



نشریه علمی  
(علمی - پژوهشی)

جلد سوم شماره ۲ تابستان 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 جوادپور، 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 نساج، 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](http://www.ijcse.ir)

پست الکترونیکی: [Info@ijcse.ir](mailto: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 قصاعی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمد علی هادیان - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر عباس یوسفی - موسسه تحقیقاتی پر طاووس مشهد

### دوران این شماره:

- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر محمد باوند وندچالی - دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات تهران
- ◀ دکتر سارا بنی جمالی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مریم حسینی زری - پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر محمود ربیعی - دانشگاه بابل
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر باقر محمد صادقی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر آرمان صدقی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
- ◀ دکتر اسماعیل صلاحی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سید علی طیبی فرد - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر مهدی قهاری - پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
- ◀ دکتر بابک مزینانی - دانشگاه ملایر
- ◀ دکتر مهری مشهدی - دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- ◀ مهندس نسیم نایب پاشایی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر امیرعباس نوربخش - دانشگاه آزاد شهرضا
- ◀ مهندس محسن نوری خضراباد - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر زهره هم نبرد - سازمان انرژی اتمی ایران

## فهرست مقالات

- ۱ اثر اندازه ذره و فعالسازی مکانیکی بر سنتز احتراقی کامپوزیت پایه آلومینا  
دیناه پزشکی، محمد رجبی، سید محمود ربیعی، غلامرضا خیاطی
- ۱۱ بررسی خواص مکانیکی و سایشی نانوکامپوزیت HA/UHMWPE به عنوان جایگزین استخوان با  
روش نانوفوذ و نانوخراش  
سیدعلی میر صالحی، علیرضا خاوندی، شمس‌الدین میردامادی، محمدرضا نعیمی‌جمال، سعید  
روشن‌فر
- ۲۷ بررسی پارامترهای موثر در ساخت کربن فعال به روش فعال‌سازی شیمیایی با استفاده از روش  
طراحی آزمایش تاگوچی  
احد سعیدی، علیرضا میرحبیبی، فرهاد گلستانی‌فرد
- ۳۹ تاثیر دمای شروع انجماد بر ساختار و خواص مکانیکی قطعات متخلخل هیدروکسی آپاتیتی  
تولید شده به روش ریخته‌گری انجمادی  
زهره کاویانی باغبادرانی، علی زمانیان، مسعود علیزاده، سید محمد حسین غضنفری
- ۵۳ تأثیر اتمسفر عملیات حرارتی بر فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک مگنتیت با سیستم  
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$   
امین محمدپور، سید محمد میرکاظمی، علی بیت‌اللهی
- ۶۳ مدل‌سازی فرایند فشرده‌سازی پودر سرامیکی زیرکونیا تحت پرس سرد  
رضا بنی‌عامریان، محمود فرهادی‌نیا، میثم سروش
- ۷۹ بررسی اثر ضخامت لایه دیرگداز پاتیل حمل فولاد شرکت فولاد مبارکه بر افت دما در فاصله  
بارگیری تا بارریزی با استفاده از روش المان‌های محدود  
احسان شاه محمدی، فرهاد گلستانی‌فرد، اردشیر نظامی‌نیا، محمد علی توحیدی
- ۹۳ جدول واژه‌های مصوب سرامیک



## اثر اندازه ذره و فعالسازی مکانیکی بر سنتز احتراقی کامپوزیت پایه آلومینا

دیناه پزشکی<sup>۱</sup>، محمد رجبی<sup>۱</sup>، سید محمود ربیعی<sup>۱</sup>، غلامرضا خیاطی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی بابل، <sup>۲</sup> دانشگاه شهید باهنر کرمان

rabiee@nit.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش، کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم به روش سنتز احتراقی خودانتشار دمایی بالا فعال شده مکانیکی با استفاده از مخلوط حاوی آلومینیم، اکسید زیرکونیم و اسید بوریک تولید شد. اثر اندازه ذره آلومینیم و فعالسازی مکانیکی بر مشخصه‌های سنتز بررسی گردید. آنالیزهای پراش پرتو X و گرماسنجی احتراقی روشی نشان می‌دهد که اندازه ذره آلومینیم و فعالسازی مکانیکی بر مکانیزم و دمای احتراق سیستم تاثیرگذار است. بعنوان یک نتیجه، دمای احتراق نمونه‌های فعالسازی مکانیکی شده از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد به ۹۷۲ و ۶۵۰ درجه سانتیگراد بترتیب برای نمونه‌های حاوی آلومینیم درشت دانه و ریزدانه کاهش یافت.

**کلید واژه:** سنتز احتراقی، فعال سازی مکانیکی، کامپوزیت پایه آلومینا.

### ۱- مقدمه

آلومینا بدلیل دارا بودن خواصی نظیر هدایت حرارتی خوب، پایداری دمایی بالا و مقاومت به سایش مناسب، در تجهیزاتی نظیر توربین‌ها، ابزارهای برش و بوته‌های ذوب مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این وجود، خواصی مانند چقرمگی شکست پایین، استحکام پایین، مقاومت به ضربه و شوک حرارتی ضعیف کاربردهای این ماده را در صنعت محدود می‌نماید [۱]. یکی از روش‌های موثر در بهبود خواص مکانیکی آلومینا، افزودن ذرات تقویت‌کننده سرامیکی نظیر کاربیدها، بورایدها و نیتريد‌ها و ساخت کامپوزیت است. دی بوراید زیرکونیم،  $ZrB_2$ ، یک ماده سرامیکی است که به علت دارا بودن خواصی نظیر نقطه ذوب بالا، سختی بالا، مدول الاستیک و هدایت الکتریکی بالا، همچنین مقاومت شیمیایی عالی در ساخت کامپوزیت‌های پایه آلومینا مورد توجه قرار گرفته است [۲، ۳]. تا کنون روش‌های مختلفی نظیر اختلاط اجزاء و تف جوشی، تف جوشی بدون فشار و پرس ایزواستاتیک گرم در تولید کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم مورد استفاده قرار گرفته‌اند که هر یک از این روش‌ها از نظر دما، زمان و هزینه تولید دارای محدودیت‌هایی بوده‌اند [۴]. به طور کلی در انجام واکنش‌های مکانوشیمیایی در سنتز احتراقی به وسیله آسیاکاری، دو روش واکنش خود انتشار ناشی از عملیات مکانیکی (MSR) و سنتز احتراقی خود انتشار دما بالا (SHS) وجود دارد [۵]. در روش‌های MSR سنتز احتراقی در حین آسیاب و درون آسیاب گلوله‌ای و بعد از زمان فعال شونده‌گی مشخص انجام می‌شود. روش SHS یکی از روش‌هایی است که می‌توان بوسیله آن، کامپوزیت فوق را در قالب واکنش‌های ترمیت تولید کرد. سرعت بالای واکنش، هزینه پائین، دمای کم و خلوص بالای محصول از مهمترین مزایای این

روش است. با این وجود، بدلیل گرادیان دمایی و سرعت بالای واکنش، تشکیل ترکیبات غیر هموزن در این روش محتمل است [۶،۷]. بر این اساس، روش دیگری با عنوان سنتز احتراقی خودانتشار دمای بالا فعال شده مکانیکی (MASHS) مورد استفاده قرار گرفته است که در آن فعال سازی مکانیکی منجر به افزایش شدت واکنش های سنتز، تغییر قابل ملاحظه در دمای شروع واکنش ها و سنتز حالت جامد محصولات شده است [۵،۶]. در این روش، فعال سازی مکانیکی تنها برای افزایش سطح انرژی مواد و نه انجام واکنش استفاده می گردد. این روش معمولاً در مواردی که مقدار گرمایی واکنش ها برای انجام سنتز احتراقی بالا نباشد و یا افزایش شدت واکنش مورد نظر باشد، مورد استفاده قرار می گیرد. در روش مذکور، افزایش تعداد مکان های جوانه زنی مؤثر و قابلیت سنتز در حالت جامد، رشد کریستال ها را محدود می نماید. درجه پیش فعال سازی مکانیکی و اندازه ذره مواد اولیه از عوامل مؤثر در انجام این فرآیند به حساب می آیند. گزارش شده است که اندازه ذره مواد اولیه (واکنش دهنده ها) بر میزان کامل شدن واکنش، ترتیب انجام واکنش های مختلف، پروفیل دمایی منطقه احتراق و سرعت موج احتراق مؤثر است [۷]. تاکنون فعالیت های متنوعی در سیستم های مختلف از جمله  $Al-C$ ،  $[Al-TiO_2-H_3BO_3]$ ،  $[ZrO_2-B_2O_3-Mg]$  و  $[H_3BO_3]$  در مورد اثر فعال سازی مکانیکی بر سرعت انجام واکنش و کاهش اندازه دانه محصول انجام شده است. همچنین اثر اندازه ذره ماده اولیه در سنتز احتراقی خودانتشار دما بالای فعال شده مکانیکی در سیستم  $Ni-Ti-C$  توسط یانگ و همکارانش [۱۱] بررسی شده است.

هرچند که تشکیل نانوکامپوزیت  $ZrB_2-Al_2O_3$  به روش MSR و با استفاده از منبع  $B_2O_3$  توسط جلالی و همکاران [۱۲] بررسی شده است، اما استفاده از اسید بوریک به عنوان منبع تامین کننده بور و استفاده از روش سنتز احتراقی خودانتشار دمای بالا فعال شده مکانیکی که نسبت به روش MSR محدودیت های نظیر کنترل دشوار سنتز و امکان ورود ناخالصی به مخلوط مواد را ندارد از دلایل انجام این پژوهش بوده است. به طور کلی هدف از انجام این تحقیق، ساخت کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم با استفاده از مواد اولیه شامل آلومینیوم، اکسید زیرکونیم و اسید بوریک به روش سنتز احتراقی خودانتشار دمای بالا فعال شده مکانیکی بوده که اثر پیش فعال سازی مکانیکی و اثر اندازه ذره آلومینیوم بر سنتز احتراقی کامپوزیت حاصل نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش تحقیق

در این پژوهش از پودر آلومینیوم (% ۹۹/۵، دو اندازه ذره متفاوت با میانگین اندازه ذرات  $50 \mu m$  و  $5 \mu m$ )، اسید بوریک (% ۹۹/۹، میانگین اندازه ذرات  $10 \mu m$ ) و اکسید زیرکونیم (% ۹۸/۵، اندازه ذرات  $< 4 \mu m$ ) به عنوان واکنش گرهای اولیه استفاده گردید. توزین مواد اولیه طبق نسبت استوکیومتری مطابق با واکنش (۱) انجام شد.

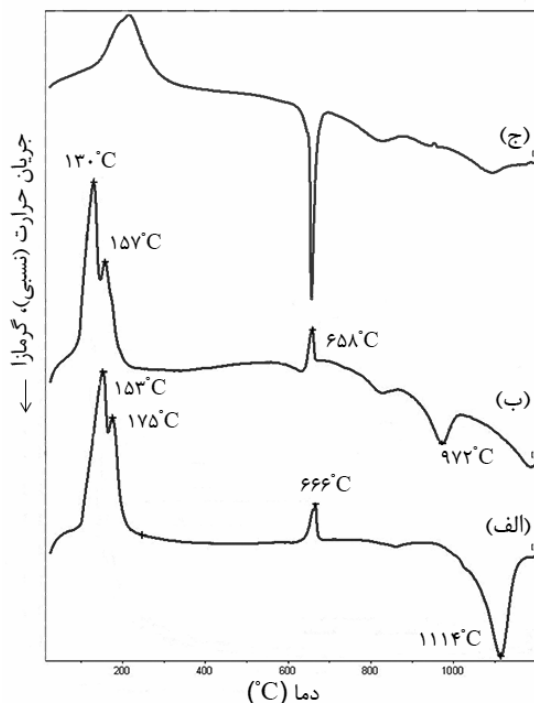


عملیات اختلاط و فعال سازی مکانیکی در آسیاب سیاره ای پرانرژی (Retsch, PM 100, Germany) با استفاده از گلوله های فولادی با قطرهای ۱۰ و ۲۰ میلی متر، با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ در سرعت چرخش ۴۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ ساعت انجام شد. جهت جلوگیری از آلودگی اتمسفری پودر، از گاز محافظ آرگن استفاده شد و کلیه مراحل توزین و نمونه برداری

در محفظه خلا (Glove Box) انجام گردید. لازم به ذکر است که پارامترهای آسیاکاری طبق نتایج محققان دیگر در سیستم‌های مشابه، بعنوان مثال مرجع [۸]، انتخاب شده است. به منظور بررسی رفتار حرارتی مخلوط پودری قبل و بعد از آسیاب مکانیکی، آنالیز حرارت‌سنجی افتراقی روبشی (NETZSCH STA409PC/PG)، در اتمسفر آرگن و با نرخ گرمایش ۳۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد انجام شد. در ادامه، مخلوط پودری در یک قالب فولادی با قطر ۱۵ میلی‌متر تا حدود ۶۵٪ دانسیته تئوری متراکم گردید و نمونه‌های حاصل در یک کوره الکتریکی تیوبی (مدل YTF1450-30X8H، یاران بهگزین پارسا) با نرخ گرمایش ۳۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه و تحت اتمسفر آرگون حرارت داده شدند. دمای سنتز بر اساس نتایج حاصل از آنالیز حرارت‌سنجی افتراقی روبشی ۶۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد. برای اطمینان از وجود زمان کافی برای انجام استحاله و رفع مسائل سینتیکی، نمونه‌ها در کوره به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ماکزیمم نگه‌داری شدند. مشخصه‌یابی ساختاری و فازی نمونه‌های حاصل از آسیاب کاری مکانیکی و سنتز شده توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (Philips X'PERT MPD) انجام گرفت. مورفولوژی و توزیع ذرات تقویت کننده حاصل از سنتز در زمینه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA/TESCAN همراه با آنالیزور EDS مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت.

### ۳- نتایج

نتایج حاصل از آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی ترکیبات مختلف پودری در شکل ۱ نشان داده شده است. در نمونه آسیاب نشده حاوی آلومینیم ریزدانه (شکل ۱-الف)، ۳ پیک گرم‌گیر و یک پیک گرم‌زا دیده می‌شود.

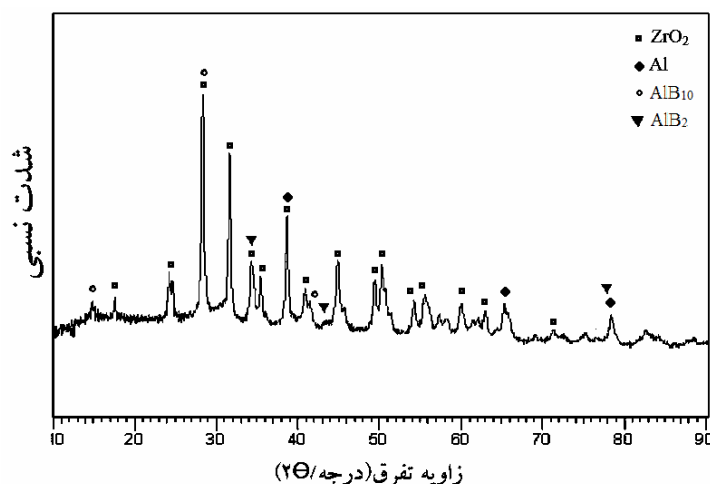


شکل ۱- آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی ترکیبات مختلف پودری:

الف) آسیاب نشده، ب) آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، ج) آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه.

پیک‌های گرماگیر در دماهای ۱۵۳ و ۱۷۵ درجه سانتیگراد می‌توانند بترتیب مربوط به خروج رطوبت از سیستم و تجزیه اسید بوریک باشند [۱۳]. پیک گرماگیر در دمای ۶۶۶ درجه سانتیگراد مربوط به ذوب آلومینیم است. مشاهده تنها یک پیک گرمازا در دمای ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد می‌تواند مربوط به واکنش سنتز احتراقی تشکیل محصول باشد. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه، پیک‌های گرماگیر و گرمازا مشابه نمونه آسیاب نشده هستند با این تفاوت که دمای پیک گرمازا از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد در نمونه آسیاب نشده به ۹۷۲ درجه سانتیگراد پس از آسیاب مکانیکی کاهش یافته است (شکل ۱-ب). در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینوم ریز دانه (شکل ۱-ج)، پیک گرماگیر مربوط به تجزیه اسید بوریک و پیک‌های گرمازای مربوط به واکنش سنتز احتراقی دیده می‌شود. دمای پیک گرمازا در این نمونه، به ۶۵۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته است. در این نمونه پیک گرماگیر مربوط به ذوب آلومینیم مشاهده نمی‌شود. لازم به ذکر است که در منحنی آنالیز گرماسنجی افتراقی هیچ یک از نمونه‌های مورد بررسی، پیک گرماگیر مربوط به ذوب اکسید بور (۴۵۰ درجه سانتیگراد) دیده نمی‌شود. دلیل این مساله پایین بودن درصد کریستالیت اکسید بور است که منجر به عدم مشاهده پیک هنگام ذوب آن می‌گردد [۱۴].

به منظور بررسی تشکیل احتمالی محصول قبل از سنتز، آنالیز پراش پرتو ایکس پس از فعال‌سازی مکانیکی انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است. در این نمودار با توجه به کارت‌های مرجع XRD پیک‌های مربوط به آلومینیم<sup>۱</sup>، اکسید زیرکونیم<sup>۲</sup>، و همچنین ترکیبات آلومینوم بورات (AIB<sub>10</sub> و AIB<sub>2</sub>)<sup>۳</sup> دیده می‌شود. عدم مشاهده پیک‌های مربوط به آلومینا و دی بوراید زیرکونیم در نتایج آنالیز نشان می‌دهد که در حین فعال‌سازی مکانیکی، محصول تشکیل نشده است. لازم به ذکر است که اکسید بور (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، به دلیل آمورف بودن توسط آنالیز تفرق قابل شناسایی نیست.



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X مخلوط پودری حاوی آلومینیم ریزدانه بعد از فعال‌سازی مکانیکی.

با توجه به پیک‌های گرمازای مشاهده شده در نتایج آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی، دو دمای ۶۵۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای سنتز ترکیبات پودری در کوره انتخاب گردید. لازم به ذکر است که جهت مقایسه و تعیین علت پیدایش پیک گرمازای

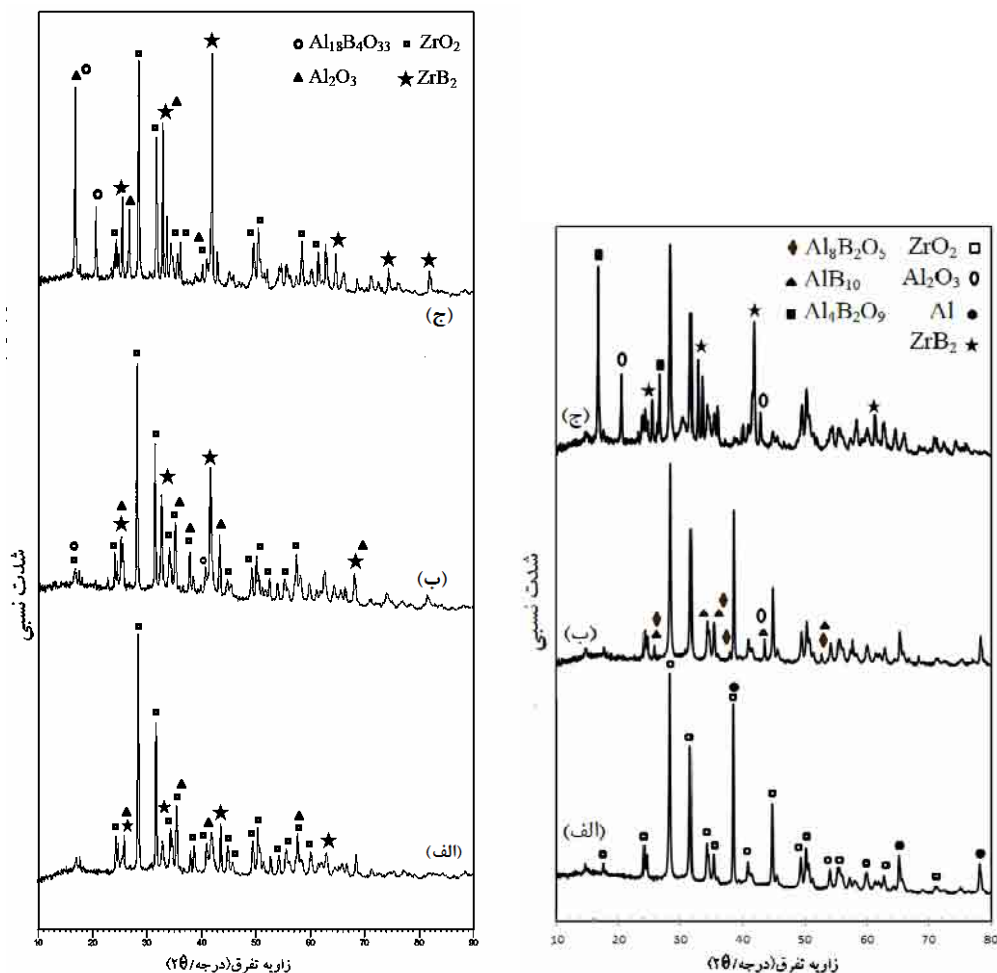
<sup>1</sup> (00-004-0787)

<sup>2</sup> (00-013-0307)

<sup>3</sup> (00-022-0002, 00-012-0639)



شدید در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، نمونه‌های آسیاب نشده و نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه نیز در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد سنتز شدند. در شکل ۳ الگوهای پراش پرتو X مربوط به نمونه‌ها بعد از حرارت‌دهی در دو دمای متفاوت نشان داده شده است.



