه تحت تاثیر دمای شروع انجماد می‌باشد. قسمت "الف"، "ب" و "ج" شکل ۵ به ترتیب مربوط به دمای شروع انجماد -21°C ، -7°C و $+7^{\circ}\text{C}$ می‌باشد. همان طور که مشاهده می‌شود، عرض این ناحیه با کاهش دمای شروع انجماد بیشتر می‌شود. همان طور که قبلاً نیز ذکر شد، دمای پایین‌تر شروع انجماد باعث تشکیل تعداد جوانه‌های بیشتری می‌شود، و این موضوع در تمامی نواحی دوغاب (مرکزی و نزدیک به دیواره‌ی قالب) یکسان می‌باشد. در نتیجه تعداد جوانه‌های ایجاد شده در نمونه‌ی -21°C نسبت به نمونه‌ی -7°C بیشتر بوده و عرض ناحیه‌ی تخلخل‌های ریز در اطراف آن نیز بیشتر می‌شود و این در حالی است که این ناحیه در نمونه‌ی $+7^{\circ}\text{C}$ تقریباً از بین رفته است.



شکل ۵- الف- ج) تغییر ضخامت ناحیه با تخلخل‌های ریز بر اثر تغییر دمای شروع انجماد؛
د) تصویر شماتیک گرادیان دمایی درون قالب

پل‌های بین دیواره‌های سرامیکی نیز یکی دیگر از مشخصه‌های ساختاری است که با دمای شروع انجماد تغییر می‌کند. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص می‌باشد با کاهش دمای شروع انجماد که منجر به افزایش سرعت انجماد یا افزایش سرعت حرکت جبهه انجماد می‌شود، پل‌های بین ساختاری کمتر می‌شوند.

قسمت "الف" در شکل ۶ مربوط به دمای شروع انجماد 0°C و قسمت "ب" مربوط به دمای -14°C می‌باشد. همان‌طور که در تصاویر نیز به خوبی مشخص می‌باشد با افزایش دمای شروع انجماد از -14°C به 0°C پل‌های بین دیواره‌های سرامیکی بیشتر شده‌اند. وجود دندریت‌ها بر روی دیواره‌های سرامیکی و کریستال‌های یخ باعث تشکیل این پل‌ها می‌شود. برخی از این دندریت‌ها در سرعت‌های کمتر جبهه انجماد زمان کافی برای رشد تا مجاورت دیواره‌ی کناری را داشته و با به دام انداختن ذرات سرامیکی دوغاب باعث ایجاد این پل‌های بین ساختاری می‌شوند. تشکیل این پل‌های بین ساختاری در سرعت جبهه‌ی انجماد کمتر توسط سایر محققین تایید شده است [۲۸، ۲۹].

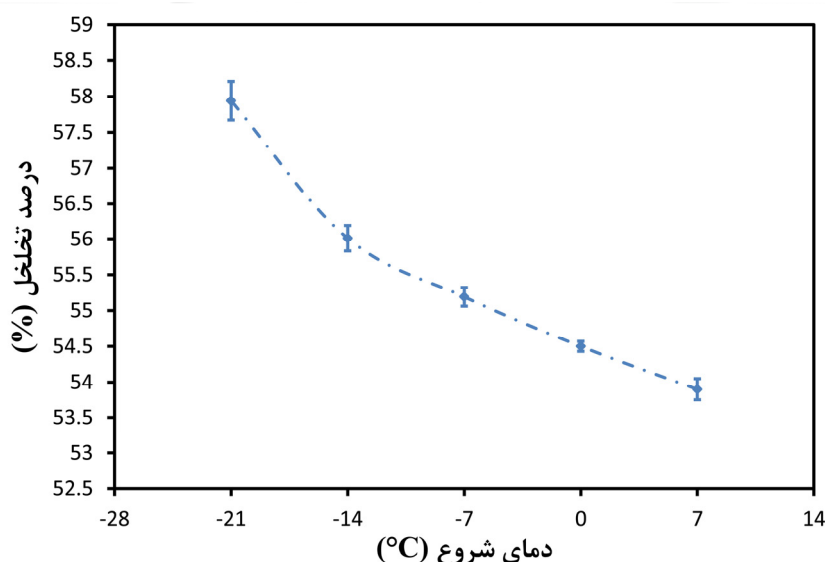


شکل ۶- کاهش تعداد پل‌های بین ساختاری با کاهش دمای شروع انجماد؛ الف) 0°C ، ب) -14°C