شکل ۳- نتایج پراش پرتو X مربوط به مخلوط‌های پودری سنتز شده در دو دمای متفاوت:

الف) آسیاب نشده حاوی آلومینیم ریزدانه، ب) آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه، ج) آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه (سمت راست دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد و سمت چپ دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد).

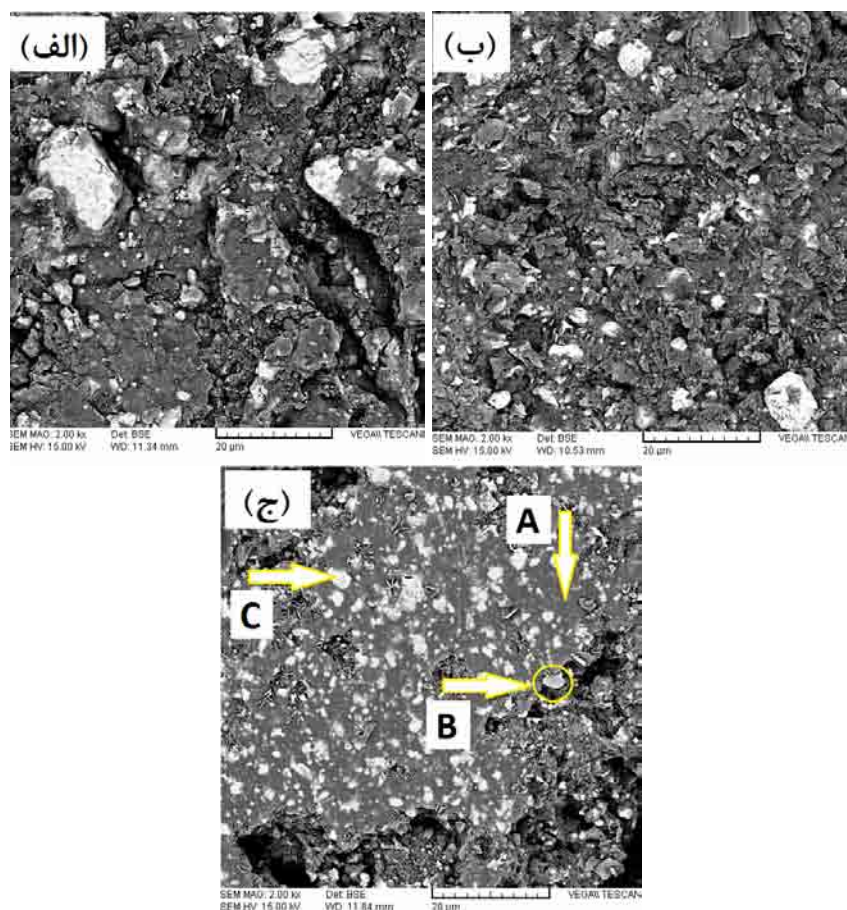
در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد، در نمونه آسیاب نشده، محصولی تشکیل نشده و پیک‌های مربوط به مواد اولیه دیده می‌شوند. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه علاوه بر پیک‌های مربوط به مواد اولیه، بعضی ترکیبات بین فلزی نظیر  $Al_{18}B_4O_{33}$ <sup>۱</sup> و  $AlB_{10}$ <sup>۲</sup> دیده می‌شوند. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، تشکیل ترکیبات  $ZrB_2$  و  $Al_2O_3$  مشاهده می‌گردد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که دمای تشکیل محصول در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها کاهش یافته است. در

<sup>۱</sup> (00-009-0248)

<sup>۲</sup> (00-012-0639)

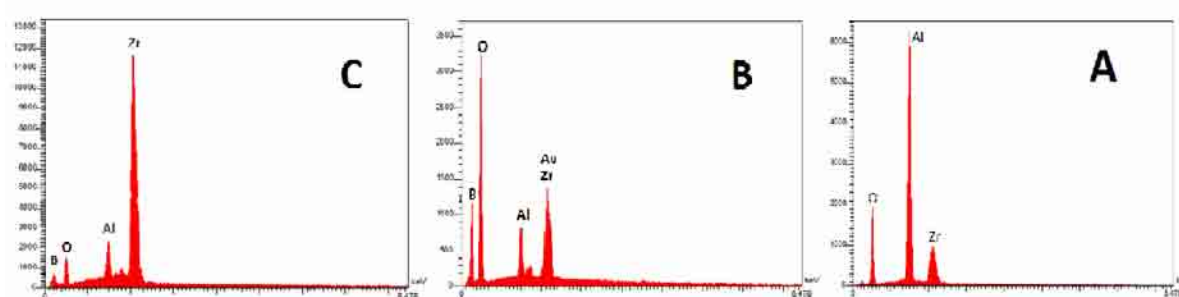
دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، در هر سه نمونه مورد بررسی پیک‌های مربوط به محصولات ( $ZrB_2$  و  $Al_2O_3$ ) دیده می‌شوند. با وجود گرمایش تا دمای پیک گرمازا در نمونه آسیاب نشده و نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه، تشکیل محصول در این دو نمونه به صورت ضعیف دیده می‌شود. در مقابل، در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، افزایش دما تنها باعث تکمیل واکنش شده است. لازم به ذکر است که در این نمونه، پیک  $ZrO_2$  مشاهده می‌شود که علت آن پایداری بالای این اکسید در ضمن احیا می‌باشد [۱۵]. حضور این ماده در محصول نهایی توسط محققان دیگر [۱۳، ۱۵] نیز گزارش شده است. میسر و همکاران [۱۶] در سنتز احتراقی کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیر کونیم، با افزودن آلومینیم بیش از مقدار استوکیومتری موفق به حذف  $ZrO_2$  شدند. در تشکیل  $TiB_2$  به روش مشابه در سیستم  $TiO_2-H_3BO_3-Al$  هم، به علت پایداری بیشتر  $ZrO_2$  نسبت به  $TiO_2$ ، اکسید تیتانیم واکنش نداده گزارش نشده است [۸]. از آنجا که هدف از انجام این پژوهش، امکان استفاده از اسید بوریک به عنوان منبع بور بوده است، لازم است مقادیر بهینه اسید بوریک به منظور حذف کامل اکسید زیر کونیم تعیین شود که این امر در حال انجام است و نتایج آن در آینده ارائه خواهد شد.

در شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ترکیبات پودری پس از سنتز در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد نشان داده شده است.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد:  
 (الف) مخلوط پودری آسیاب نشده، (ب) مخلوط پودری آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه،  
 (ج) مخلوط پودری آسیاب شده حاوی آلومینیم ریز دانه.

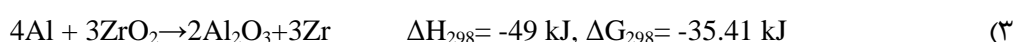
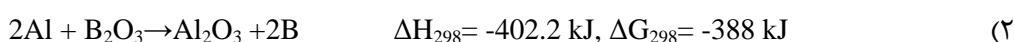
توزیع ذرات تقویت کننده در زمینه و کاهش اندازه آن‌ها در نمونه آسیاب شده در مقایسه با نمونه آسیاب نشده، اثر موثر آسیابکاری و پیش فعال سازی بر تولید کامپوزیت را نشان می‌دهد. همچنین، مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه و ریز دانه، نشان می‌دهد که در یک زمان آسیاب برابر، محصول بیشتری در نمونه حاوی آلومینیم ریز دانه بوجود آمده است. آنالیز EDX از زمینه، فاز روشن و همچنین فازهای صفحه‌ای شکل (که در شکل ۴-ج مشخص شده‌اند) در شکل ۵ آورده شده است. با توجه به نتایج آنالیز، می‌توان نتیجه گرفت که ذرات  $ZrB_2$  در زمینه  $Al_2O_3$  تشکیل شده‌اند. لازم به ذکر است که بر اساس نتایج آنالیز EDX از نمونه‌های سنتز شده، ناخالصی آهن که می‌تواند ناشی از سایش گلوله‌ها باشد، دیده نمی‌شود.



شکل ۵- آنالیز EDX از فازهای مشاهده شده در شکل ۴-ج که با A، B و C مشخص شده‌اند.

#### ۴- بحث

در سیستم  $Al-ZrO_2-H_3BO_3$ ، آلومینیم بعنوان عامل احیا کننده عمل می‌نماید. بنابراین واکنش‌های کاهش اکسیدهای موجود در سیستم را می‌توان بصورت روابط زیر نشان داد:



بعبارت دیگر، مکانیزم سنتز احتراقی در این سیستم شامل دو مرحله است. در مرحله اول، اکسید زیرکونیم و اکسید بور احیاء می‌شوند و در مرحله دوم با تشکیل عناصر زیرکونیم و بور، شرایط برای تشکیل  $ZrB_2$  (که دارای گرمای تشکیل بیشتری نسبت به سایر ترکیبات است)، فراهم می‌گردد. منفی بودن مقادیر انرژی آزاد برای هر دو واکنش فوق، نشان می‌دهد شرایط ترمودینامیکی برای انجام خودبخودی واکنش‌ها فراهم است. همچنین مقدار پایین‌تر انرژی آزاد در واکنش ۲، وجود نیروی محرکه بیشتر در انجام واکنش احیاء اکسید بور را نسبت به احیاء اکسید زیرکونیم نشان می‌دهد.

در نمونه آسیاب نشده، مکانیزم سنتز مشابه مکانیزمی است که قبلاً توسط سایر محققان هم گزارش شده است [۱۳]. در شروع گرمایش، اسید بوریک تجزیه و تبدیل به اکسید بور می‌شود. در ادامه، آلومینوم ذوب شده و سطح مشترک آن با مواد واکنش دهنده افزایش می‌یابد. در مرحله بعد اکسید بور توسط آلومینیم احیا شده و بور و آلومینا تشکیل می‌شود (مطابق واکنش ۲). بطریق مشابه، از احیای اکسید زیرکونیم نیز زیرکونیم و آلومینا به وجود می‌آید. بور و زیرکونیم حاصل در دمای پیک گرمای

(۱۱۱۴ درجه سانتیگراد) واکنش داده و  $ZrB_2$  تشکیل می‌گردد. از آنجایی که  $ZrO_2$  ترکیب نسبتاً پایدار است، پیش‌بینی می‌شود که احیای آن و تشکیل  $ZrB_2$  در یک مرحله اتفاق می‌افتد. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه هم مکانیزم تشکیل کامپوزیت مشابه است با این تفاوت که آسیاکاری به مدت ۵ ساعت دمای شروع واکنش را از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد به ۹۷۲ درجه سانتیگراد کاهش داده است. در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریزدانه، دمای شروع واکنش به ۶۵۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته و شدت پیک گرمازا بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. فعال‌سازی مکانیکی با افزایش مکان‌های جوانه‌زنی، موجب کاهش اندازه کریستالیت‌ها و تجمع عیوب در ذرات پودر می‌گردد که نتیجه آن افزایش انرژی مواد واکنش دهنده است [۱۷]. وجود عیوب کریستالی، همچنین نفوذ عناصر حل شونده در زمینه را افزایش می‌دهد. از آنجایی که واکنش‌های ترمیت به سطح تماس ذرات وابسته هستند، انتظار می‌رود کاهش اندازه ذرات و در نتیجه افزایش سطح تماس ناشی از آلیاژسازی مکانیکی، منجر به کاهش دمای انجام واکنش گردد. بنابراین، رشد دانه‌ها کاهش یافته و اندازه کریستالیت‌های محصول نهایی با کاهش دمای واکنش، کاهش می‌یابد.

مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه و ریز دانه، نشان می‌دهد که در یک زمان آسیاب برابر، محصول بیشتری در نمونه حاوی آلومینیم ریز دانه بوجود آمده است. اثر اندازه ذره هنگامی که واکنش بین دو ماده با دمای ذوب متفاوت انجام می‌شود در دو حالت نفوذی و موئینگی بررسی می‌گردد [۷]. در حالت نفوذی، فرایند نفوذ بین واکنش‌دهنده‌ها کنترل کننده واکنش احتراق است در حالی که در حالت موئینگی، واکنش، توسط سرعت انتشار موئینگی فاز مذاب درون ذرات واکنش دهنده کنترل می‌شود. گزارش شده است که در هنگام استفاده از ذرات ریز، مکانیزم نفوذی غالب است [۷]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در نمونه حاوی آلومینیم درشت دانه، مکانیزم موئینگی غالب بوده و در این حالت علت انجام نشدن کامل واکنش، سرعت پایین موئینگی مذاب آلومینیم به درون ذرات  $ZrO_2$  و  $B_2O_3$  است. نکته‌ای که در اینجا باید به آن توجه شود این است که در نمونه حاوی آلومینیم درشت دانه آسیاکاری در زمان ۵ ساعت، قادر به کاهش موثر اندازه ذرات آلومینیم نبوده است و برای تکمیل واکنش و تشکیل محصولات، احتمالاً نیاز به زمان‌های بیشتر آسیاکاری می‌باشد.

نتایج مربوط به نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریز دانه نشان می‌دهد که سنتز قبل از ذوب آلومینیم (در حالت جامد) انجام شده است و در این حالت پیک ذوب آلومینیم حذف شده است. مشاهده چنین رفتاری در حین سنتز احتراقی را می‌توان به تشکیل ترکیبات میانی (نظیر  $AlB_{10}$ ،  $Al_8B_2O_5$  و  $AlB_2$  مطابق نتایج پراش پرتو X) در حین فعال‌سازی مرتبط دانست. بعنوان نمونه، طاهرزاده و همکارانش [۸] با بررسی مکانیزم سنتز کامپوزیت  $Al_2O_3-TiB_2$  نشان دادند قبل از ذوب آلومینیم، مقدار قابل توجهی از  $TiO_2$  با Al واکنش داده و ترکیب  $AlTi_3$  تشکیل می‌شود و سپس این دو محصول در دمای پیک گرمازای آخر با هم واکنش داده و  $TiB_2$  تشکیل می‌گردد. دریس و همکارانش [۱۳] نیز تشکیل ترکیبات میانی Al-B حین فعال‌سازی مکانیکی در سنتز کامپوزیت  $Al_2O_3-ZrB_2$  را گزارش کردند. در حقیقت، این محققان معتقدند بر خلاف دیدگاه ترمودینامیکی که در آن ابتدا اکسیدهای فلزی احیا شده و عناصر به وجود آمده مستقیماً واکنش می‌دهند، تشکیل ترکیبات میانی در حین آسیاب، واکنش را به سمت محصول هدایت می‌کنند. از دیدگاه سینتیکی نیز فرایند آسیاکاری سد فعال‌سازی واکنش‌ها را به طور مؤثری کاهش می‌دهد [۱۷]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل پیک شدید گرمازا در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد در نمونه آسیاب شده

حاوی آلومینیم ریز دانه، منجر به انجام قسمت عمده واکنش شده است. مزیت این تغییر مکانیزم این است که واکنش قبل از تشکیل فاز مذاب و در دماهای پایین صورت گرفته است. در واقع سیستم هم از لحاظ سینتیکی و هم از لحاظ ترمودینامیکی به انجام واکنش در دماهای پایین تر تمایل دارد.

## ۵- نتیجه گیری

در این تحقیق، اثر اندازه ذره آلومینیم و فعال سازی مکانیکی بر سنتز احتراقی کامپوزیت آلومینا-دی بوراید زیرکونیم با استفاده از ترکیب پودری اولیه آلومینیم، اکسید زیرکونیم و اسید بوریک بررسی گردید. نتایج بدست آمده نشان داد مکانیزم سنتز در نمونه آسیاب نشده و آسیاب شده حاوی آلومینیم درشت دانه یکسان است در حالیکه در نمونه آسیاب شده حاوی آلومینیم ریز دانه، مکانیزم سنتز متفاوت بوده و سنتز قبل از ذوب آلومینیم (در حالت جامد) انجام می شود. نتایج آنالیز گرماسنجی افتراقی روبشی هم نشان داد که فعال سازی مکانیکی دمای سنتز را از ۱۱۱۴ درجه سانتیگراد به ۹۷۲ درجه سانتیگراد در نمونه حاوی آلومینیم درشت دانه و به ۶۵۰ درجه سانتیگراد در نمونه حاوی آلومینیم ریزدانه کاهش می دهد.

## مراجع

- [۱] م. کلانتر، سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا، انتشارات دانشگاه یزد، نوبت اول، ۱۳۸۷.
- [2] K. Upadhyaya, J. M. Yang, W. P. Hoffman, Am. Ceram. Soc. Bull, 76, 1997, 51-56.
- [3] S. K. Mishra, S. K. Das, V. Sherbacov, Compos. Sci. Technol, 67, 2007, 2447-2453.
- [4] S. Postrch, J. Potschke, J. Eur. Ceram, 20, 2000, 1459-1468.
- [5] L. Takacs, Prog. Mater. Sci, 47, 2002, 355-414.
- [6] S. T. Aruna, A. S. Mukasyan, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci, 12, 2008, 44-50.
- [7] P. Mossino, Ceram. Int, 30, 2004, 311-332.
- [8] R. Taherzadeh Mousavian, S. Sharafi, M.H. Shariat, Int. J. Refract. Metals Hard Mater, 29, 2011, 281-288.
- [9] R. Ebrahimi-Kahrizangi, O. Torabi, J. Alloys Compd, 514, 2012, 54-59.
- [10] Nozari A., Ataie A, Heshmati-Manesh S. "Synthesis and characterization of nanostructured TiB<sub>2</sub> Processed by milling assisted SHS route", Material characterization 73 (2012) 96-103.
- [11] N. Setoudeh, N. J. Welham, J. Alloys Compd, 420, 2006, 225-228.
- [12] Y. F. Yang, H. Y. Wang, R. Y. Zhao, Y. H. Liang, L. Zhan, Q. C. Jiang, J. Alloys Compd, 460, 2008, 276-282.
- [13] M. Jalaly, M. Sh. Bafghi, M. Tamizifar, F. J. Gotor, J. Mater Sci, 48, 2013, 7557-7567.

- [14] L. Deris, S. Sharafi, G. H. Akbari, J. Therm. Anal. Calorim, 115, 2014, 401-407.
- [15] I. J. Melendez, A. Dominguez-Rodriguez, F. Monteverde, C. Melandri, G. Portub, J. Eur. Ceram, 22, 2002, 2543-2549.
- [16] A. K. Khanra, Mater. Res. Bull, 42, 2007, 2224-2229.
- [17] S. K. Mishra, S. K. Das, P. Ramachanndararao, D.YU. Belov, S. Mamyran, Metall Mater Trans A, 34, 2003, 1979-1986.
- [18] الف. عطایی، س. شیبانی، غ. خیاطی، س. اسدی کوهنجان، آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانومواد، انتشارات جهاد دانشگاهی، ۱۳۸۵.

## بررسی خواص مکانیکی و سایشی نانو کامپوزیت HA/UHMWPE به عنوان جایگزین استخوان با روش نانوفوذ و نانوخراش

سیدعلی میر صالحی<sup>۱</sup>، علیرضا خاوندی<sup>۱</sup>، شمس‌الدین میردامادی<sup>۱</sup>، محمدرضا نعیمی جمال<sup>۲</sup>، سعید روشن فر<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

Khavandi@iust.ac.ir

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

**کلید واژه:** نانو کامپوزیت، نانو نفوذ، نانو خراش، Nano-HA، UHMWPE، خواص مکانیکی، خواص سایشی.

### ۱- مقدمه

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

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

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

<sup>۱</sup> Bonfield

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

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

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

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

<sup>1</sup> Bioactivity

<sup>2</sup> Osteoconductivity

<sup>3</sup> Hoang

<sup>4</sup> Osteocalcin



در این پژوهش ابتدا نانوکامپوزیت HA/UHMWPE به کمک روش اختلاط در فاز مذاب با کمک روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی و با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی با مقادیر مختلف ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ wt.% از Nano-HA که به روش سل-ژل با سرعت گرم کردن ۱۰ °C/min و زمان نگهداری ۵ ساعت در دمای ۶۰۰ °C سنتز شده بود [۱۲]، در دمای ۱۸۰ °C ساخته شد. خواص مکانیکی و سایشی نمونه‌ها با استفاده از روش نانو نفوذ اندازه‌گیری شد و با خواص مکانیکی استخوان مقایسه شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از پلیمر UHMWPE ساخت شرکت سیگما آلد ریچ امریکا با جرم مولکولی متوسط ۳۰۰۰۰۰۰-۶۰۰۰۰۰۰ g/mol و چگالی ۰/۹۴ g/mol در دمای ۲۵°C و نانو ذرات هیدروکسی‌آپاتیت (شکل ۱) با چگالی ۳/۲ g/cm<sup>3</sup> که از پیش ماده‌های P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O با روش سل-ژل سنتز شد [۱۲] و روغن پارافین با درجه‌ی پزشکی ساخت شرکت Merck آلمان با کد تجاری ۱۰۷۱۷۴، چگالی ۰/۸۶ g/cm<sup>3</sup> در دمای ۲۰°C و گرانیروی ۳۰-۴۰ MPa.s استفاده شد.

### ۲-۲- ساخت کامپوزیت

در این پژوهش برای ساخت کامپوزیت از دستگاه مخلوط‌کن داخلی مدل پلاستیک اوردر ساخت شرکت برابندر آلمان استفاده شد. قبل از مخلوط کردن پلیمر و پودر Nano-HA با دستگاه مخلوط‌کن داخلی، روغن پارافین و پلیمر با نسبت ۱:۳ [۱۳] به صورت دستی در دمای ۱۰۰°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 ۱۸۰°C و سرعت ۱۲۰ دور بر دقیقه ریخته شد. پس از ذوب کامل پلیمر، سرعت دستگاه به ۸۰ دور بر دقیقه تقلیل داده شد و پودر Nano-HA (شکل ۱) به مذاب پلیمر اضافه شد و این دو جزء به مدت ۱۰ دقیقه با هم مخلوط شدند و مخلوط در هوا سرد شد. پس از ساخت کامپوزیت‌ها به منظور تهیه‌ی نمونه‌هایی با توزیع مناسب ذرات فاز دوم در زمینه پلیمری و ساخت موادی با ترکیب همگن، کامپوزیت‌های ساخته شده توسط دستگاه بال میل نیمه صنعتی مدل Retsch ZM200، پودر شدند. در جدول ۱ ترکیب وزنی نمونه‌ها مشخص شده است.

جدول ۱- ترکیب وزنی نمونه‌ها

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

## ۲-۳- خارج کردن پارافین

- بعد از ساخت کامپوزیت‌ها، روغن پارافین اضافه شده به‌طور کامل از آن‌ها به صورتی که در زیر توضیح داده می‌شود، خارج شد:
- ۱- پرس گرم: ابتدا کامپوزیت‌ها توسط دستگاه پرس گرم تحت پرس با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار  $3/8\text{MPa}$  به مدت ۱ ساعت قرار گرفتند. به دلیل کمتر بودن چگالی پارافین ( $0/86\text{ g/cm}^3$  در دمای  $20^{\circ}\text{C}$ ) از پلیمر ( $0/94\text{ g/mL}$  در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ) و HA ( $3/2\text{ g/cm}^3$ )، پارافین بر روی سطح جمع شد و مقدار زیادی از پارافین اضافه شده، به این روش خارج شد.
  - ۲- شست و شو با استون: در مرحله بعد کامپوزیت‌ها توسط دستگاه بال میل Retsch ZM200 پودر شد و برای حذف پارافین هر ترکیب کامپوزیت پودر شده ۳ مرتبه با استون خالص ساخت شرکت مرک آلمان، به این صورت که مخلوط استون و کامپوزیت پودر شده در بشر ریخته شد و توسط همزن مکانیکی با سرعت  $500$  دور بر دقیقه به مدت ۹۰ دقیقه و با دمای  $35-50^{\circ}\text{C}$  (دمای جوش استون  $60^{\circ}\text{C}$ ) هم‌زده و شست و شو شد. این کار برای هر ترکیب ۳ بار تکرار شد.
  - ۳- خشک کردن و حذف استون: به منظور حذف استون پودرهای شست و شو شده درون خشک‌کن با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند [۴، ۱۴-۱۸].
  - ۴- شست و شو نمونه‌های نانوفوذ با استون: بعد از ساخت نمونه‌های نانوفوذ، به منظور حذف پارافین احتمالی موجود بر روی سطح نمونه‌ها، آن‌ها را توسط استون با استفاده از دستگاه التراسونیک با دمای  $40^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه شسته و برای حذف استون، نمونه‌ها به مدت یک ساعت در خشک‌کن با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند.

## ۲-۴- ساخت نمونه نانوفوذ و نانوخرایش

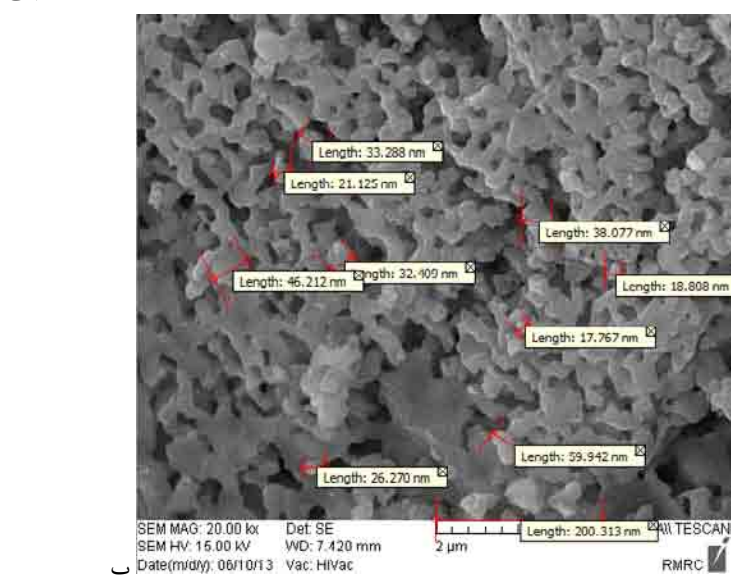
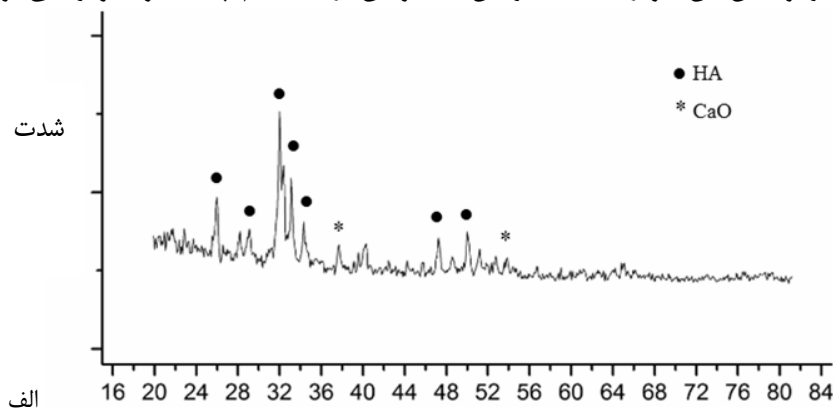
نمونه‌های آزمون نانو نفوذ و نانو خراش با استفاده از پرس گرم ساخته شدند. بدین منظور ابتدا کامپوزیت پودر شده درون قالب به شکل قرص با ضخامت  $3\text{mm}$  و قطر  $10\text{mm}$  ریخته شد و تحت پرس گرم با فشار  $3/8\text{MPa}$  و دمای  $200^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت. بدین منظور ابتدا کامپوزیت‌های پودر شده درون قالب ریخته شدند و تحت فشار کم قرار گرفتند تا مواد ضمن نرم شدن تمامی حفره‌های احتمالی را پر کنند و به خوبی در قالب پخش شوند. سپس نیرو را افزایش و تحت شرایط اشاره شده به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند. سپس مواد تحت فشار تا دمای اتاق سرد شده تا کیفیت کامپوزیت ساخته شده حفظ شود. پس از آن، قالب از زیر پرس و نمونه از داخل آن خارج شد.

عملیات سمباده‌زنی به ترتیب با مش‌های  $240$ ،  $400$ ،  $800$ ،  $1000$  و  $1500$  و سپس عملیات پولیش بر روی نمونه‌ها، برای ایجاد یک سطح کاملاً صاف برای انجام آزمون‌های بالا، انجام شد.

## ۲-۵- سنتز نانوذرات HA با روش سل-ژل

جهت تهیه‌ی پودر هیدروکسی‌آپاتیت، ابتدا  $\text{P}_2\text{O}_5$  در اتانول حل شد. در ظرف جداگانه‌ای انحلال کلسیم نیترات چهار آبه در اتانول انجام شد. سپس هر کدام از محلول‌ها با سرعت  $300$  دور بر دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی، هم‌زده شدند. در ادامه محلول حاوی فسفر به صورت قطره قطره به محلول حاوی کلسیم ( $\text{Ca/P}=1.67$ ) اضافه شد و پس از اضافه شدن کامل محلول حاوی کلسیم به محلول حاوی فسفر، محلول بدست آمده به مدت یک ساعت با سرعت  $300$  دور بر دقیقه

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



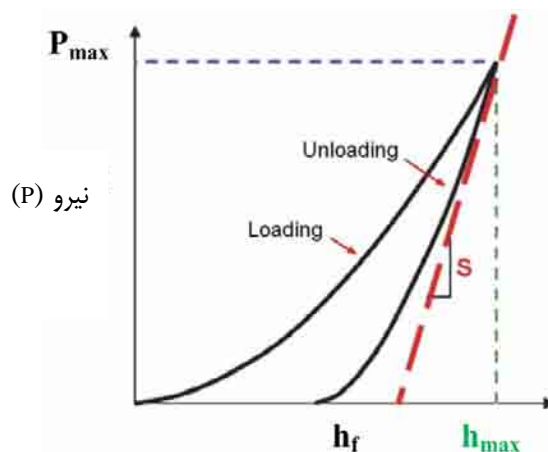
شکل ۱- الف) طیف XRD، ب) تصویر SEM نانوذرات HA سنتز شده به روش سل - ژل با سرعت گرم کردن ۱۰°C/min و زمان نگهداری ۵ ساعت در دمای ۶۰۰°C

### ۳- بررسی خواص مکانیکی و سایشی

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

#### ۳-۱- آزمون نانو نفوذ

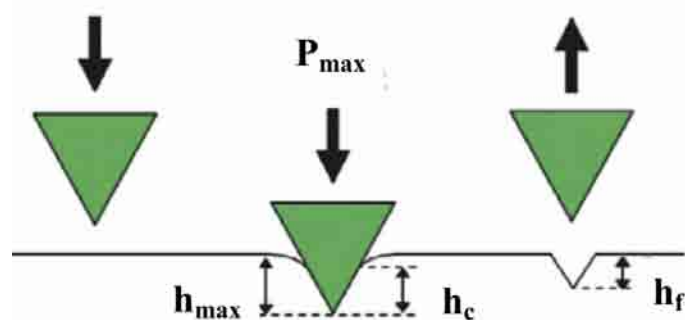
برای بررسی سختی و ضریب کشسان نمونه‌ها از آزمون نانو نفوذ بر اساس استاندارد ISO14577 استفاده شد. توسط آزمون نانو نفوذ علاوه بر سختی و ضریب کشسان نمونه می‌توان اطلاعات مکانیکی دیگری مثل خواص ویسکوکشسان ماده (برای نمونه‌های پلیمری) را نیز به دست آورد. در حین انجام آزمون رایانه‌ی متصل به دستگاه، نیروی عمودی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



جابجایی (h)

شکل ۲- خروجی داده‌های آزمون نانوفوذ

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



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

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

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

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (1)$$

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

که در روابط بالا  $S$  شیب منحنی در هنگام باربرداری منحنی نیرو-تغییر مکان،  $\beta$  ثابت هندسی فروبرنده،  $v$  ضریب پواسان،  $E$  ضریب کشسان نمونه،  $i$  اندیس مربوط به مشخصات فروبرنده و  $A_c$  مساحت سطح تماس فروبرنده با نمونه در بار حداکثر است. در مورد فروبرنده برکوویچ<sup>۲</sup> ثابت هندسی برابر با  $۱/۰۳۴$ ، ضریب پواسان و ضریب کشسان آن به ترتیب  $۰/۰۷$  و  $۱۱۴۱$  GPa است. در نتیجه ضریب کشسان کاهش یافته نمونه از رابطه (۳) به دست خواهد آمد:

$$E_{red} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \times \frac{s}{\sqrt{A_c}} \quad (3)$$

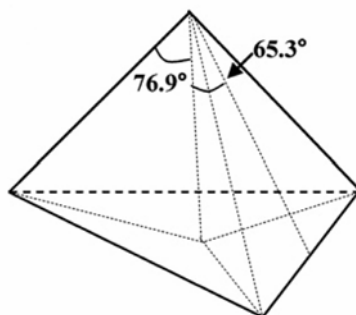
با توجه به ارتباط بین ضریب کشسان با ضریب کشسان کاهش یافته و با مشخص بودن مقادیر  $E_i$  و  $v_i$  برای فروبرنده به کار رفته، خواهیم داشت:

$$\frac{1}{E_{red}} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i} \quad (4)$$

سختی از رابطه (۵) محاسبه شد:

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (5)$$

این آزمون با استفاده از دستگاه سیستم تریبواسکوپ<sup>۳</sup> (Hyston Inc.) با فروبرنده برکوویچ (شکل ۴) با حداکثر نیروی اعمالی  $۲۰۰ \mu N$  انجام شد.



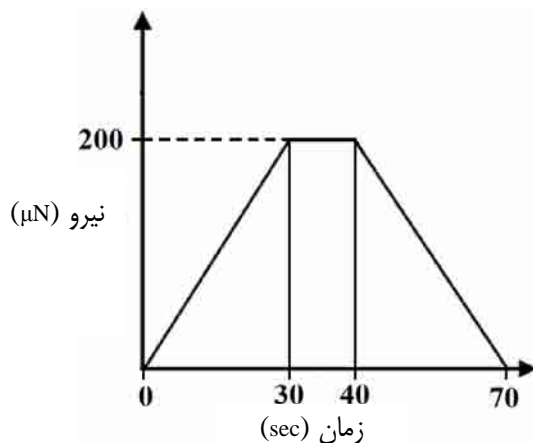
شکل ۴- هرم الماسه‌ی نصب شده روی دستگاه نانو نفوذ از نوع برکوویچ

<sup>1</sup> Triboview

<sup>2</sup> Berkovich

<sup>3</sup> System Triboscope

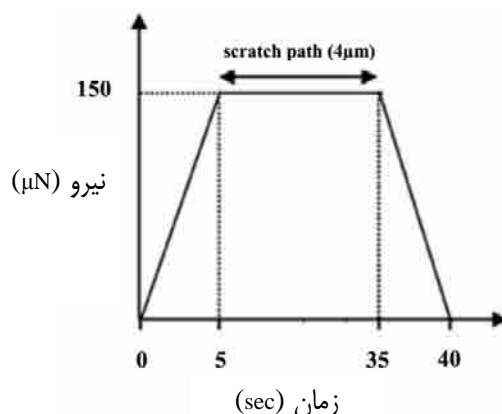
مدت زمان بارگذاری و باربرداری هر کدام ۳۰ ثانیه همراه با زمان نگهداری به مدت ۱۰ ثانیه در نیروی حداکثر ( $200 \mu\text{N}$ ) بود که در شکل (۵) نشان داده شده است. با میانگین‌گیری از ۵ نقطه به صورت تصادفی به بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها (ضریب کشسان و سختی) پرداخته شد.



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

### ۲-۳- آزمون نانو خراش

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



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

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

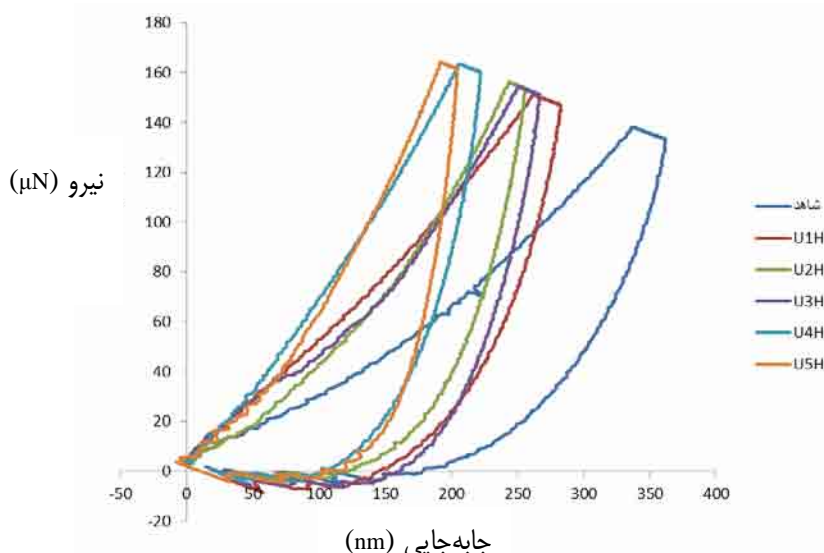
ضریب اصطکاک لحظه‌ای که به ضریب اصطکاک میکرونی معروف است، را با استفاده از رابطه ۶ محاسبه می‌کند. همچنین جابجایی افقی و عمودی هرم الماسه به صورت لحظه‌ای ثبت می‌شود. سرعت حرکت هرم الماسه حین ایجاد خراش ۰/۱۳ میکرومتر بر ثانیه است. برای انجام این آزمون از نمونه‌های آزمون نانوسختی استفاده شد.

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

#### ۴- نتایج و بحث

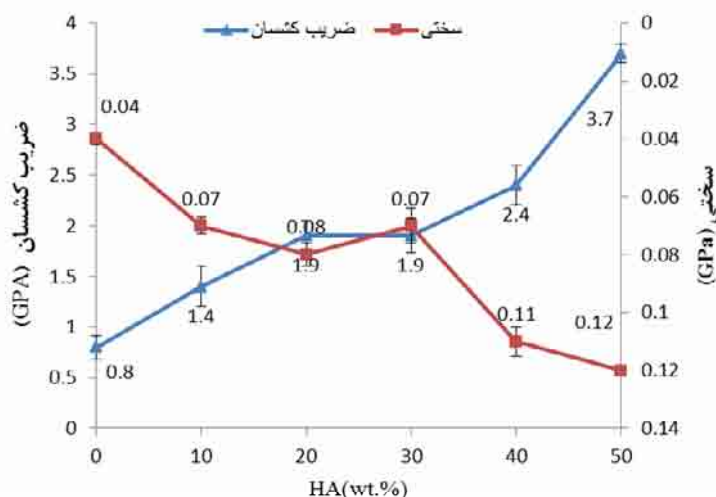
##### ۴-۱- آزمون نانوفوذ و بررسی خواص مکانیکی

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



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

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



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

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

با بررسی سختی های به دست آمده از آزمون نانو نفوذ از نمونه ها مشخص شد که همانند ضریب کشسان، سختی نیز با افزایش درصد نانو ذرات HA به زمینه پلیمری افزایش یافته است به طوری که با افزودن ۵۰ wt.% HA به زمینه پلیمری سختی به میزان ۲۰۰٪ (۳ برابر) نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت به طوری که سختی از ۰/۰۴ GPa (نمونه شاهد) به ۰/۱۲ GPa (نمونه U5H) رسید. همانطور که در شکل ۸ دیده می شود، نتایج نشان دهنده ی آن است که خواص مکانیکی نمونه ها تحت تاثیر مقدار جزء تقویت کننده ی سرامیکی است. با افزایش مقدار جزء سرامیکی ضریب کشسان و سختی نمونه ها افزایش یافته است.

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

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



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

#### ۴-۲- آزمون نانوخراش

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

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

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

همانطور که در جدول (۲) دیده می‌شود با افزایش مقدار فاز تقویت‌کننده ضریب اصطکاک سطحی کاهش می‌یابد. که این امر به دلیل افزایش فاز تقویت‌کننده و ایجاد یک پیوند مناسب بین فاز تقویت‌کننده و فاز زمینه است. همانطور که در جدول (۲) دیده می‌شود ضریب اصطکاک نمونه‌ی U5H نسبت به نمونه‌ی شاهد  $63/57\%$  (۱/۶۳ برابر) کاهش یافت که این امر نشان‌دهنده تأثیر مثبت جزء تقویت‌کننده بر روی خواص سایشی نمونه‌ها است که با افزایش آن ضریب اصطکاک کاهش یافته است. به‌طور کلی با افزایش جزء تقویت‌کننده در زمینه کامپوزیت، مساحت سطحی و انرژی سطحی افزایش خواهد یافت و در نتیجه پیوندهای بیشتری بین جزء تقویت‌کننده و زمینه در کامپوزیت ایجاد خواهد شد. با افزایش پیوند بیشتر بین اجزاء، انتقال بار و تنش بیشتر و بهتر انجام می‌شود و در نتیجه باعث بهبود خواص مکانیکی و سایشی خواهد شد [۲۱].