۳-۳- درصد تخلخل سه بعدی (حجمی) نمونه‌ها

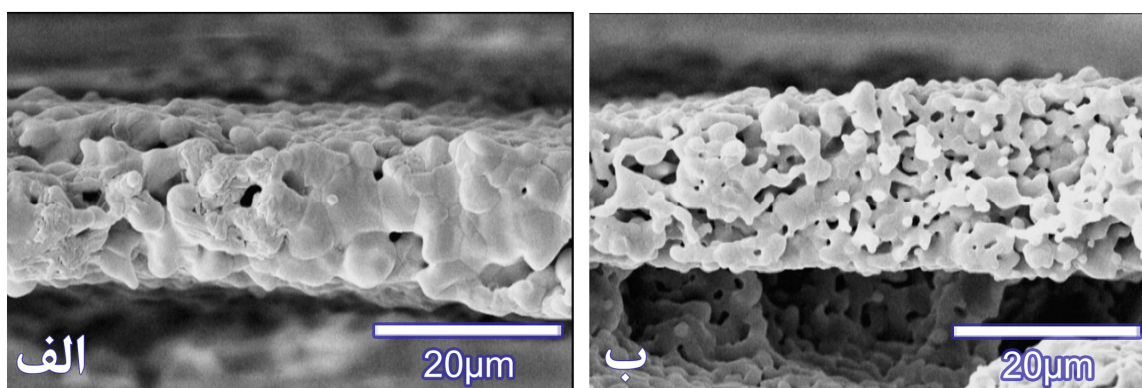
دمای شروع انجماد علاوه بر ریز ساختار نمونه‌ها، بر درصد تخلخل آن‌ها نیز موثر می‌باشد. نمودار رسم شده در قسمت شکل ۷ درصد تخلخل سه بعدی (حجمی) را در دمای‌های متفاوت شروع انجماد نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مربوط به درصد تخلخل مشخص می‌باشد، با کاهش دمای شروع انجماد، درصد تخلخل با شیب کمی افزایش پیدا می‌کند. کاهش دمای شروع انجماد یا همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد افزایش سرعت جبهه انجماد باعث کاهش زمان چیده شدن ذرات سرامیکی بر روی

هم می‌شود. ذرات پس از اینکه توسط کریستال‌های در حال تشکیل یخ پس زده شدند، باید زمان کافی برای چیده شدن بر روی یکدیگر را داشته باشند، در غیر این صورت فضاهای خالی در میان آن‌ها ایجاد شده و باعث افزایش میکرو تخلخل‌ها می‌شود. این افزایش میکرو تخلخل باعث افزایش حجم نمونه و لذا کاهش دانسیته ظاهری آن pscaffold می‌شود. این کاهش دانسیته ظاهری نمونه یا داربست بر اساس معادله شماره‌ی ۱ باعث افزایش تخلخل سه بعدی نمونه خواهد شد. در نتیجه درصد تخلخل کل (حجمی) پس از زینترینگ نمونه نیز که مجموع میکرو تخلخل‌ها و ماکرو تخلخل‌ها است با این روند تغییر می‌کند.



شکل ۷- نمودار درصد تخلخل سه بعدی (حجمی) بر حسب دمای شروع انجماد

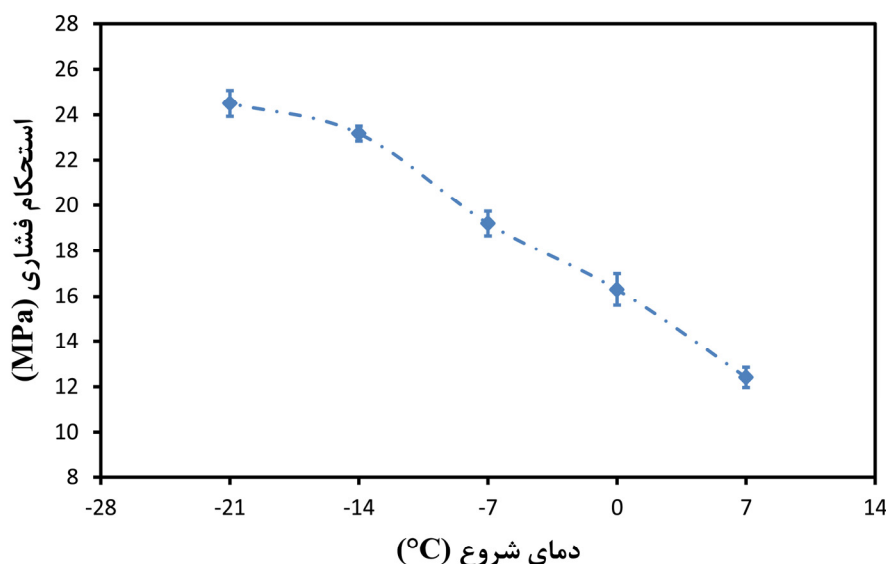
تصاویر SEM مربوط به یکی از دیواره‌های سرامیکی نمونه‌های 0°C و -21°C در شکل ۸ آورده شده است، که نشان دهنده افزایش میکرو تخلخل‌ها با کاهش دمای انجماد می‌باشد. همان‌طور که بیان شده نمونه ساخته شده در دمای شروع انجماد -21°C حاوی مقدار زیادی میکرو تخلخل می‌باشد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که هرچه دمای شروع انجماد کمتر باشد به معنای زمان کمتر برای چیده شدن ذرات بر روی هم، میکرو تخلخل بیشتر در دیواره‌های سرامیکی و در نهایت درصد تخلخل سه بعدی بیشتر می‌باشد.