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

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

تقویت‌کننده در تمامی این تحقیقات از خانواده کلسیم فسفات است و مقدار فاز تقویت‌کننده ۵۰ wt.% (۲۰ vol.%) است. همانطور که در جدول (۳) دیده می‌شود ضریب کشسان به‌دست آمده در این پروژه برای نمونه‌ی U5H نزدیک به ضریب کشسان نمونه‌ها با ترکیب مشابه ساخته شده توسط [۲۴] Reis و [۲۵] Roeder و بیشتر از [۲۶, ۲۰] Wang، [۲۷] Juhasz و [۲۸] Filipenkova و همچنین کمتر از [۲۴] Reis، [۲۹] AbuBakar، [۳۰] Cheang و [۳۱] Fang است. همچنین Norman و همکاران [۳۲] سختی و ضریب کشسان قسمت غشائی استخوان تراپکولار را با روش نانوفوذ و نانوخراش محاسبه کردند و به این نتیجه رسیدند که سختی آن در محدوده‌ی  $0.48 \pm 0.07$  GPa -  $0.32 \pm 0.06$  و ضریب کشسان در محدوده‌ی  $13.75 \pm 1.67$  -  $8.02 \pm 1.31$  است. با مقایسه‌ی اعداد به‌دست آمده از مطالعه‌ی انجام شده توسط Norman و همکاران [۳۲] با اعداد به‌دست آمده در این تحقیق مشخص می‌شود که سختی و ضریب کشسان نمونه‌ی U5H کمتر از سختی و ضریب کشسان قسمت غشائی استخوان تراپکولار است.

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

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

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

مواد	مراجع	روش تولید	ضریب کشسان (GPa)
HA/UHMWPE (۵۰٪ وزنی) تحقیق حاضر	-	مخلوط‌کن داخلی، قالب‌گیری فشاری	ضریب کشسان = $3.7 \pm 0.09$ سختی = $0.12 \pm 0.01$
HA/HDPE (۲۰٪ حجمی)	[۲۶, ۲۰]	اکسترود دو مارپیچه، قالب‌گیری فشاری	$1.55 \pm 0.02$
HA/HDPE (۵۰٪ وزنی)	[۲۴]	اکسترود دو مارپیچه، قالب‌گیری تزریقی	۴
HA/HDPE (۵۰٪ وزنی)	[۲۴]	اکسترود دو مارپیچه، SCORIM	۷/۵
HA/HDPE (۲۰٪ حجمی)	[۲۵]	اختلاط التراسونیک، قالب‌گیری فشاری	$3 \pm 0.1$
HA/PEEK (۲۰٪ حجمی)	[۲۹]	اختلاط برشی، قالب‌گیری تزریقی	۷
HA/PMMA (۲۰٪ حجمی)	[۳۰]	اختلاط برشی، قالب‌گیری تزریقی	۶/۲۳
HA/UHMWPE (۲۰٪ حجمی)	[۳۱]	اکسترود دو مارپیچه، قالب‌گیری فشاری	$6.8 \pm 0.5$
NHAp/UHMWPE (۵۰٪ وزنی)	[۲۸]	اختلاط مکانیکی، قالب‌گیری فشاری	$0.385 \pm 123$
استخوان غشائی	[۳۶-۳۳]	-	۷-۳۰
استخوان اسفنجی	[۳۶-۳۳]	-	۱۰-۱۵۷۰MPa

## ۵- نتیجه گیری

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

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

## ۶- سپاسگزاری

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

## مراجع

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

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

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

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

## بررسی پارامترهای موثر در ساخت کربن فعال به روش فعال سازی شیمیایی با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی

احد سعیدی، علیرضا میرحبیبی، فرهاد گلستانی فرد

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

ar\_mirhabibi@iust.ac.ir

**چکیده:** در این تحقیق با استفاده از ضایعات کشاورزی همچون پوست گردو سعی شد کربن فعالی با بیشترین سطح ویژه تهیه شود. روش استفاده شده در ساخت کربن فعال، فعال سازی شیمیایی انتخاب شد. برای بررسی پارامترهای موثر در روش فعال سازی شیمیایی از طراحی آزمایش استفاده شد. پارامترهایی که مورد بررسی قرار گرفتند نسبت اشباع سازی، دما و زمان کربنیزه کردن بود.

بررسی آزمایش ها به روش تاگوچی نشان داد که بهترین نمونه از نظر سطح ویژه و حجم تخلخل ها نمونه با نسبت اشباع سازی ۳، دمای کربنیزه کردن ۵۰۰ درجه سلسیوس و زمان ۲ ساعت است. مشخص شد که افزایش دما باعث کاهش سطح ویژه می شود. افزایش زمان و نسبت اشباع سازی موجب می شود که سطح ویژه و حجم تخلخل های کربن فعال افزایش یابد. فاکتور سهم نشان داد که تاثیر دما بیشتر از دو پارامتر دیگر است.

**کلید واژه:** کربن فعال، فعال سازی شیمیایی، طراحی آزمایش به روش تاگوچی، ضایعات کشاورزی

### ۱- مقدمه

کربن فعال به محدوده وسیعی از مواد بی شکل با پایه کربنی گفته می شود که همگی دارای تخلخل بالا و سطح آزاد بین ذره های زیاد هستند. کربن فعال را می توان به وسیله کربنیزه کردن و تجزیه حرارتی مواد دارای ماهیت کربنی بدست آورد، که می تواند به صورت گرانوله یا پودری باشد. از کاربردهای آن می توان به استفاده از آن در جاذب ها، پایه کاتالیست ها، جذب آلاینده ها، فرایندهای جذب الکترودی و ابرخازن ها اشاره کرد [۱-۴].

دو مورد از کاربردهای مهم کربن فعال در فرایندهای جذب الکترودی<sup>۱</sup> و ذخیره سازی انرژی است. کربن فعال در این فرایندها به عنوان ماده الکتروود مورد استفاده قرار می گیرد. در فرایند جذب الکترودی از دو الکتروود موازی هم استفاده می شود. الکتروودها توسط اتصال ولتاژ بردار می شوند. کاربردهای این فرایند بسیار گسترده است و از جمله آن ها می توان به حذف یون های مزاحم از محلول ها و شیرین سازی آب اشاره کرد [۵]. وجود تخلخل های مزو در این کاربردها باعث می گردد تا دسترسی الکتروولیت موجود در سیستم به سطح ویژه بالا به راحتی امکان پذیر و در نتیجه عملکرد الکتروود بهتر شود. از این رو بسیار تلاش می گردد تا کربن فعالی با توزیع تخلخل های مزو ساخته شود.

<sup>1</sup> Electrosorption

به طور کلی هر ماده‌ای که دارای مقداری منبع کربنی در خود باشد می‌تواند به عنوان ماده اولیه یا خام در ساخت کربن فعال مورد استفاده قرار گیرد. از نظر اقتصادی، ترجیحاً موادی با کربن بالا و مواد آلی کم برای تولید کربن فعال شده انتخاب می‌شود، ماده تشکیل شده جامد حاصل از عملیات پیرولیز باید دانسیته بالا و همچنین دارای گازهای فرار کافی باشند، آزادسازی گازهای فرار در مرحله پیرولیز باعث ایجاد منافذ در کربن می‌شود. دانسیته بالا باعث می‌شود کربن از استحکام و ساختار محکمی برخوردار گردد [۳ و ۴]. ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی یک کربن فعال وابسته به توزیع سایز تخلخل‌ها، سطح ویژه و عواملی از این قبیل است. عوامل ذکر شده در بالا نیز بسته به مواد اولیه مصرفی و روش ساخت کربن فعال می‌تواند تغییر کند [۵ و ۶]. عواملی که در فرایند فعال‌سازی شیمیایی موثر هستند عبارتند از دما، زمان کربنیزه کردن و نسبت اشباع‌سازی. در منابع مطالعاتی مختلف اشاره‌ای به تاثیر همزمان این عوامل نشده است. هدف از انجام این پژوهش بررسی عوامل موثر در ساخت کربن فعال از منابع ضایعاتی همچون ضایعات کشاورزی است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

پوست گردو استفاده شده در این پژوهش از مناطق طارم (استان زنجان) تهیه شد. ابتدا پوست گردوها خرد شده و سپس شست و شو شدند و برای کمتر شدن درصد خاکستر تحت عملیات لیچینگ (با محلول ۱NaOH مولار تهیه شده از شرکت مرک) انجام گرفت. ترکیب مواد آلی و غیر آلی مواد اولیه و لیچ شده مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا درصد خاکستر (ASTM D1102-84)، درصد مواد فرار (ASTM E897-82)، درصد رطوبت (ASTM D4442) و درصد کربن پوست گردو اندازه‌گیری شد.

### ۲-۲- آنالیز مواد اولیه

آنالیز حرارتی TG نمونه‌ها برای بررسی مواد خروجی از نمونه‌های لیچ شده و بررسی تحولات حرارتی، با استفاده از دستگاه Netzch STA-409C انجام شد. در این مرحله ابتدا فقط بر روی مواد خروجی از نمونه اولیه آنالیز مورد نظر صورت گرفت.

### ۲-۳- طراحی آزمایش

در این مرحله مواد اولیه آماده شده در مرحله قبل در ابتدا به وسیله عامل فعال‌ساز اشباع شده به نسبت وزنی عامل فعال‌ساز به پوست گردو، نسبت اشباع‌سازی گفته می‌شود. بعد از اشباع‌سازی مواد در داخل کوره لوله‌ای از جنس کوارتز قرار داده شد. دمای کوره تا دمای ماکزیمم با آهنگ  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  افزایش یافته و با توجه به زمان کربنیزه کردن در دمای ماکزیمم نگهداری شد. نمونه‌های بدست آمده بوسیله دستگاه Belsorb Mini2 مورد آنالیز جذب و واجذب قرار گرفت. در نهایت مورفولوژی نمونه بهینه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری مورد آنالیز قرار گرفت.

در اینجا تأثیر پارامترهای نسبت اشباع‌سازی، دما و زمان کربنیزه کردن در فعال‌سازی شیمیایی و تأثیر آن‌ها بر روی سطح ویژه و توزیع سایز تخلخل به وسیله آنالیز جذب و واجذب نیتروژن بررسی شد. در این مرحله آزمایش‌ها براساس روش طراحی آزمایش تاگوچی طراحی شدند. برای این کار از نرم افزار MINITAB استفاده شد. تعداد و حالات آزمایش‌ها برای سه فاکتور



سه سطحی مطابق با آرایه L9 می‌باشد. جدول ۱ آزمایش‌های طراحی شده بر اساس نرم افزار را نشان می‌دهد که در آن تغییرات نسبت‌های اشباع سازی، دما و زمان‌های کربنیزه کردن آورده شده است. محدوده هر یک از پارامترها با استفاده از منابع مطالعاتی انتخاب شد.

جدول ۱- آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی با استفاده از نرم افزار MINITAB

کد نمونه	نسبت اشباع سازی	ماکزیمم دمای کربنیزه کردن (°C)	زمان کربنیزه کردن
A	۱	۵۰۰	۱
B	۲	۵۰۰	۱/۵
C	۳	۵۰۰	۲
D	۱	۶۰۰	۱/۵
E	۲	۶۰۰	۲
F	۳	۶۰۰	۱
G	۱	۷۰۰	۲
H	۲	۷۰۰	۱
I	۳	۷۰۰	۱/۵

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی مواد اولیه و اثر لیچ کردن

جدول ۲ درصد اجزای اصلی موجود در پوست گردو را نشان می‌دهد. ضایعات کشاورزی همچون پوست گردو دارای چهار جزء اصلی (رطوبت، مواد فرار، خاکستر و کربن) هستند. ترکیبات تشکیل دهنده مواد لیگنوسلولزی<sup>۱</sup> همچون پوست گردو تعیین کننده درصد اجزای تشکیل دهنده آن است. پوست گردو متشکل از دو جزء اصلی مواد کربوهیدراته و لیگنین<sup>۲</sup> است که هر دو جزء از انواع مواد آلی محسوب می‌شوند.

جدول ۲- اجزای پوست گردو اولیه

درصد (%)	جزء
۳/۴۶	درصد رطوبت
۵۸/۷۰	درصد مواد فرار
۵/۶۳	درصد خاکستر
۳۲/۲۱	درصد کربن

<sup>۱</sup> Lignocellulose

<sup>۲</sup> Lignin

مواد کربوهیدراته خود به دو دسته سلولزی<sup>۱</sup> و هموسلولزی<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. لیگنین‌ها ساختارهای سه بعدی درهم تنیده می‌باشند. لیگنین جزء اصلی دیواره گیاهان را تشکیل می‌دهد. لیگنین‌ها دارای ساختار شیمیایی پیچیده‌ای هستند که متشکل از دو جزء فنولیک (حلقوی) و الکی (آلیفاتیک) است. گروه‌های آلی موجود در مواد لیگنوسلولز که جزء اصلی آن را تشکیل می‌دهند در اثر حرارت تجزیه شده و به صورت عامل فرار از سیستم خارج می‌شوند. درصد سلولز، همی سلولز و لیگنین موجود در انواع پوست گردو به ترتیب برابر است با ۲۵-۳۰، ۳۰-۲۵ و ۴۰-۳۰ [۴]. همانطور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود در پوست گردو نیز مواد فرار جزء غالب آن محسوب می‌شود.

در مواد لیگنوسلولزی همچون پوست گردو ماده باقی مانده در اثر حرارت دادن اجزاء و خروج کامل اجزای آلی فرار خاکستر گفته می‌شود. خاکستر ناشی از وجود مواد غیرآلی همچون سیلیس، کلسیم و منیزیم است که در مواد لیگنوسلولزی موجود می‌باشند. با توجه به نتایج بدست آمده می‌توان مشاهده کرد که درصد خاکستر موجود در این مواد در مقایسه با دیگر ضایعات کشاورزی بسیار کمتر می‌باشد که یکی از مزایای این مواد به حساب می‌آید. در نهایت حضور خاکستر در سیستم باعث ایجاد ناخالصی در کربن فعال نهایی خواهد شد [۵].

بعد از عملیات لیج کردن درصد اجزاء سازنده مواد اولیه دوباره مورد آنالیز قرار گرفت که جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۳- درصد اجزای مواد اولیه بعد از لیج کردن با NaOH ۱ مولار

درصد (%)	جزء
۳/۸۴	درصد رطوبت
۵۷/۰۶	درصد مواد فرار
۴/۲۳	درصد خاکستر
۳۴/۳۳	درصد کربن

مشاهده می‌شود که با عملیات لیجینگ مقدار درصد خاکستر موجود در مواد اولیه کاهش می‌یابد [۵ و ۷]. واکنش NaOH با اجزای غیر آلی موجود در سیستم باعث می‌شود که این اجزاء در آب حل شده و در اثر فیلتر کردن از سیستم خارج شود. به عنوان مثال Si موجود در پوست گردو طبق واکنش زیر با NaOH واکنش می‌دهد.



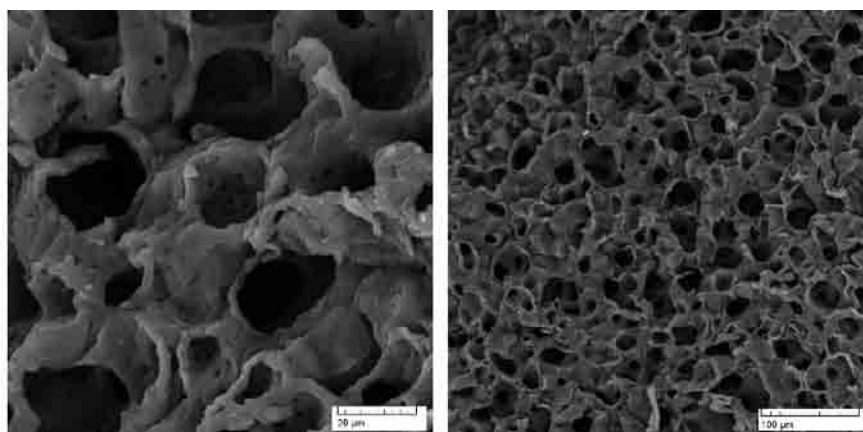
در آب محلول بوده و در اثر فیلتر کردن، می‌تواند از سیستم خارج شود. اجزای همی سلولز مواد لیگنوسلولزی به دلیل وزن مولکولی کوچکتر و ساختار شاخه شاخه آن، نسبت به سلولز، به راحتی هیدرولیز شده و در محلول آبی NaOH حل می‌شود. کمتر شدن درصد خاکستر نیز موجب می‌شود که درصد ناخالصی موجود در سیستم کاهش یابد. همچنین باید به این نکته توجه داشت که حضور خاکستر در سیستم یکی از موانع ایجاد تخلخل در سیستم می‌باشد با این کار حجم تخلخل‌های ایجاد شده در

<sup>1</sup> Cellulose

<sup>2</sup> Hemicellulose

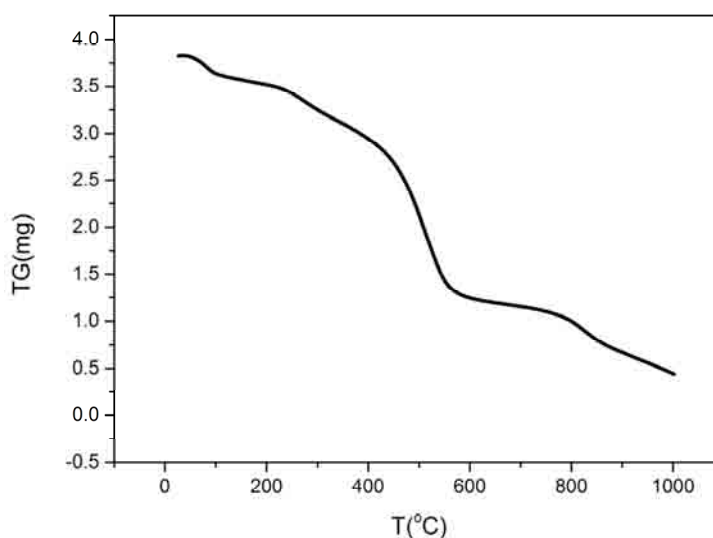
سیستم افزایش خواهد یافت.

همانطور که در شکل ۱ دیده می‌شود با عملیات لیچ کردن بافت‌های پوست گردو در اثر خورده شدن اجزای تشکیل دهنده پوست گردو از جمله لیگنین بازتر می‌شود [۸]. این امر موجب می‌شود که در مراحل بعدی نفوذ عامل فعال‌ساز به داخل بافت پوست گردو بیشتر شود، تماس بیشتری با بافت داخلی پوست گردو داشته باشد و در نتیجه ساختاری متخلخل با حجم تخلخل و سطح ویژه بیشتری داشته باشیم [۵، ۹]. همچنین به این نکته باید توجه داشت که این امر موجب می‌شود که ساختار مواد آلی موجود در سیستم نرم‌تر شده و قابلیت واکنش‌پذیری بیشتری با عامل فعال‌ساز را داشته باشند [۸] و در نتیجه آن مرحله کربنیزه کردن به صورت کامل انجام شود [۵، ۹].



شکل ۱- تصویر ریز ساختار پوست گردو بعد از عملیات لیچ کردن الف) بزرگنمایی  $500 \times$  (ب)  $2000 \times$

با توجه به نمودار شکل ۲ رفتار حرارتی مواد اولیه را به سه مرحله اصلی تقسیم کرد. مرحله اول دهیدراتاسیون است که از دمای اتاق تا  $280^\circ\text{C}$  را شامل می‌شود؛ مرحله دوم تغییر وزنی شدید که از  $300^\circ\text{C}$  تا  $580^\circ\text{C}$  ادامه دارد و مرحله سوم که کاهش وزن آهسته می‌باشد که محدوده آن از  $600^\circ\text{C}$  تا  $800^\circ\text{C}$  است [۱۰، ۱۱].



شکل ۲- آنالیز حرارتی TG پوست گردو خام

کاهش وزن در مرحله بدون آب شدن<sup>۱</sup> ناشی از خروج آب‌های آزاد و متصل به سطح مواد اولیه می‌باشد که پیک آن در محدوده ۸۰ تا ۱۰۰°C ظاهر می‌شود. کاهش وزن بارز مواد در مرحله دوم اتفاق می‌افتد، مربوط به تجزیه اجزای همی سلولزی مواد اولیه است (۲۸۰ تا ۴۲۰°C). پیرولیز همی سلولز در محدوده ۲۸۰ تا ۳۵۰°C و پیرولیز سلولز در محدوده ۳۵۰ تا ۴۲۰°C اتفاق می‌افتد ولی به دلیل همپوشانی پیک مربوط به تجزیه این دو مواد فقط یک پیک در نمودار ظاهر شده است. کاهش وزن در محدوده ۴۲۰ تا ۵۸۰°C مربوط به پیرولیز اولیه لیگنین موجود در مواد اولیه است. کاهش وزن در مرحله آخر می‌تواند ناشی از واکنش جدایش<sup>۲</sup> پیوندهای C-C می‌باشد که بسیار کم بوده و بسیار آهسته انجام می‌شود[۸].

### ۳-۲- تحلیل داده‌های طراحی آزمایش

در طراحی آزمایش به روش تاگوچی داشتن یک پاسخ<sup>۳</sup> عامل اصلی تحلیل داده‌ها محسوب می‌شود. در این تحقیق برای بررسی تأثیر عوامل مورد نظر بر روی سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها این دو عامل به عنوان عوامل هدف در نظر گرفته شدند و تأثیر پارامترها بر روی این دو عامل مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین هدف می‌توان حالت‌های مختلفی را در نظر گرفت، بزرگ بودن یا کوچک بودن می‌تواند پاسخی باشد که در تحلیل داده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق هر چه بزرگ‌تر بودن سطح ویژه و حجم تخلخل به عنوان پاسخ هدف در نظر گرفته شدند.

جدول ۴- سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها نمونه‌های تهیه شده بر اساس طراحی تاگوچی

کد نمونه	سطح ویژه BET (cm <sup>2</sup> /g)	حجم تخلخل‌ها (cm <sup>3</sup> /g)
A	۱۲۸۴/۹	۰/۶۲۴
B	۱۳۴۷/۹	۰/۷۴۰
C	۱۸۲۵/۴	۱/۱۲
D	۱۱۳۸/۱	۰/۵۱۴
E	۱۲۸۲/۰	۰/۶۷۱
F	۱۲۵۱/۶	۰/۶۴۷
G	۹۸۴/۸	۰/۴۴۰
H	۱۱۹۰/۹	۰/۵۸۰
I	۱۰۷۳/۹	۰/۴۸۵

### ۳-۲-۱- تأثیر عوامل فعال‌سازی شیمیایی بر روی سطح ویژه

نمودار تأثیر فاکتورها را در سطوح مختلف نشان می‌دهد. در این نمودارها محور افقی شماره سطح فاکتور مربوطه را نشان می‌دهد و محور عمودی میانگین جواب‌ها را برای فاکتور مربوطه در یک سطح خاص نشان می‌دهد. منحنی مربوط به دما نشان می‌دهد

<sup>1</sup> Dehydration

<sup>2</sup> Cracking reaction

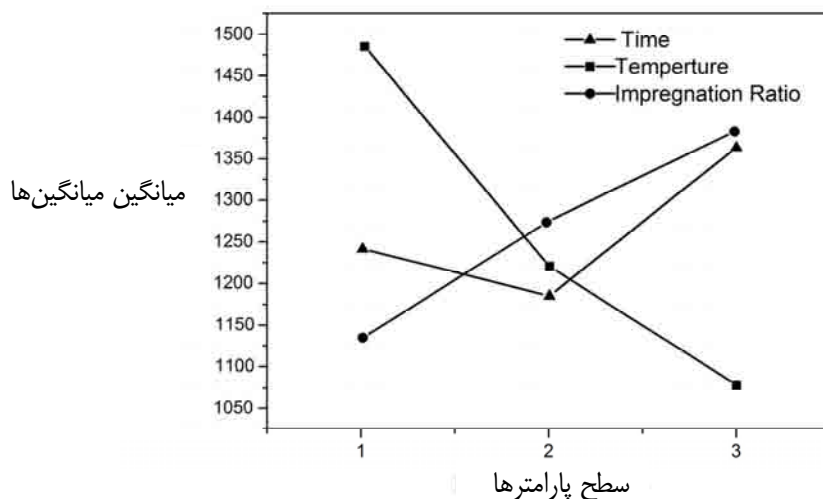
<sup>3</sup> Response

با افزایش درجه حرارت از سطح ۱ تا سطح ۳ (از ۵۰۰°C تا ۷۰۰°C) مقدار میانگین سطح ویژه به طور خطی از ۱۴۹۰ تا ۱۰۸۰ cm<sup>2</sup>/g کاهش می‌یابد. رفتار منحنی مربوط به نسبت اشباع سازی نیز خطی می‌باشد و با افزایش آن از سطح ۱ تا ۳ مقدار میانگین سطح ویژه از ۱۱۴۰ تا ۱۳۸۰ cm<sup>2</sup>/g افزایش می‌یابد. منحنی تأثیر زمان دارای مینیمی (کمینه‌ای) در سطح ۲ با میانگین سطح ویژه ۱۱۹۰ cm<sup>2</sup>/g می‌باشد.

با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که هر چه دمای کربنیزه کردن بیشتر باشد سطح ویژه ماده کاهش می‌یابد. هر چقدر دمای کربنیزه کردن بیشتر باشد علاوه بر اینکه میزان فعال سازی بیشتر شده و در نتیجه بازده کربن فعال بدست آمده نسبت به مواد اولیه کاهش می‌یابد، میزان سطح ویژه نیز به دلیل انقباض ساختاری در اثر افزایش دما سطح ویژه کاهش یافته و در نتیجه اندازه تخلخل‌ها نیز کوچکتر می‌شود [۱۰، ۱۳، ۱۴].

دلیل فعال سازی بیشتر در اثر افزایش دما را با در نظر گرفتن دمای تبخیر عامل فعال ساز ZnCl<sub>2</sub> (۴۸۰ تا ۵۵۰°C) می‌توان گفت که با افزایش دما و تبخیر شدن عامل فعال ساز، واکنش در فاز گازی بهتر انجام می‌شود و در نتیجه پیرولیز و تخریب ساختاری بیشتری خواهیم داشت [۵، ۸].

شکل ۳ نمودار تأثیر فاکتورها نشان می‌دهد که افزایش نسبت اشباع سازی با افزایش سطح ویژه همراه بوده است. ZnCl<sub>2</sub> هنگام کربنیزه کردن به عنوان عامل هیدراته کننده عمل کرده و باعث به وجود آمدن زغال<sup>۱</sup> و ساختار آروماتیزه می‌شود. همین ساختار آروماتیزه و باز، شبکه متخلخل و داربستی کربنی را ایجاد می‌کند. هر چه میزان عامل فعال سازی بیشتر باشد نفوذ آن در داخل بافت ماده سلولزی بیشتر بوده و در نتیجه میزان فعال سازی بیشتری صورت گرفته و در نتیجه سطح ویژه نیز افزایش خواهد یافت [۸].



شکل ۳- منحنی‌های تأثیر فاکتورها بر روی سطح ویژه

در منحنی‌های مربوط به تأثیر فاکتورها، دو تفسیر مهم قابل استخراج است. اول اینکه مجموعه بالاترین نقاط در نمودارها (سطح ۱ برای دما، سطح ۳ برای فاکتورهای نسبت اشباع سازی و زمان) حالت بهینه را برای دستیابی به بیشترین سطح ویژه نشان می‌دهد. دوم اینکه هر چقدر مقدار شیب نمودارها (یا به عبارت دیگر شدت تغییرات میانگین جواب) بیشتر باشد نتیجه گرفته

<sup>1</sup> Char

می‌شود که فاکتور مربوطه تأثیر بیشتری در هدف مورد نظر یعنی سطح ویژه بالا دارد. در اینجا مشخص است که فاکتور دما بیشترین تأثیر را در میزان تغییر سطح ویژه دارد. این امر به طور کمی توسط فاکتور سهم<sup>۱</sup> مشخص می‌شود که در جدول ۵ آورده شده است. مطابق با این معیار مؤثرترین فاکتور در جواب به ترتیب دما نسبت اشباع سازی و زمان هستند. همچنین در این جدول حالت بهینه برای رسیدن به بیشترین سطح ویژه مشخص شده است.

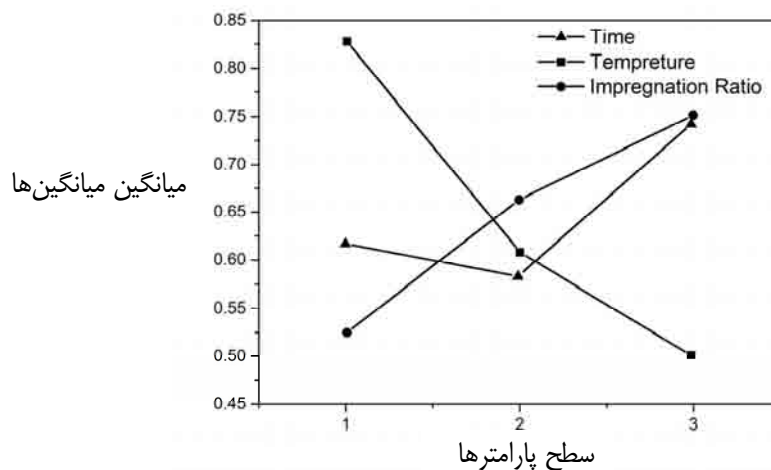
جدول ۵- میزان مشارکت فاکتورها در جواب و حالت بهینه جواب

فاکتور	مقدار بهینه	سطح فاکتور بهینه	سهم
دما	۵۰۰	۱	۲۲۱/۶۷
نسبت اشباع سازی	۳	۳	۱۱۹/۲۴
زمان	۲	۳	۹۹/۶۷

نکته قابل توجه این است که حالت بهینه معرفی شده توسط روش تاگوچی قبلاً در بین آزمایش‌های انجام شده وجود دارد (آزمایش C) که مقدار جواب آن  $1825 \text{ cm}^2/\text{g}$  است. با توجه به این موضوع و در نظر گرفتن اینکه تمامی ساختارهای بدست آمده با روش فعال‌سازی شیمیایی میکرو متخلخل هستند، نمونه C به عنوان نمونه میکرو متخلخل بهینه در نظر گرفته شد تا در مرحله بعدی تحت آنالیزهای الکتروشیمیایی قرار گیرد.

### ۳-۲-۲- تأثیر عوامل فعال‌سازی شیمیایی بر روی حجم تخلخل

شکل ۴ منحنی تغییرات تأثیر فاکتورها را برای پاسخ "حجم تخلخل" نشان می‌دهد. منحنی نشان می‌دهد که با افزایش دما از سطح ۱ تا سطح ۳ (از  $50.0^\circ\text{C}$  تا  $70.0^\circ\text{C}$ ) مقدار میانگین حجم تخلخل به طور خطی از  $0.82$  تا  $0.49 \text{ cm}^3/\text{g}$  کاهش می‌یابد. رفتار منحنی مربوط به نسبت اشباع نیز خطی می‌باشد و با افزایش آن از سطح ۱ تا ۳ مقدار میانگین حجم تخلخل از  $0.52$  تا  $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$  افزایش می‌یابد [۱۳]. منحنی تأثیر زمان دارای مینیمی (کمینه‌ای) در سطح ۲ با حجم تخلخل  $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$  می‌باشد.



شکل ۴- منحنی‌های تأثیر فاکتورها بر حجم تخلخل‌ها

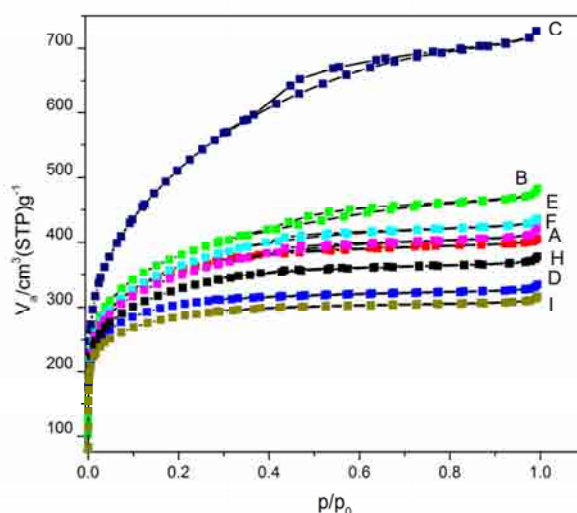
<sup>1</sup> Contributionfactor

مطابق با منحنی‌های تأثیر فاکتورها حالت بهینه برای دستیابی به بیشترین حجم تخلخل سطح ۱ برای دما، سطح ۳ برای نسبت اشباع سازی و سطح ۳ برای فاکتور زمان است.

در اینجا نیز همانند بررسی سطح ویژه ملاحظه می‌شود که حالت بهینه معرفی شده توسط روش تاگوچی قبلاً در بین آزمایش‌های انجام شده وجود دارد (آزمایش C) و مقدار جواب آن  $1/12 \text{ cm}^3/\text{g}$  است.

همانطور که مشاهده می‌شود نمونه C بیشترین سطح ویژه و حجم تخلخل را در بین نمونه‌های دیگر داراست. ایزوترم جذب و واجذب نمونه‌های حاصل از فعال‌سازی شیمیایی نمونه‌ها در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تمامی نمونه‌ها به جزء نمونه‌ی C بر اساس استاندارد IUPAC دارای ایزوترم نوع I می‌باشند و نمونه C دارای ایزوترم نوع II می‌باشد. بر اساس استاندارد IUPAC ایزوترم نوع I نشان‌دهنده مایکرومتخلخل بودن نمونه‌هاست. مطالعات نشان می‌دهد که در مواد مایکرومتخلخل به دلیل جذب تک لایه در سطح مواد متخلخل منحنی‌های جذب و واجذب بر یکدیگر قرار می‌گیرند [۱۶، ۱۵].

ایزوترم نمونه C نیز نشان می‌دهد که این نمونه دارای تخلخل‌هایی بازتر از مایکرو می‌باشند که در نتیجه آن‌ها در ادامه جذب تک لایه، جذب لایه‌های بعدی نیز انجام می‌شود. همانطور که در شکل ۵ و ایزوترم مربوط به نمونه C مشاهده می‌شود، یک خمیدگی در فشار نسبی ۰/۴ وجود دارد که نشان‌دهنده جذب تک لایه است. در ادامه با افزایش فشار نسبی جذب لایه‌های دیگر شروع می‌شود تا در فشار نسبی ماکزیمم تمامی تخلخل‌ها پر می‌شوند. شیب موجود در فشارهای نسبی میانی نشان از تشکیل بازگشت ایزوترم (واجذب) نیتروژن‌های جذب شده در سطح شروع به واجذب می‌کنند و به دلیل اندازه بزرگ‌تر تخلخل‌ها (تخلخل‌های با اندازه نزدیک به مزو) واجذب در فشارهای نسبی کوچکتر از فشار نسبی جذب اتفاق می‌افتد که این موضوع مربوط به پدیده چگالش مویین<sup>۱</sup> است که در محدوده تخلخل‌های مزو اتفاق می‌افتد [۱۶، ۱۸].

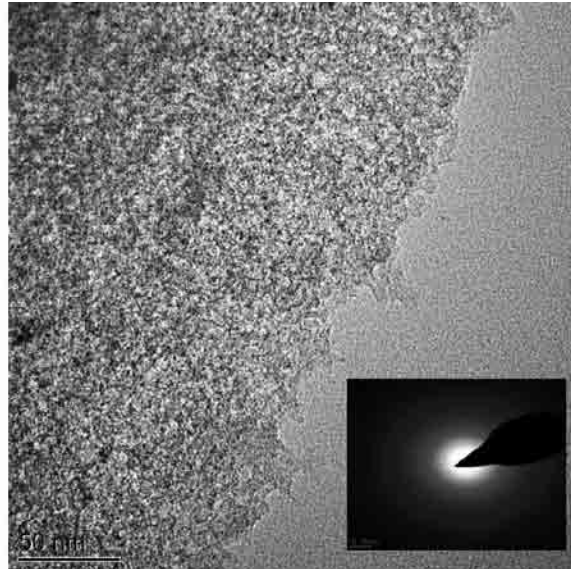


شکل ۵- ایزوترم جذب و واجذب نمونه‌های ساخته شده با روش فعال‌سازی شیمیایی

همانطور که مشاهده می‌شود و بحث شد نمونه C دارای ساختار بازی به نسبت نمونه‌های دیگر فعال‌سازی شیمیایی شده دارد.

<sup>۱</sup>Capillary condensation

حال با توجه به در نظر گرفتن مکانیزم فعال سازی فیزیکی می توان گفت که تخلخل های نسبتاً باز نمونه C می تواند با استفاده از این نوع فعال سازی بازتر شده و تخلخل های مزو را گسترش دهد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود نمونه دارای تخلخل های میکرو است که به صورت نامنظم در سطح نمونه پراکنده شده اند. این بی نظمی ناشی از آروماتیزه شده کربن از فاز گازی ناشی می شود که به صورت نامنظم و غیر ترجیحی رسوب کرده و باعث ایجاد ساختار متخلخل می شود.



شکل ۶- الف) تصاویر HRTEM نمونه C ب) الگوی پراش نمونه C

#### ۴- نتیجه گیری

بررسی آزمایش ها به روش تاگوچی نشان می دهد که بهترین نمونه از نظر سطح ویژه و حجم تخلخل ها نمونه با نسبت اشباع سازی ۳، دمای کربنیزه کردن ۵۰۰ درجه سلسیوس و زمان ۲ ساعت بود. نشان داده شده که افزایش دما باعث کاهش سطح ویژه می شود. افزایش زمان و نسبت اشباع سازی موجب می شود که سطح ویژه و حجم تخلخل های کربن فعال افزایش یابد. فاکتور سهم نشان می دهد که تاثیر دما بیشتر از دو پارامتر دیگر است. کربن فعال بدست آمده از این روش نشان می دهد که مورفولوژی تمامی پودرها گوشه دار است. تخلخل های ایجاد شده به صورت نامنظم بوده و کربن فعال دارای ساختاری آمورف می باشد.

#### مراجع

- [1] R. C. Bansal and M. Goyal, Activated carbon adsorption. CRC, 2005.
- [2] L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, and J. Rivera-Utrilla, "Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27," Marcel Dekker, New York, Basel, p. 227, 2001.



- [3] M. Inagaki and M. Inagaki, *New carbons: control of structure and functions*, vol. 200, no. 1. Elsevier Science, 2000.
- [4] T.-H. Liou, "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, no. 2, pp. 129-142, Apr. 2010.
- [5] T.-H. Liou, "Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation," *Chem. Eng. J.*, vol. 158, no. 2, pp. 129–142, 2010.
- [6] T. E. Rufford, D. Hulicova-jurcakova, K. Khosla, Z. Zhu, and G. Q. Lu, "Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 912-918, 2010.
- [7] F. Beguin and E. Frackowiak, *Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage Systems*. CRC, 2009.
- [8] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, "Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview," vol. 3, pp. 1196-1217, 2008.
- [9] P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, and P. Stroeve, "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 8, pp. 3713-3729, 2009.
- [10] J. Yang and K. Qiu, "Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues," *Chemical Engineering Journal*, vol. 167, no. 1, pp. 148-154, 2011.
- [11] L. Sanchez-Silva, D. López-González, J. Villaseñor, P. Sánchez, and J. L. Valverde, "Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis.," *Bioresource technology*, vol. 109, pp. 163-72, Apr. 2012.
- [12] D.-young Kim, Y. Nishiyama, M. Wada, and S. Kuga, "Influence of Dehydrating agent on carbonization of cellulose and wood," pp. 5-7.
- [13] Y. Juan and Q. Ke-Qiang, "Preparation of activated carbon by chemical activation under vacuum." *Environmental science & technology*, vol. 43, no. 9, pp. 3385-90, May 2009.
- [14] H. Demiral, İ. Demiral, F. Tımsek, and B. Karabacakoglu, "Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation," *Surface and Interface Analysis*, vol.

- 40, no. 3–4, pp. 616-619, Mar. 2008.
- [15] Z. Hu and M. Srinivasan, “Mesoporous high-surface-area activated carbon,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 43, no. 3, pp. 267-275, May 2001.
- [16] T. Allen, *Particle Size Measurement: Volume 2: Surface Area and Pore Size Determination*. vol. 2. Springer, 1996.
- [17] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. Elsevier Science, 2006.
- [18] K. S. W. S. S. J. Gregg, “*Adsorption, Surface Area & Porosity.pdf.*” Academic Press, London, 1982.

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

زهرة کاویانی باغبادرانی<sup>۱</sup>، علی زمانیان<sup>۱</sup>، مسعود علیزاده<sup>۲</sup>، سید محمد حسین غضنفری<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

a-zamanian@merc.ac.ir

**چکیده:** روش ریخته‌گری انجمادی روشی جدید و با بیشترین امکان کنترل جهت تهیه‌ی 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  $1250^{\circ}\text{C}$  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 زیست‌محیطی 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<sup>۱</sup> می‌باشد [۱۷، ۱۸]. عوامل زیادی از قبیل درصد پودر در دوغاب، اندازه پودر، نوع و درصد پراکنده ساز، نرخ انجماد<sup>۲</sup> و ... بر ساختار تخلخل‌ها موثر می‌باشند و مطالعاتی توسط محققین درباره‌ی این پارامترها در جریان می‌باشد [۲۲-۱۹]. به عنوان مثال دویل<sup>۳</sup> 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<sup>۴</sup> و همکاران به بررسی تاثیر اندازه پودر بر درصد و آلومینایی تخلخل‌ها و خواص مکانیکی داربست‌های هیدروکسی آپاتیتی پرداختند [۲۳]. همچنین در مطالعه‌ای دیگر فنگ<sup>۵</sup> 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 زیست‌سازگاری، زیست‌فعالی 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.

<sup>1</sup> Unidirectional

<sup>2</sup> Cooling Rate

<sup>3</sup> Deville

<sup>4</sup> Zamanian

<sup>5</sup> 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  $11/06 \mu\text{m}$  (Germany, 2196, Merck) و پلی‌وینیل الکل (PVA) با غلظت ۴٪ وزنی پودر هیدروکسی آپاتیت در آب مقطر تهیه شد [۱۷] و سپس برای مدت ۲۴ ساعت با گوله‌های 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 پلی‌تترا فلورو اتیلنی<sup>۱</sup> (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<sup>۲</sup> (PID) تنظیم می‌شد. دوغاب درون قالب با دماهای متفاوت (۷، ۰، -۷، -۱۴، -۲۱) ریخته شد و پس از آن با نرخ  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  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<sup>۳</sup> (FD-10, Pishtaz Engineering Co., Tehran, Iran) در دمای  $-55 \text{ }^\circ\text{C}$  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  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  تا دمای  $600$  درجه سانتی‌گراد حرارت داده شدند و پس از نگهداری به مدت ۲ ساعت با همان نرخ حرارتی به دمای  $1350$  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<sup>۴</sup> XRD مدل Philips PW3710 با پرتو تکفام Cu-K $\alpha$  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.