شکل ۸- میکرو تخلخل‌ها در دیواره‌های آپاتیتی زینتر شده در دمای 1350°C ؛ دمای شروع انجماد: الف) 0°C ، ب) -21°C

۳-۴- استحکام فشاری نمونه‌ها

همچنین استحکام نمونه‌ها نیز تحت تاثیر دمای شروع انجماد قرار دارد. همان طور که در شکل ۹ مشخص می‌باشد کاهش دمای شروع انجماد منجر به افزایش استحکام فشاری نمونه‌ها از ۱۲/۲ MPa تا ۲۴/۵ MPa می‌شود. استحکام فشاری قطعات متخلخل به شدت به اندازه تخلخل وابسته می‌باشد؛ از این رو با کاهش دمای شروع انجماد که منجر به کاهش اندازه دو بعدی تخلخل‌ها می‌شود (شکل ۴)، افزایش استحکام فشاری نمونه‌ها قابل توجیه می‌باشد.



شکل ۹- نمودار استحکام فشاری بر حسب دمای شروع انجماد

۴- نتیجه‌گیری

نمونه‌های آپاتیتی با تخلخل جهت دار به روش ریخته‌گری انجمادی تهیه شد. نتایج نشان می‌دهد که تغییر دمای شروع انجماد بر ساختار و خواص مکانیکی نمونه‌ها موثر می‌باشد. ساختار نمونه‌ها دارای دو منطقه چگال و متخلخل می‌باشد. با افزایش دمای شروع انجماد ارتفاع منطقه چگال کم شده و اندازه تخلخل‌ها به صورت دو بعدی بزرگتر می‌شود. همچنین افزایش دمای شروع انجماد باعث کاهش ضخامت ناحیه‌ی با تخلخل‌های ریز دور نمونه و افزایش پل‌های بین دیواره‌ها می‌شود. استحکام فشاری و درصد تخلخل کل (حجمی یا سه بعدی) نمونه‌ها نیز با تغییر دمای شروع انجماد قابل تنظیم می‌باشد. کاهش دمای شروع انجماد باعث افزایش همزمان درصد تخلخل حجمی و استحکام فشاری می‌شود.

مراجع

- [1] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, "Processing routes to macroporous ceramics: a review", J. Am. Ceram. Soc., 89 [6]: 1771-1789(2006).
- [2] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, "Design and preparation of porous

- polymers", Chem. Rev., 112 [7]:3959-4015(2012).
- [3] H. Nakajima, Fabrication, "*properties and application of porous metals with directional pores*", Prog. Mater Sci., 52 [7]: 1091-1173(2007).
- [4] I. Nettleship, "*Applications of porous ceramics*", Key Eng. Mater., 122: 305-324(1996).
- [5] P. Bardhan, "*Ceramic honeycomb filters and catalysts*", Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2 [5]: 577-583(1997).
- [6] T. L. Cable, S. W. Sofie, "*A symmetrical, planar SOFC design for NASA's high specific power density requirements*", J. Power Sources, 174 [1]: 221-227(2007).
- [7] L. Galois, D. Mainard, "*Bone ingrowth into two porous ceramics with different pore sizes: an experimental study*", Acta Orthop Belg, 70 [6]: 598-603(2004).
- [8] H. Takahara, "Sound insulating characteristics of porous ceramic Al₂O₃-SiO₂", Appl Acoust, 15 [2]: 111-116(1982).
- [9] Z. Zhou, J. Chen, "*A new material design method on porous ceramics in chemical sensors*", Sensor Actuat B-Chem, 13 [1-3]: 132-134(1993).
- [10] K. Chopra, P. Mummery, B. Derby, J. Gough, "*Gel-cast glass-ceramic tissue scaffolds of controlled architecture produced via stereolithography of moulds*", Biofabrication, 4 [4]: 045002(2012).
- [11] Y. Zhang, Y. Yokogawa, X. Feng, Y. Tao, Y. Li, "*Preparation and properties of bimodal porous apatite ceramics through slip casting using different hydroxyapatite powders*", Ceram. Int., 36 [1]: 107-113(2010).
- [12] M. V. L. Fook, T. Fidèles, A. Fook, A. Aparecida, R. Costa, "*Porous hydroxyapatite scaffolds by polymer sponge method*", Key Eng. Mater., 396: 703-706(2009).
- [13] S. F. Corbin, X. Zhao-jie, H. Henein, P. S. Apte, "*Functionally graded metal/ceramic composites by tape casting, lamination and infiltration*", Mater. Sci. Eng., A, 262 [1-2]: 192-203(1999).
- [14] J. C. Le Huec, T. Schaefferbeke, D. Clement, J. Faber, A. Le Rebeller, "*Influence of porosity on the mechanical resistance of hydroxyapatite ceramics under compressive stress*", Biomaterials, 16 [2]: 113-118(1995).
- [15] U. G. Wegst, M. Schecter, A. E. Donius, P. M. Hunger, "*Biomaterials by freeze casting*",

- Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 368 [1917]: 2099-2121(2010).
- [16] S. Deville, "*Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues*", Adv. Eng. Mater., 10 [3]: 155-169(2008).
- [17] S. Farhangdoust, A. Zamanian, M. Yasaei, M. Khorami, "*The effect of processing parameters and solid concentration on the mechanical and microstructural properties of freeze-casted macroporous hydroxyapatite scaffolds*", Mater. Sci. Eng., C 33 [1]: 453-460(2013).
- [18] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia, "*Ice-templated porous alumina structures*", Acta Mater., 55 [6]: 1965-1974(2007).
- [19] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia, "*Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering*", Biomaterials, 27 [32]: 5480-5489(2006).
- [20] S. Deville, E. Maire, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup, C. Guizard, "*Influence of Particle Size on Ice Nucleation and Growth During the Ice-Templating Process*", J. Am. Ceram. Soc., 93 [9]: 2507-2510(2010).
- [21] A. Lasalle, C. Guizard, J. Leloup, S. Deville, E. Maire, A. Bogner, C. Gauthier, J. Adrien, L. Courtois, "*Ice-Templating of Alumina Suspensions: Effect of Supercooling and Crystal Growth During the Initial Freezing Regime*", J. Am. Ceram. Soc., 95 [2]: 799-804(2012).
- [22] S. M. H. Ghazanfari, A. Zamanian, "*Phase transformation, microstructural and mechanical properties of hydroxyapatite/alumina nanocomposite scaffolds produced by freeze casting*", Ceram. Int., 39 [8]: 9835-9844(2013).
- [23] A. Zamanian, S. Farhangdoust, M. Yasaei, M. Khorami, M. Hafezi, "*The Effect of Particle Size on the Mechanical and Microstructural Properties of Freeze-Casted Macroporous Hydroxyapatite Scaffolds*", Int. J. Appl. Ceram. Technol., (2013), <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.12031>.
- [24] F. Ye, J. Zhang, L. Liu, H. Zhan, "*Effect of solid content on pore structure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics produced by freeze casting*", Mater. Sci. Eng., A, 528 [3]: 1421-1424(2011).
- [25] S. Deville, "*Freeze-Casting of Porous Biomaterials: Structure, Properties and Opportunities*" Materials 3 [3]: 1913-1927(2010).
- [26] J. M. Oliveira, S. S. Silva, P. B. Malafaya, M. T. Rodrigues, N. Kotobuki, M. Hirose, M.E.

- Gomes, J.F. Mano, H. Ohgushi, R.L. Reis, "*Macroporous hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering applications: physicochemical characterization and assessment of rat bone marrow stromal cell viability*" J. Biomed. Mater. Res., A 91 [1]: 175-186(2009).
- [27] A. Bareggi, E. Maire, A. Lasalle, S. Deville, "*Dynamics of the Freezing Front During the Solidification of a Colloidal Alumina Aqueous Suspension: In Situ X-Ray Radiography, Tomography, and Modeling*", J. Am. Ceram. Soc., 94 [10]: 3570-3578(2011).
- [28] S. Deville, E. Maire, G. Bernard-Granger, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup, C. Guizard, "*Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions*", nat. mater., 8 [12]: 966-972(2009).
- [29] S. Deville, E. Maire, A. Lasalle, A. Bogner, C. Gauthier, J. Leloup, C. Guizard, "*In Situ X-Ray Radiography and Tomography Observations of the Solidification of Aqueous Alumina Particles Suspensions. Part II: Steady State*", J. Am. Ceram. Soc., 92 [11]: 2497-2503(2009).