<sup>1</sup> Polytetrafluoroethylene

<sup>2</sup> Proportional-integral-derivative controller

<sup>3</sup> Freeze dryer

<sup>4</sup> 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.

### ۲-۲-۳- 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  $\rho_{solid}$  و دانسیته ظاهری اندازه‌گیری شده قطعات (نسبت وزن به حجم نمونه،  $\rho_{scaffold}$ ) و با استفاده از فرمول زیر اندازه‌گیری شد [۱۹]:

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

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

### ۲-۲-۴- 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.

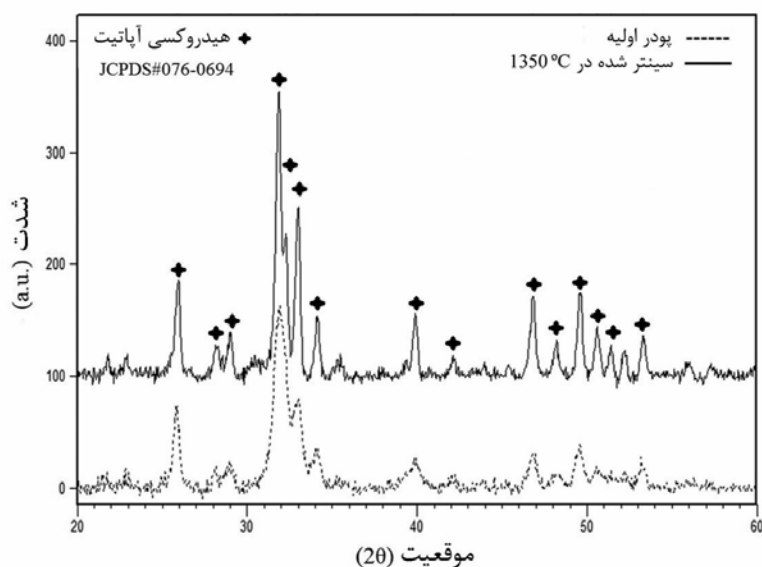
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی آنالیز فازی

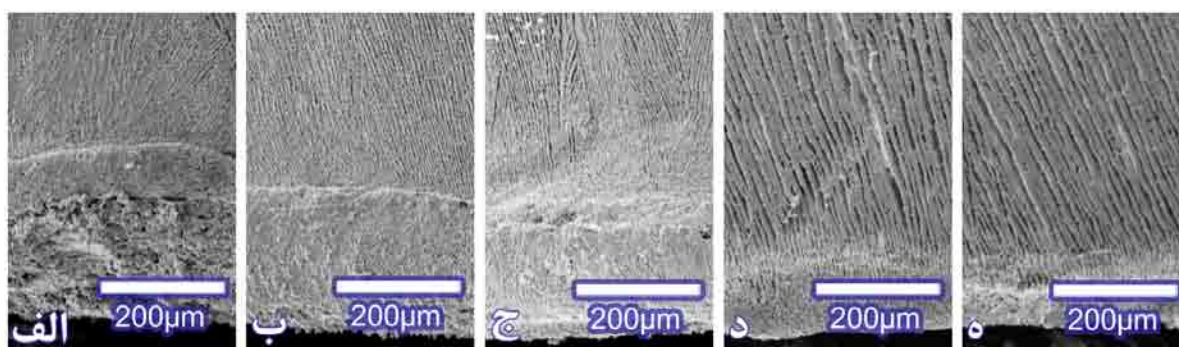
شکل ۱ آنالیز فازی پودر اولیه و داریست زینتر شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. همچنانکه مشاهده می‌شود تغییر فازی در دمای مورد نظر اتفاق نیافتاده و ماده مورد نظر پایداری خود را در دمای فوق حفظ نموده است.

### 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 +۷°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؛

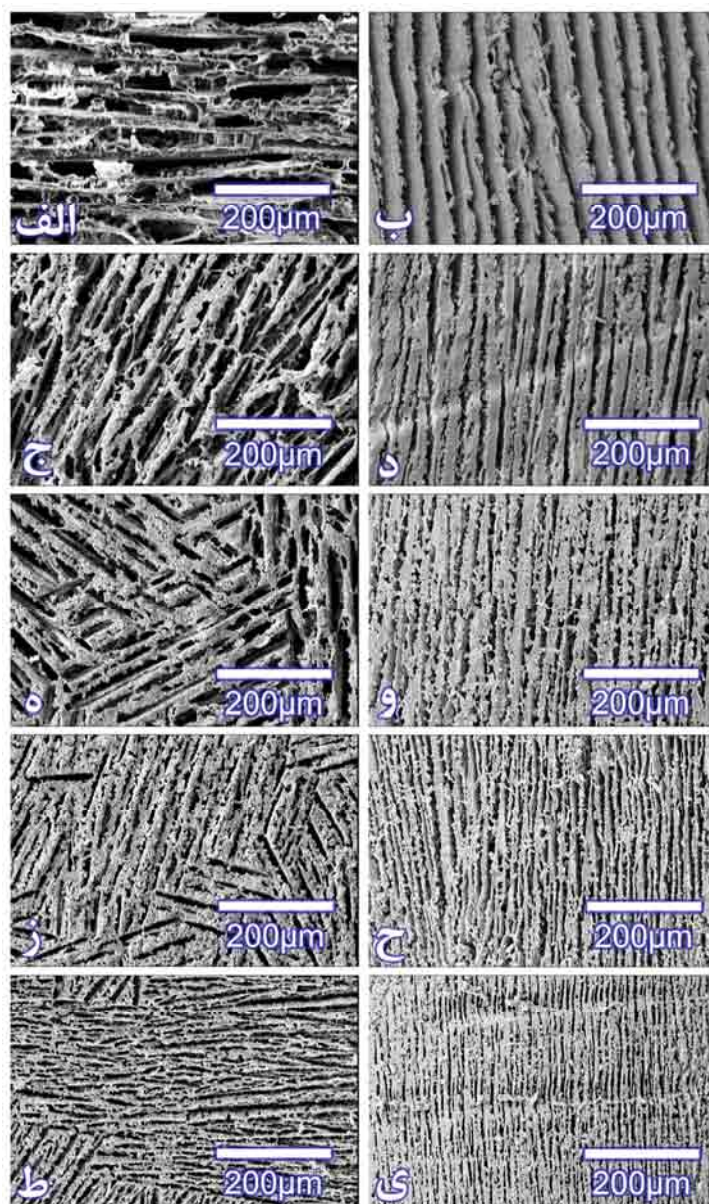
(الف) ۲۱°C-، (ب) ۱۴°C-، (ج) ۷°C-، (د) ۰°C، (ه) ۷°C+

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<sup>۱</sup> و ناحیه‌ی ای 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 لایه‌ی یخ که آهسته‌تر رشد می‌کنند پس زده شده و در فضاهای خالی بین آن‌ها قرار می‌گیرند؛ و همین امر باعث تشکیل منطقه‌ی لایه‌ی یخ 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 لایه‌ی تخلخلها) دارد. ارتفاع ناحیه‌ی چگال با افزایش دمای شروع انجماد به سمت دمای ۰°C و ۷°C+ کاهش می‌یابد. هرچه دمای شروع انجماد کمتر باشد سرعت ایجاد ناحیه‌ی چگال بیشتر بوده و

<sup>۱</sup> 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].

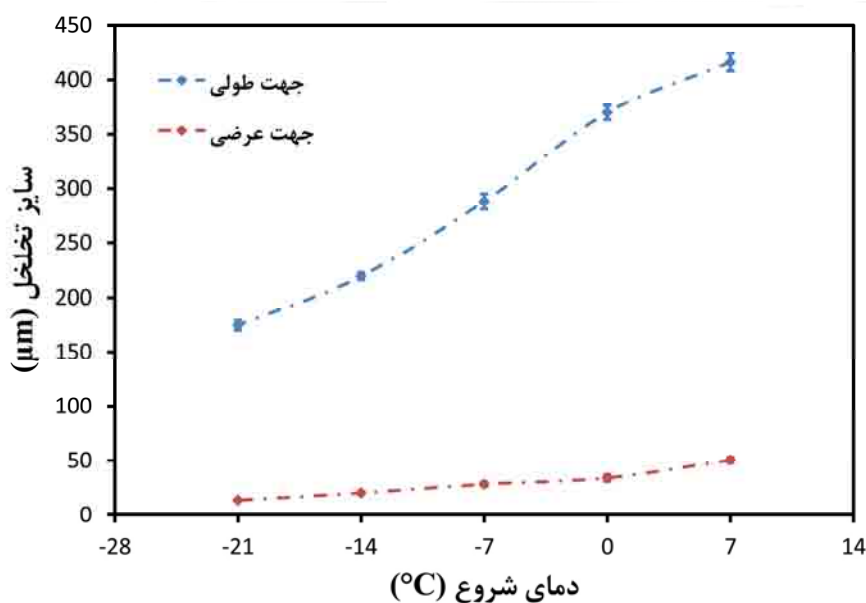
از یک طرف در دمای شروع انجماد کمتر، آب داخل دوغاب بسیار سریع‌تر به شرایط جوانه‌زنی کریستال یخ رسیده و تعداد زیادی کریستال یخ شکل می‌گیرد. اما در ادامه به دلیل انجماد سریع و زمان کوتاه انجماد، رشد کریستال‌ها سرکوب شده و کوچک باقی می‌مانند.



شکل ۳- تصویر SEM مقاطع عرضی و طولی نمونه‌ها با دمای شروع انجماد متفاوت:  
الف، ب)  $+7^{\circ}\text{C}$ ؛ ج، د)  $0^{\circ}\text{C}$ ؛ ه، و)  $-7^{\circ}\text{C}$ ؛ ز، ح)  $-14^{\circ}\text{C}$ ؛ ط، ی)  $-21^{\circ}\text{C}$



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 ۱°C/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.

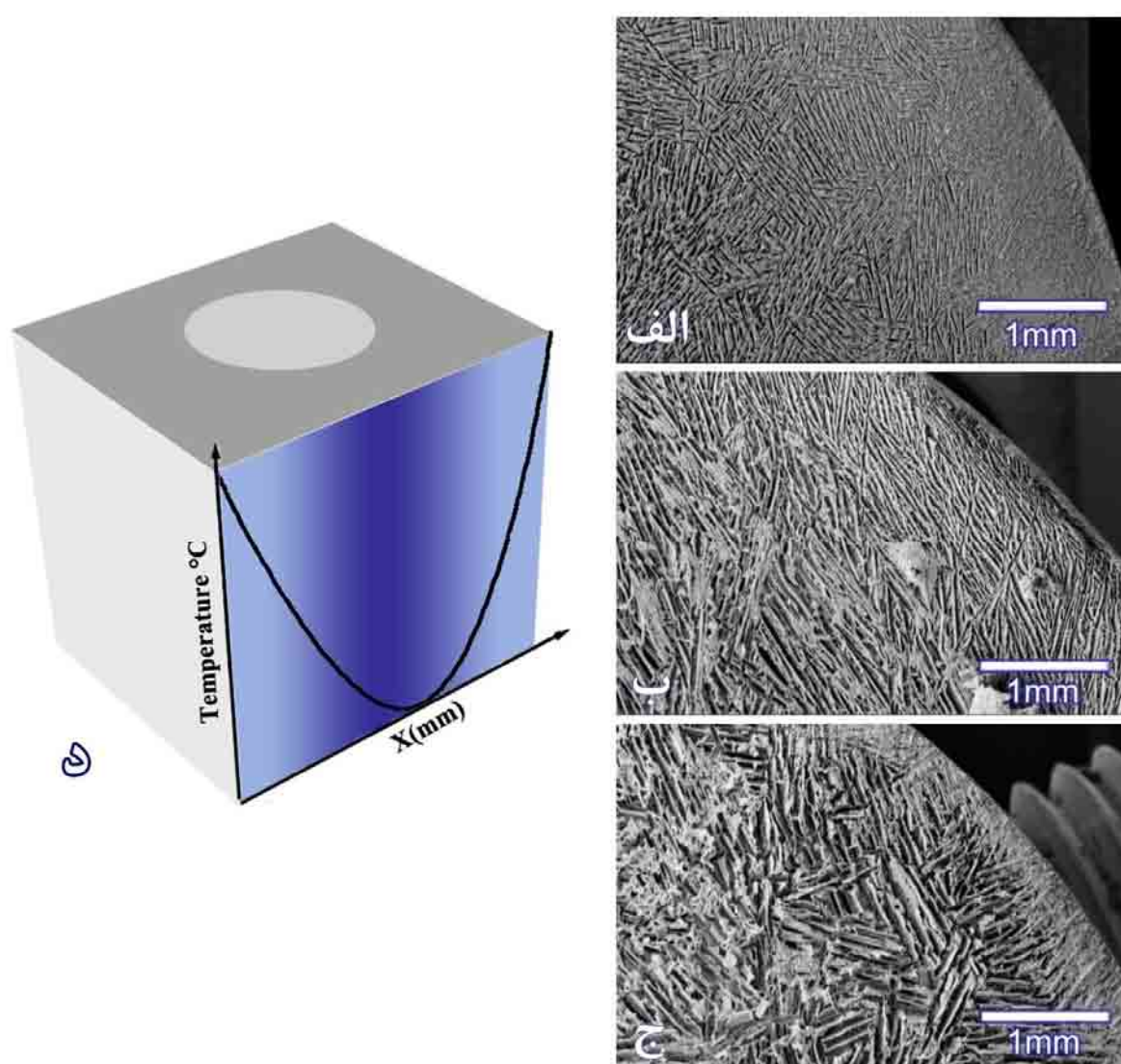


شکل ۴- تغییر اندازه تخلخل دو بعدی بر حسب دمای شروع انجماد

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 سردتر 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

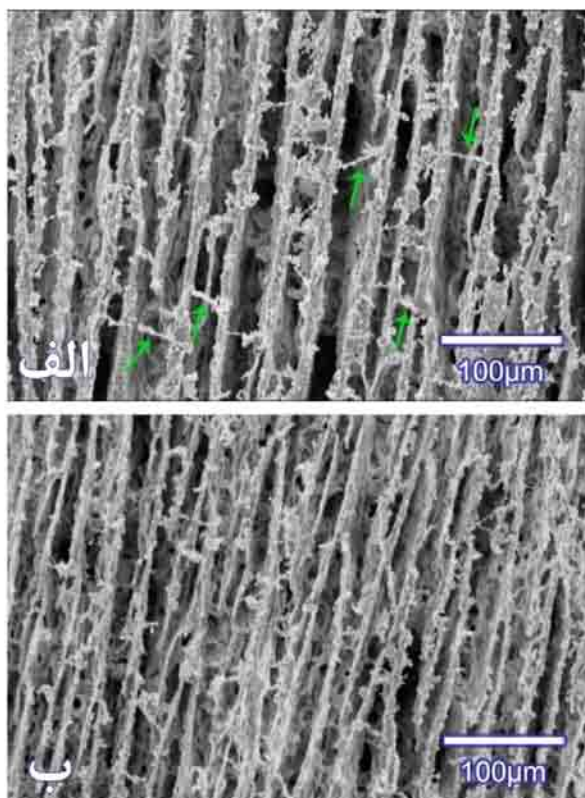
جوانه‌های تشکیل شده در این نواحی بیشتر از نواحی مرکزی بوده که در نهایت منجر به تخلخل‌های ریزتری می‌شود. انجماد زودتر نواحی مرکزی دوغاب توسط سایر محققین نیز مورد بررسی قرار گرفته که نتایج تحقیق حاضر را تایید می‌کند [۲۷]. همان طور که در شکل ۵ نیز مشخص می‌باشد عرض این ناحیه تحت تاثیر دمای شروع انجماد می‌باشد. قسمت "الف"، "ب" و "ج" شکل ۵ به ترتیب مربوط به دمای شروع انجماد  $21^{\circ}\text{C}$ ،  $7^{\circ}\text{C}$  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  $21^{\circ}\text{C}$  نسبت به نمونه‌ی  $7^{\circ}\text{C}$  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  $0^{\circ}\text{C}$  و قسمت "ب" مربوط به دمای  $14^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. همان‌طور که در تصاویر نیز به خوبی مشخص می‌باشد با افزایش دمای شروع انجماد از  $14^{\circ}\text{C}$  به  $0^{\circ}\text{C}$  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].

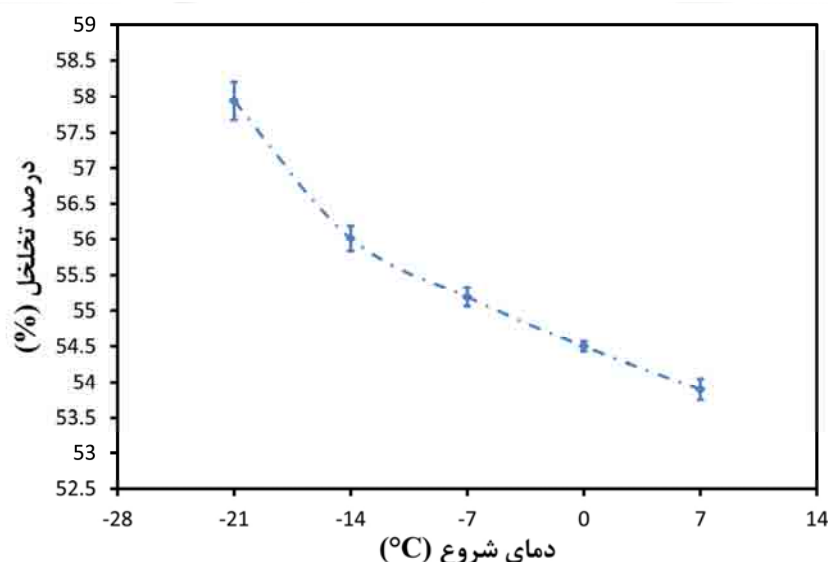


شکل ۶- کاهش تعداد پل‌های بین ساختاری با کاهش دمای شروع انجماد؛ الف)  $0^{\circ}\text{C}$  ، ب)  $14^{\circ}\text{C}$  -

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

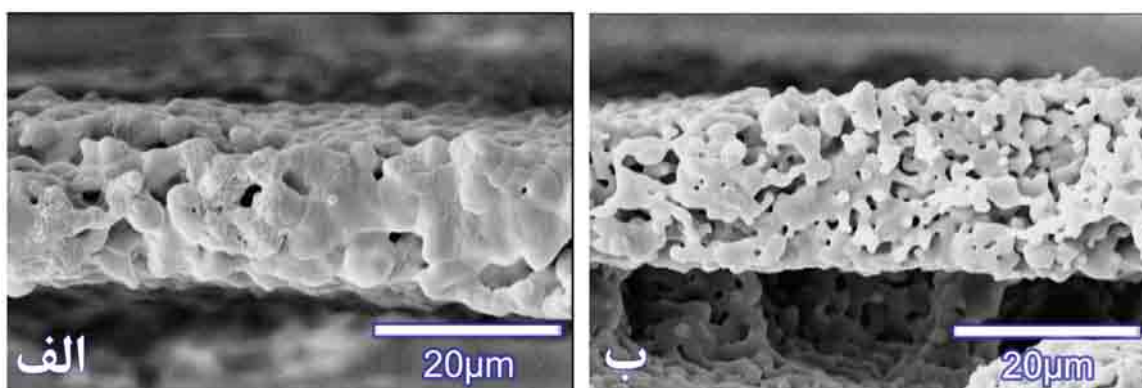
دمای شروع انجماد علاوه بر ریز ساختار نمونه‌ها، بر درصد تخلخل آن‌ها نیز موثر می‌باشد. نمودار رسم شده در قسمت شکل ۷ درصد تخلخل سه بعدی (حجمی) را در دمای‌های متفاوت شروع انجماد نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مربوط به درصد تخلخل مشخص می‌باشد، با کاهش دمای شروع انجماد، درصد تخلخل با شیب کمی افزایش پیدا 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

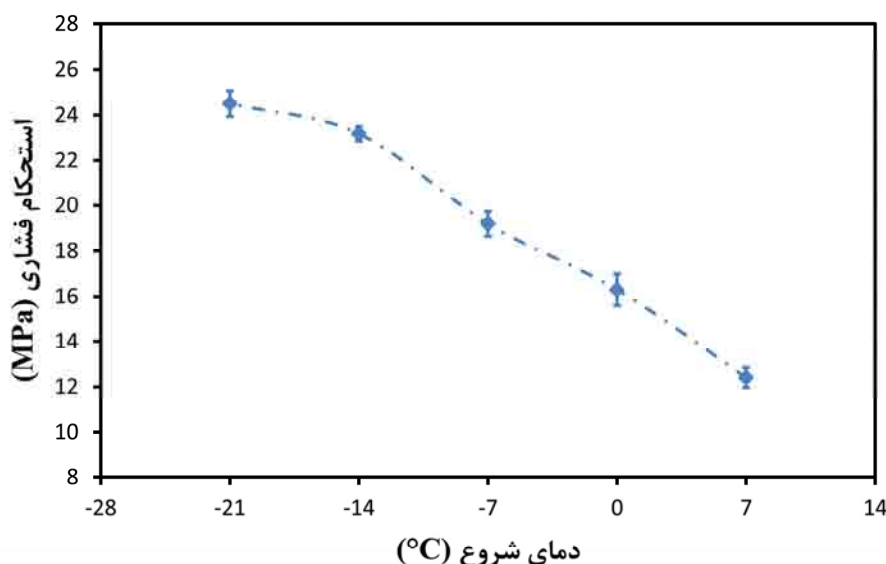
تصاویر SEM مربوط به یکی از دیواره‌های سرامیکی نمونه‌های  $0^{\circ}\text{C}$  و  $-21^{\circ}\text{C}$  در شکل ۸ آورده شده است، که نشان دهنده افزایش میکرو تخلخل‌ها با کاهش دمای انجماد می‌باشد. همان‌طور که بیان شده نمونه ساخته شده در دمای شروع انجماد  $-21^{\circ}\text{C}$  حاوی مقدار زیادی میکرو تخلخل 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  $1350^{\circ}\text{C}$ ؛ دمای شروع انجماد: الف)  $0^{\circ}\text{C}$ ، ب)  $-21^{\circ}\text{C}$

## 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  $12/2$  MPa تا  $24/5$  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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*", 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. Fidéles, 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).



## تأثیر اتمسفر عملیات حرارتی بر فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک

مگنتیت با سیستم  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZnO}$ 

امین محمدپور، سید محمد میر کاظمی، علی بیت‌الهی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

mirkazemi@iust.ac.ir

**چکیده:** در تحقیق حاضر شیشه با سیستم  $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}$  در اتمسفرهای احیایی هیدروژن، نیتریدی آمونیاک گازی و خنثی آرگون و بستر گرافیتی در دمای  $590^\circ\text{C}$  به مدت ۱ عملیات حرارتی شده است و تأثیر اتمسفر بر فازهای تشکیل شده هنگام تبلور فاز مگنتیت و همچنین خواص مغناطیسی شیشه سرامیک مگنتیت بررسی شده است. شناسایی فازهای تشکیل شده، توسط پراش پرتو ایکس و اندازه‌گیری خواص مغناطیسی بوسیله مغناطیس‌سنج نمونه مرتعشی انجام شد. در نمونه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت و اتمسفر آرگون، فاز مگنتیت تشکیل شد و مغناطش اشباع شیشه پایه بعد از تبلور حدود  $19\text{ emu g}^{-1}$  بدست آمد. در الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر احیایی، فازهای مغناطیسی مگنتیت و آهن آلفا مشاهده شد. وجود آهن آلفا باعث افزایش مغناطش اشباع تا  $27\text{ emu g}^{-1}$  شد. در شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر آمونیاک گازی، فازهای نیتريد آهن مشاهده نشد و تنها فاز مگنتیت تبلور یافت. مغناطش اشباع این نمونه  $18/3\text{ emu g}^{-1}$  بدست آمد.

**کلید واژه:** شیشه سرامیک، مگنتیت، آهن آلفا، اتمسفر احیایی، اتمسفر نیتریدی

## ۱- مقدمه

فریت‌ها یکی از گروه‌های بسیار پر کاربرد اکسیدهای مغناطیسی هستند. این مواد به دلیل خواص مغناطیسی و الکتریکی خوب خصوصیتی مانند مقاومت الکتریکی بالا و خواص مغناطیسی مطلوب در فرکانس‌های بالا و همچنین به خاطر کاربردهای آن‌ها در الکترونیک، فناوری ذخیره اطلاعات با دانسیته بالا، ساخت فروسیال، هسته‌های مغناطیسی، جذب امواج میکروویو و پزشکی مورد توجه هستند [۱]. مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) یکی از فریت‌های نرم مغناطیس حاوی یون‌های دو و سه ظرفیتی آهن در ساختار اسپینل معکوس است [۲]. در سال‌های اخیر استفاده از ذرات مگنتیت در کاربردهای پزشکی مورد توجه قرار گرفته است. جهت استفاده در این کاربرد، ذرات مگنتیت باید زیست‌سازگار باشند، قابلیت اتصال به مواد بیولوژیک را داشته باشند و توسط سیستم ایمنی بدن دفع نشوند. بدین منظور ایجاد تغییراتی در سطح مگنتیت و یا استفاده از ذراتی با اندازه مناسب (سوپرپارامغناطیس) مدنظر است [۳، ۴]. خواص شیمیایی نانوذرات مغناطیسی وابستگی زیادی به روش سنتز آن‌ها دارد. سنتز نانوذرات مگنتیت اغلب به روش‌های شیمیایی انجام شده است [۵]. همچنین این نانوذرات به روش شیشه سرامیک نیز سنتز شده‌اند، از مزایای این فرآیند، اختلاط اجزاء در مقیاس اتمی هنگام ذوب، تبلور کنترل شده فاز مغناطیسی هنگام عملیات حرارتی و امکان سنتز ذرات مغناطیسی عاری از تنش بیان شده است [۷]. در سال‌های اخیر تحقیقاتی بر روی شیشه سرامیک مگنتیت جهت کاربردهای

پزشکی مانند درمان سرطان انجام شده است [۶-۱۲]. رفتار تبلور، مقدار فازهای تبلور یافته و ریزساختار نهایی پارامترهای مهم در کنترل خواص مغناطیسی شیشه‌های سرامیک‌ها است. در میان پارامترهای فرآیند سنتز، مانند دما، نرخ گرمایش، زمان و اتمسفر، دما نقش مهمی در تبلور فاز مگنتیت دارد. در تحقیق گذشته تبلور فاز مگنتیت در شیشه با سیستم  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ZnO بررسی شده است [۱۳]. در تحقیق حاضر اثر اتمسفر عملیات حرارتی هنگام تبلور بر فازهای تشکیل شده و خواص مغناطیسی شیشه‌های سرامیک مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- فعالیت تجربی

ترکیب شیشه پایه با استفاده از تحقیقات قبلی انتخاب شد [۱۳]. برای تهیه شیشه پایه با سیستم  $0.1\text{ZnO}-0.2\text{SiO}_2$  ترکیب  $0.2\text{B}_2\text{O}_3-0.24\text{Fe}_2\text{O}_3-0.35\text{Na}_2\text{O}$  (نسبت مولی) از اکسید آهن  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (کد ۱۰۳۹۲۴)، اسید بوریک  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (کد ۱۰۰۱۶۲)، کربنات کلسیم  $\text{CaCO}_3$  (کد ۱۰۲۰۶۹) و کربنات سدیم  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (کد ۱۰۶۳۹۸) شرکت مرک<sup>۱</sup> و کوارتز خلوص بالا (>۹۹٪) شرکت ستبران استفاده شد. مواد اولیه مورد نیاز جهت تهیه مذاب شیشه، با دقت ۰/۰۱ گرم توزین و در هاون چینی مخلوط شد. پس از دستیابی به مخلوط نسبتاً یکنواخت، مخلوط پودرها داخل بوتله آلومینایی ۵۰ cc (با خلوص ۹۹٪) ریخته و در کوره الکتریکی در دمای  $1320^\circ\text{C}$  ذوب شد. جهت جلوگیری از پرت حرارتی  $\text{B}_2\text{O}_3$  پس از خروج مواد فرار، از دمای  $800^\circ\text{C}$  تا دمای ذوب از درپوش استفاده شد. به منظور یکنواخت‌سازی و حباب‌زدایی، مذاب به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ذوب نگهداری شد. جهت سرد کردن سریع شیشه‌ها و جلوگیری از تبلور فاز مگنتیت، مذاب حاصل بین غلتک‌های فولادی در حال چرخش سرد شد. شیشه حاصل به صورت پولک‌های نازک با ضخامت حدود  $70\mu\text{m}$  بدست آمد. با توجه به نتایج تحقیقات قبلی دما و زمان عملیات حرارتی انتخاب شد [۱۳]. عملیات حرارتی شیشه به منظور تبلور فازهای بلورین در دمای  $590^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت در بوتله عایق‌بندی شده با بستر گرافیت و همچنین در کوره تیوبی تحت اتمسفر خنثی آرگون، احیایی هیدروژن و نیتروژن آمونیاک انجام شد. شرایط عملیات حرارتی نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. بررسی فازهای تشکیل شده توسط دستگاه پراش پرتو ایکس پودری PANalytical-Xpert-PRO که از اشعه  $\text{Cu K}\alpha$  (۴۰ kV، ۴۰ mA) استفاده می‌کرد، انجام شد. خواص مغناطیسی نمونه‌ها توسط دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعشی (VSM<sup>۲</sup>) مدل MDK6 شرکت مغناطیس دقیق یزد، میزان دقیق در دمای  $20^\circ\text{C}$  اندازه‌گیری شد.

جدول ۱- شرایط عملیات حرارتی نمونه‌ها جهت تبلور فازهای بلورین

نمونه	GC	GC-Ar	GCNP	GCNB	GCH
محیط عملیات حرارتی	بستر گرافیتی	گاز آرگون	گاز آمونیاک	گاز آمونیاک	هیدروژن
جریان گاز	-	$300\text{ mL min}^{-1}$	$200\text{ mL min}^{-1}$	$200\text{ mL min}^{-1}$	$450\text{ mL min}^{-1}$
نمونه عملیات حرارتی شده	پولک شیشه	پولک شیشه	پودر شیشه (> $53\mu\text{m}$ )	پولک شیشه	پولک شیشه

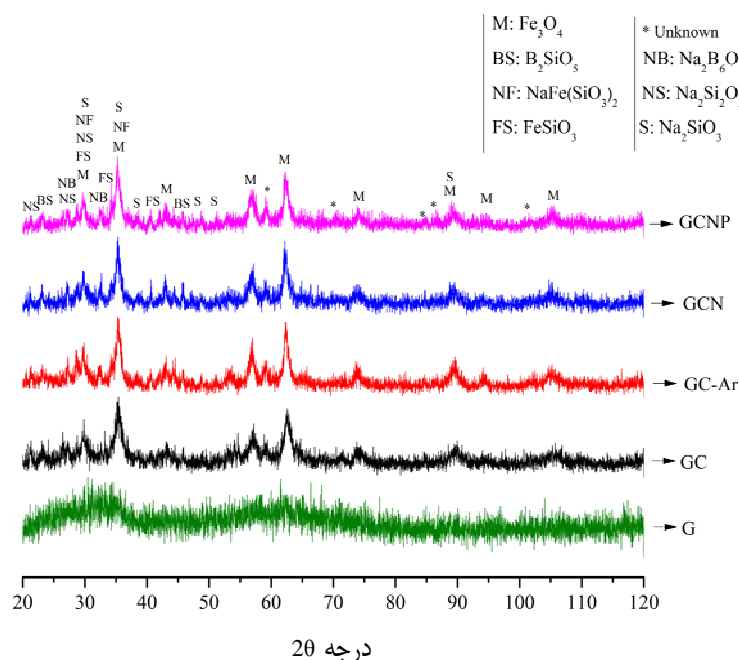
<sup>1</sup> Merck

<sup>2</sup> Vibrating Sample Magnetometer

### ۳- نتایج و بحث

جهت بررسی فازی، شیشه اولیه و شیشه‌های عملیات حرارتی شده مورد آنالیز پراش پرتو ایکس قرار گرفتند. در شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه‌ها شده آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در الگوی پراش پرتو ایکس شیشه اولیه (G) پیک مربوط به فاز بلورین مشاهده نمی‌شود و شیشه بدست آمده در حد دقت دستگاه پراش پرتو ایکس آمورف است. آمورف بودن شیشه‌ی اولیه از آن جهت اهمیت دارد که تبلور مگنتیت‌های تبلور یافته هنگام سرد کردن مذاب شیشه می‌تواند به عنوان مواضع جوانه‌زنی هتروژن عمل کنند و منجر به دوگانگی اندازه ذرات شوند [۱۴]. در الگوی پراش پرتو ایکس شیشه اولیه، در زوایای مربوط به دو پیک اصلی فاز مگنتیت دو تپه مشاهده می‌شود که آن را می‌توان به تمایل زیاد فاز مگنتیت به جوانه‌زنی و رشد نسبت داد. در هنگام تبلور یک فاز، تمایل به جوانه‌زنی و رشد از دسته صفحات با دانسیته اتمی بالاتر بیشتر است. در اینجا نیز تمایل فاز مگنتیت برای جوانه‌زنی و رشد از این دسته صفحات بیشتر است، اما به دلیل سریع سرد کردن، اجازه رشد به این فاز داده نشده در نتیجه تپه پهنی در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده می‌شود [۱۳].

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت (GC) در شکل ۱ ارائه شده است. از بستر گرافیت جهت جلوگیری از تشکیل فاز هماتیت در کنار فاز مگنتیت استفاده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه مربوط به فاز مگنتیت پیک‌های اصلی هستند. در کنار فاز مگنتیت فازهای  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  و  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$  و دیگر فازهای سیلیکاتی و بوراتی تبلور یافته‌اند و پیک‌های مربوط به فاز هماتیت در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود. اندازه بلورک مگنتیت طبق رابطه شرر با استفاده از سه پیک اصلی محاسبه شد. مقدار بدست آمده برای شیشه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت ۲۱ nm است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه اولیه (G) و شیشه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت (GC)، اتمسفر آمونیاک (GCNP، GCNB) و آرگون (GC-Ar).

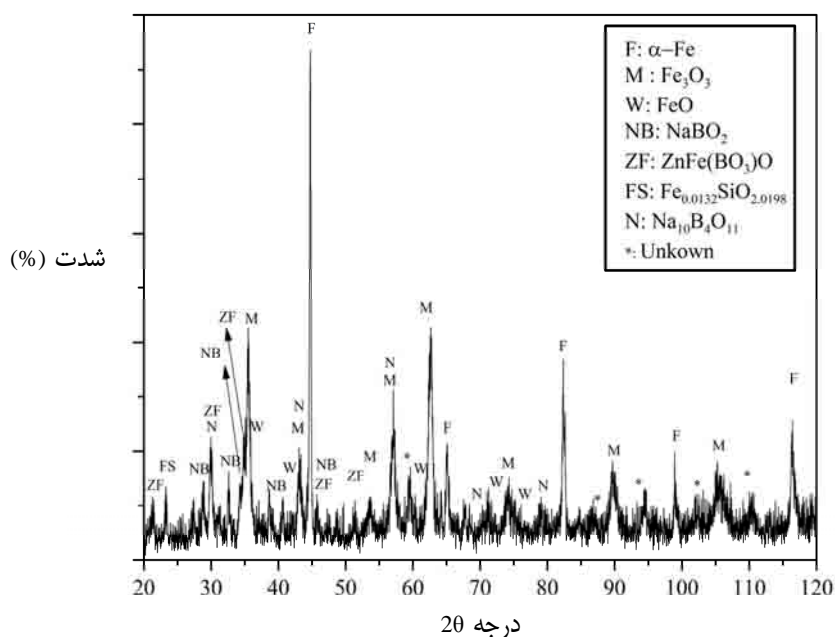
از مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر آرگون (GC-Ar) با نمونه GC (شکل ۱) می‌توان مشاهده کرد که موقعیت پیک‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس این دو نمونه تقریباً یکسان است و تنها در شدت برخی از پیک‌ها تفاوت دیده می‌شود. در این نمونه نیز تشکیل فاز مگنتیت مشاهده می‌شود. اندازه بلورک مگنتیت در این نمونه حدود ۲۲ nm بدست آمد.

در این تحقیق، عملیات حرارتی شیشه در اتمسفر آمونیاک به منظور بررسی احتمال واکنش کاتیون‌های آهن موجود در شیشه با نیتروژن تولید شده به وسیله گاز آمونیاک و تشکیل فازهای نیتريد آهن هنگام تبلور فاز مگنتیت انجام شده است. جهت بررسی تبلور شیشه پایه در اتمسفر آمونیاک از شیشه به صورت پولک و پودر (کمتر از  $53 \mu\text{m}$ ) استفاده شد. به دلیل بزرگی اتم نیتروژن، نفوذ این اتم در شیشه سخت است. جهت بررسی دقیق‌تر احتمال واکنش شیشه با نیتروژن حاصل از تجزیه آمونیاک، از نمونه پودری نیز جهت عملیات حرارتی استفاده شد. با پودر کردن نمونه شیشه، سطح افزایش می‌یابد و در نتیجه احتمال نفوذ و واکنش نیتروژن با شیشه می‌تواند افزایش یابد. زیرا فرآیندهای نفوذ و واکنش بین جامد و گاز از سطح شروع می‌شوند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های GCNP و GCNB (شکل ۱) نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به فازهای سیلیکات‌ها و بورات‌ها همراه پیک‌های فاز مگنتیت وجود دارد. مشاهده می‌شود که الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودر و پولک شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر گاز آمونیاک (GCNP و GCNB)، مشابه نمونه‌های عملیات حرارتی شده در اتمسفر آرگون (GC-Ar) و بستر گرافیت (GC) است. اندازه بلورک‌های فاز مگنتیت برای نمونه‌های GCNP و GCNB به ترتیب برابر ۳۵ nm و ۳۱ nm بدست آمد.

می‌توان مشاهده کرد که اتمسفر نیتريدی آمونیاک بر فازهای بلورین تشکیل شده هنگام عملیات حرارتی تأثیر نداشته و در دما و زمانی که عملیات حرارتی صورت گرفته فازهای نیتريدی تشکیل نشده است. دما به دو صورت بر واکنش شیشه اکسیدی با آمونیاک تأثیر می‌گذارد. بیان شده است که آنتالپی واکنش آمونیاک با شیشه اکسیدی وابسته به دما است و آنتالپی آزاد اکثر واکنش‌های بین اکثر اکسیدها و آمونیاک تا  $1400 \text{ K}$  مثبت است. همچنین بیان شده که احتمال نیتريداسیون مستقیم اکسیدها به وسیله نگه‌داشتن فشار جزئی  $\text{H}_2\text{O}$  زیر فشار جزئی تعادلی در دمای مورد نظر وجود دارد [۱۵]. هنگام کار با جریان آمونیاک در کوره تیوبی وقتی  $\text{NH}_3$  با شیشه اکسیدی واکنش می‌دهد، آب حاصل از واکنش به وسیله جریان گاز تخلیه می‌شود و فشار جزئی آب اطراف نمونه کاهش می‌یابد. با این وجود به نظر می‌رسد در دمای  $590^\circ\text{C}$  آنتالپی واکنش به اندازه‌ای نیست که شیشه اکسیدی به طور مستقیم با آمونیاک واکنش دهد و فاز نیتريدی تشکیل دهد. همچنین دما بر فعال‌سازی حرارتی آمونیاک و تولید نیتروژن نوزاد جهت واکنش شیشه اکسیدی با آمونیاک تأثیر می‌گذارد. کمترین دما برای فعال‌سازی حرارتی مناسب آمونیاک  $823^\circ\text{C}$  است [۱۵]. به نظر می‌رسد به دلیل نزدیک بودن دمای عملیات حرارتی به کمترین دمای فعال‌سازی حرارتی مناسب آمونیاک، آمونیاک به طور مناسب تجزیه نشده و نیتروژن نوزاد مناسب تولید نشده است. در نتیجه واکنش آمونیاک با اکسید آهن موجود در شیشه اکسیدی که منجر به تشکیل فازهای نیتريدی و نیتريد آهن شود، رخ نداده است. با این وجود احتمال واکنش سطحی آمونیاک با شیشه اکسیدی وجود دارد و ممکن است گروه‌های  $\text{NH}_2$  در سطح شیشه تشکیل شده باشد که به وسیله پراش پرتو ایکس قابل شناسایی نیست [۱۶]. پس اتمسفر آمونیاک بر فازهای موجود در شیشه سرامیک نهایی تأثیر

نگذاشته است و احتمالاً تنها بر خواص سطحی شیشه سرامیک تأثیرگذار بوده است.

الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر احیایی هیدروژن (GCH) در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های مربوط به فازهای آهن آلفا و ووستیت همراه پیک‌های فاز مگنتیت وجود دارد. همچنین فازهای سیلیکاتی و بوراتی نیز همراه این فازها تبلور یافته‌اند. وجود فاز فلزی آهن آلفا نشان می‌دهد که هیدروژن کاتیون‌های آهن را به آهن فلزی احیا کرده است.

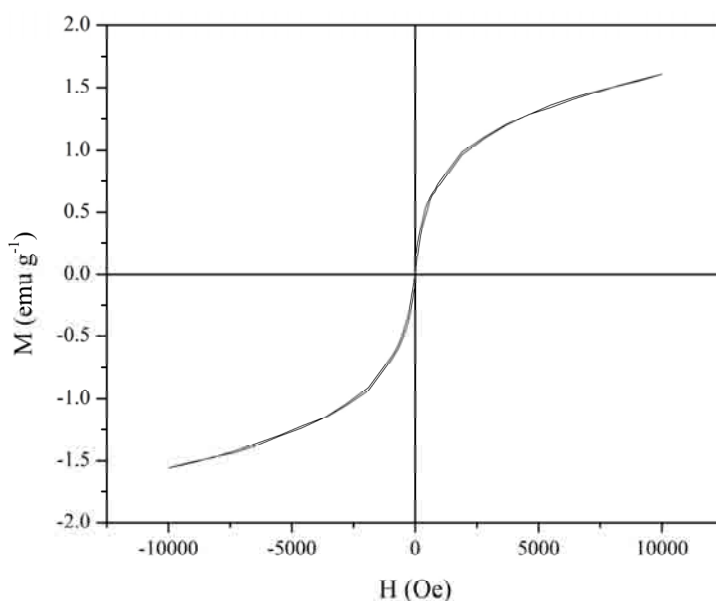


شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر هیدروژن-GCH (۵۹۰ °C، ۱ ساعت).

فشار جزئی گاز هیدروژن در کوره احیا زیاد (بیشتر از ۱۰٪ حجمی) و همچنین دمای عملیات حرارتی بسیار بالاتر از دمای  $T_g$  است. ذکر شده است که در دماهای بالاتر از  $T_g$  و فشار جزئی بالای هیدروژن (بیش از ۱۰٪ حجمی) مکانیزم احیا کنترل شونده با تراوایی است [۱۷]. احیا کاتیون‌های آهن به دو صورت می‌تواند انجام شود، ابتدا فاز مگنتیت تشکیل شود و سپس مگنتیت به آهن آلفا احیا شود. در حالت دیگر بیان شده است که کاتیون‌ها در شیشه می‌توانند به حالت فلزی احیا شوند و سپس نفوذ کرده، تجمع یابند و طی فرآیند جوانه‌زنی و رشد گسترش یابند [۱۸]. پس احتمال احیای  $Fe^{+2}$  به آهن فلزی  $Fe^0$  و سپس تجمع این اتم‌ها و تشکیل فاز آهن آلفا نیز وجود دارد. وجود ووستیت در نمونه GCH می‌تواند به دلیل احیای کاتیون  $Fe^{3+}$  به  $Fe^{2+}$  باشد. همچنین بیان شده است هنگام احیای  $Fe_3O_4$  بالاتر از دمای  $570^\circ C$ ، این فاز ابتدا به ووستیت و سپس به آهن آلفا تبدیل می‌شود [۱۹]. در نتیجه به نظر می‌رسد فاز مگنتیت تشکیل شده هنگام عملیات حرارتی، در اتمسفر هیدروژن احیا می‌شود و وجود ووستیت به این دلیل است که احیای فاز مگنتیت در زمان ۱ ساعت به‌طور کامل رخ نداده است. در شیشه عملیات حرارتی شده در اتمسفر خنثی فاز  $FeSiO_3$  مشاهده می‌شود دلیل این امر می‌تواند احیای اکسیدهای آهن موجود در فازهای سیلیکاتی حاوی آهن باشد.

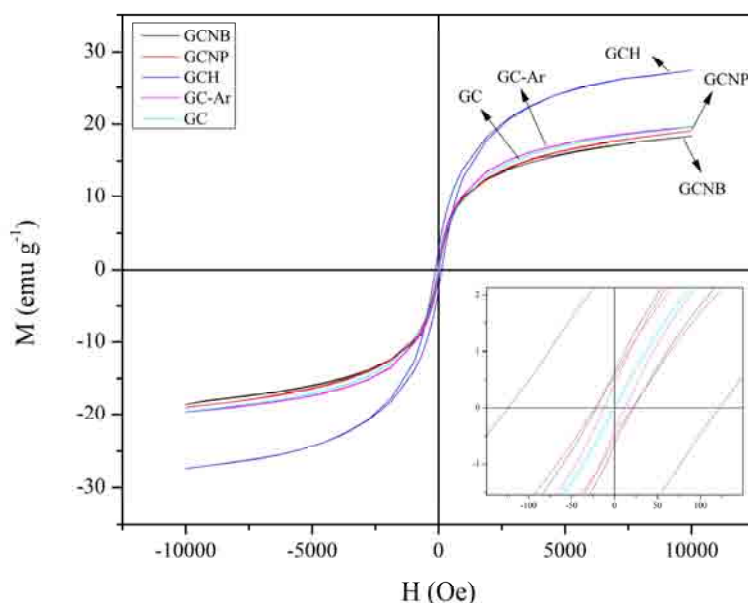
منحنی پسماند شیشه پایه (M-H) با توجه به نتایج VSM در شکل ۳ رسم شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود

بیشترین مغناطش برای شیشه پایه حدود  $1/6 \text{ emu g}^{-1}$  به دست آمد و در منحنی اشباع مشاهده نشد. این مقدار مغناطش احتمالاً به دلیل تشکیل مگنتیت حین سرد کردن مذاب است که به واسطه‌ی ناچیز بودن آن توسط آنالیز پراش پرتوی ایکس شناسایی نشده است. به اشباع نرسیدن منحنی می‌تواند به دلیل وجود ذرات سوپرپارامگناطیس مگنتیت باشد. میدان پسماندزدا ( $H_c$ ) برای شیشه پایه حدود  $19 \text{ Oe}$  بدست آمد. این مقدار جزئی  $H_c$  احتمالاً به دلیل وجود فاز بلورین مگنتیت و تنش‌های به وجود آمده در شیشه حین سرد کردن مذاب است.



شکل ۳- منحنی پسماند شیشه‌ی پایه در دمای  $20^\circ \text{C}$  و میدان اعمالی  $1 \text{ T}$

منحنی پسماند شیشه‌های عملیات حرارتی شده در اتمسفرهای مختلف در شکل ۴ و خواص مغناطیسی آن‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مغناطش اشباع نمونه‌های GCNP، GC-Ar، GC و GCNP در محدوده  $1/6 \text{ emu g}^{-1}$  تا  $1/4 \text{ emu g}^{-1}$  قرار دارند. و مقادیر آن‌ها تقریباً یکسان و اختلاف کمی با هم دارند. این مقدار مغناطش اشباع نمونه‌های GCNP و GCNP، GC-Ar، GC با بیشترین مقدار تئوری مغناطش اشباع که حدود  $39/8 \text{ emu g}^{-1}$  برای این شیشه سرامیک محاسبه شده است اختلاف دارد. بیشترین مقدار تئوری مغناطش اشباع با این فرض بدست آمده است که هنگام عملیات حرارتی با ثابت در نظر گرفتن دیگر اکسیدها، تمامی اکسیدهای  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  در شیشه به  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تبدیل شده باشد. در این حالت با توجه به ترکیب شیشه اولیه، بیشترین مقدار ممکن مگنتیت حدود  $43/3\%$  وزنی بدست می‌آید. از ضرب این مقدار در آهنربایش اشباع تئوری مگنتیت ( $92 \text{ emu g}^{-1}$ ) [۲۰] حداکثر مقدار مغناطش اشباع برای شیشه سرامیک بدست آمده است. یکی از دلایل این اختلاف را می‌توان کامل نشدن رشد بلورهای مگنتیت و کوچک بودن اندازه برخی از بلورها بیان کرد. مغناطش اشباع نانوذرات مگنتیت با اندازه ذرات بین  $7 \text{ nm}$  تا  $13 \text{ nm}$ ، بین  $52 \text{ emu g}^{-1}$  تا  $75 \text{ emu g}^{-1}$  گزارش شده است [۲۱]. همچنین همان‌طور که در الگوی پراش پرتو ایکس مشاهده شد، فازهای سیلیکاتی  $\text{FeSiO}_3$  و  $\text{NaFe}(\text{SiO}_3)_2$  احتمال تشکیل دارند که مقداری از آهن موجود در شیشه را مصرف می‌کنند. این فازها غیر مغناطیسی هستند و با مصرف آهن، مقدار مگنتیت تشکیل شده را کاهش می‌دهند، در نتیجه مقدار مغناطش اشباع در نمونه کاهش می‌یابد.



شکل ۴- منحنی پسماند نمونه‌های GC, GC-Ar, GCNP, GCH در دمای ۲۰ °C و میدان اعمالی 1 T

جدول ۲- خواص مغناطیسی نمونه‌های GC, GC-Ar, GCNP, GCNB, GCH.

نمونه	GC	GC-Ar	GCNP	GCNB	GCH
M (emu g <sup>-1</sup> )	۱۹/۶	۱۹/۶	۱۹	۱۸/۴	۲۷/۳
H (Oe)	۴	۱۱/۹	۱۲/۸	۲۱/۴	۱۲۳

در شکل ۴ مشاهده می‌شود که مغناطش اشباع در نمونه GCH نسبت به شیشه عملیات حرارتی شده در بستر گرافیت و اتمسفر گاز آرگون و آمونیاک حدود ۸ emu g<sup>-1</sup> افزایش یافته است که دلیل آن حضور فاز فرومغناطیس آهن آلفا است. این فاز مغناطش اشباع بالاتری (۲۱۸ emu g<sup>-1</sup>) [۲۰] نسبت به فاز مگنتیت دارد در نتیجه با حضور فاز α-Fe کنار فاز مگنتیت در شیشه سرامیک، مغناطش اشباع کل افزایش می‌یابد. H<sub>c</sub> حدود ۱۲۳ Oe بدست آمد که می‌تواند به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات فازهای مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> و آهن آلفا تشکیل شده باشد. همچنین تنش ایجاد شده در شیشه هنگام تبلور دیگر فازها در کنار آهن آلفا و مگنتیت نیز می‌تواند بر افزایش H<sub>c</sub> اثرگذار باشد.

همان‌طور که مشاهده شد اتمسفر حرارتی می‌تواند بر فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک نهایی تأثیرگذار باشد. همچنین می‌تواند باعث تغییر خواص مغناطیسی شود. با تغییر اتمسفر حرارتی و کنترل آن می‌توان فازهای مغناطیسی مختلفی از جمله فازهای فرومغناطیس که مغناطش اشباع بالاتری دارند را در کنار فاز مگنتیت تشکیل داد تا خواص مغناطیسی متناسب با کاربرد تغییر پیدا کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر اثر شرایط بستر گرافیتی، اتمسفر خنثی آرگون، اتمسفر احیایی هیدروژن و اتمسفر نیتریدی آمونیاک بر فازهای

تشکیل شده هنگام تبلور فاز مگنتیت در شیشه با سیستم  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$  در دمای  $590^\circ\text{C}$  و زمان ۱ ساعت بررسی شد. مشاهده شد که در بستر گرافیتی، اتمسفر خنثی آرگون و اتمسفر نیترویدی آمونیاک فاز مگنتیت فاز اصلی تشکیل شده همراه فازهای سیلیکاتی و بوراتی است. مغناطش اشباع برای این نمونه‌ها حدوداً برابر  $19\text{ emu g}^{-1}$  بدست آمد. در اتمسفر احیایی هیدروژن علاوه بر فازهای بوراتی، سیلیکاتی و مگنتیت، فاز آهن آلفا و ووستیت نیز مشاهده شد. حضور آهن آلفا باعث افزایش مغناطش اشباع تا حدود  $27\text{ emug}^{-1}$  شد. با تغییر اتمسفر عملیات حرارتی از خنثی به احیایی مغناطش اشباع به مقدار  $8\text{ emu g}^{-1}$  افزایش یافت که نشان می‌دهد با تغییر اتمسفر عملیات حرارتی می‌توان فازهای تشکیل شده در شیشه سرامیک نهایی را تغییر داد و خواص مغناطیسی مختلفی بدست آورد. همچنین مشاهده شد که فازهای فرومغناطیس که مغناطش بالاتری نسبت به ساختارهای اسپینلی دارند، مانند آهن آلفا، توانایی تشکیل در بستر شیشه را دارند که باعث افزایش مغناطش اشباع می‌شوند.

## مراجع

- [1] Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang, "An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions, Chemical Engineering Journal 129, 2007, pp. 51–65.
- [2] Alex Goldman, Modern Ferrite Technology, 2nd edition, Springer Science, Business Media, Inc., 2006. P 58-62
- [3] H. T. Chana, Y. Y. Doa, P. L. Huang, P. L. Chien, T. S. Chanc, R. S. Liuc, C. Y. Huang, S. Y. Yang, H. E. horng, "Preparation and properties of bio-compatible magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 304, 2006, pp 415-417.
- [4] J. Yang, J. H. Yu, J. Kim, Y. H. Choa, "Preparation of Superparamagnetic Nanocomposite Particles For Hyperthermia Therapy Application", Material Science and Engineering A, 2006, pp 477-479
- [5] R. M. Cornell, U. Schwertman, The iron Oxides, John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> edition, 2004
- [6] Y. Ebisawa, F. Miyai, T. Kokubo, K. Ohura, T. Nakamura, "Bioactivity of Ferrimagnetic Glass Ceramics in the System  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ", Biomaterials 18, 1997, 1277-1284
- [7] Salwa A. M. Abdel-Hameed, Abeer M. El Kady, "Effect of Different Additions on the Crystallization Behavior and Magnetic Properties of Magnetic Glass–Ceramic in the System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO-SiO}_2$ ", Journal of Advanced Research Volume 3, Issue 2, 2012, pp 167–175
- [8] S. A. M. Abdel-Hameed, M. M. Hessien, M. A. Azooz, "Preparation and Characterization of



- Some Ferromagnetic Glass–Ceramics Contains High Quantity of Magnetite”, *Ceramics International*, Vol. 35, 2009, pp. 1539–1544.
- [9] Salwa A. M. Abdel-Hameed, Fatma H. Margha, “Preparation, Crystallization Behavior and Magnetic Properties of Nanoparticles Magnetic Glass–Ceramics in the Systems  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-MoO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-V}_2\text{O}_5$ ”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 358(4), 2012, pp. 832–838.
- [10] O. Bretcanua, E. Verne´, M. Coissonb, P. Tibertob, P. Alliac, “Magnetic Properties of the FerrimagneticGlass-Ceramics for Hyperthermia”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 305, 2006, pp. 529–533.
- [11] O. Bretcanua,, E. Verne´, M. Coissonb, P. Tibertob, P. Allia, “Temperature Effect on the Magnetic Properties of the CoprecipitationDerived FerrimagneticGlass-Ceramics”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 300, 2006, pp. 412–417.
- [12] O. Bretcanu, S. Spriano, E. Verne´ a, M. Coisson, P. Tiberto, P. Allia, “The Influence of Crystallised  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  on the Magnetic Propertiesof Coprecipitation-Derived FerrimagneticGlass–Ceramics”, *ActaBiomaterialia* 1, 2005, pp. 421–429.
- [۱۳] امیراحمدی زینب سادات ، بررسی اثر اکسیداسیون و مقدار جوانه‌زا بر ریزساختار و خواص مغناطیسی شیشه سرامیک‌های مگنتیتی نانو ساختار، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۴.
- [۱۴] سید محمد میرکاظمی، اثر تغییر ترکیب و عملیات حرارتی بر ریزساختار و خواص مغناطیسی شیشه سرامیک‌های سیستم  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ، پایان‌نامه دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۴.
- [15] Sébastien Thomas, “Synthesis by Ammonolysis and Luminescence Properties of Cerium or Europium-doped Oxynitrides with the Apatite Structure”, *Doctoral Thesis, School of Chemical Sciences, Bordeaux University, 2012.*
- [16] P. Fink, B. Miiller and G. Rudakoff, “Ammoniation and Nitridation of Highly Disperse Silica”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 145, 1992, pp. 99-104.
- [17] Smedskjær, Morten Mattrup, “Structural and Topological Basis of Glass Properties and Diffusion”, *Department of Chemical and Environmental Engineering, PhD thesis, Aalborg university, Denmark, 2011.*
- [18] Michelle R. Tuzzolo and James E. Shelby, “Hydrogen-induced Formation of Colloids of Arsenic, Antimony, and Bismuth in Oxide Glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.

- 143, 1992,p. 181-190.
- [19] Pineau, N. Kanari, I. Gaballah, “Kinetics of Reduction of Iron Oxides by H<sub>2</sub> Part II. Low Temperature Reduction of Magnetite”, *ThermochimicaActa*, Vol. 456, 2007, pp. 75–88.
- [20] J. M. D. Codey, *Magnetism And Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, 2010, pp. 200-202.
- [21] Maria Cristina Mascolo, Yongbing Pei, Terry A. Ring, “Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Base”, *Materials*, Vol. 6, 2013, pp. 5549-5567.

## مدل سازی فرایند فشرده سازی پودر سرامیکی زیر کونیا تحت پرس سرد

رضا بنی عامریان<sup>۱</sup>، محمود فرهادی نیا<sup>۱</sup>، میثم سروش<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه صنعتی مالک اشتر، <sup>۲</sup> دانشگاه خواجه نصیر

reza\_baniamerian@yahoo.com

**چکیده:** استفاده از روش های شبیه سازی در متالورژی پودر توسعه روزافزون یافته است. عمده اهمیت این روش کاهش هزینه و تکرار آزمایشات به صورت سعی و خطا می باشد، علاوه بر این امکان انجام بسیاری از آزمایشات در شرایط معمولی به دلیل کمبود امکانات و هزینه های بالا امکان پذیر نمی باشد. در این مقاله مدل های میکرومکانیکی و ماکرومکانیکی برای شبیه سازی فرایند فشرده سازی پودر مورد بررسی قرار گرفته و مدل دراکر-پراگر/کپ، به عنوان کامل ترین و پرکاربردترین مدل برای فرایند شبیه سازی پودرهای سرامیکی مورد استفاده قرار گرفته است. کانتور توزیع چگالی در نمونه زیر کونیا با استفاده از حل المان محدود پیش بینی شده و نتایج آن با کارهای آزمایشگاهی انجام شده توسط محققان دیگر مقایسه شده و همخوانی بسیار خوبی مشاهده شده است. همه نتایج حاکی از نقش غیر قابل انکار اصطکاک روی توزیع چگالی و تنش ها در نمونه پودری دارند. اصطکاک باعث به وجود آمدن گرادیان چگالی و در نتیجه آن ناهمگنی توزیع چگالی در نمونه خواهد شد.

**کلید واژه:** شبیه سازی، فرایند فشرده سازی پودر، مدل های میکرومکانیکی، مدل های ماکرومکانیکی، اصطکاک

### ۱- مقدمه

صنعت شکل دهی پودرهای فلزی و سرامیکی از دیرباز مورد توجه بوده و تحقیقات متعددی در این زمینه انجام شده است. هم اکنون نیز در خطوط تولید اتوماتیک از همان روش های قدیمی تنها با اندکی تغییر استفاده می شود. بسیاری از این روش ها مبتنی بر اصول و قوانین تجربی می باشد. روش های مذکور در راه اندازی خطوط تولید جدید، با بکارگیری خطوط تولید قدیمی و مواد اولیه جدید دارای مشکلات متعددی هستند. از جمله این مشکلات می توان به پرهزینه بودن آزمایشات در تعیین بهترین شکل ابزار و شرایط شکل دهی و نیز به هدر رفتن مواد اولیه اشاره نمود. بنابراین کسب اطلاعات لازم از طریق مدل های تئوری بسیار مهم می باشد؛ مدل ها و روش های کامپیوتری برای شبیه سازی مراحل شکل دهی پودرهای فلزی و سرامیکی نقش بسیار مهمی ایفا می کند. روش های گوناگونی برای شکل دهی مواد صنعتی وجود دارد که در آن تغییر شکل های بزرگ و پلاستیک وجود دارد. شبیه سازی تمامی این روش ها در قالب دو فرایند اصلی زیر صورت می پذیرد که با تغییر نوع مواد اولیه و شکل ابزار، بتوان اطلاعات لازم و مفید را استخراج نمود. در این راستا استفاده از مدل سازی عددی به صورت زیر می باشد [۱]:

- مدل سازی رفتار مواد در طی مراحل شکل دهی.
  - دستیابی به الگوریتم عددی مناسب به منظور کسب جواب های واقعی برای فرایند فشرده سازی پودر.
- سرامیک ها بطور افزاینده ای در صنایع مدرن اهمیت پیدا کرده اند، چون خواص فیزیکی و مکانیکی خوبی دارند. معمولاً قطعات

سرامیکی به‌وسیله فشردگی قالبی سرد و با تفجوشی<sup>۱</sup> در مرحله بعد و عملیات تکمیلی یا بوسیله پرس گرم یا پرس ایزواستاتیک گرم و عملیات تکمیلی تولید می‌شوند. در میان این مراحل تفجوشی بوسیله تحقیقات زیادی به صورت تئوری و آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعه درباره رفتار چگال‌سازی پودر سرامیکی تحت فشردگی قالبی سرد پیش از مرحله تفجوشی غالباً به روش سعی و خطا در آزمایشگاه وابسته شده است.

اصطکاک بین پودر و دیواره قالب در طول فشردگی غالباً باعث به وجود آمدن تنش پسماند و چگال‌سازی ناهمگن در قطعات تولید شده می‌شود. ناهمگنی توزیع چگالی در فشردگی پودر منجر به غیر یکنواختی انقباض یا اعوجاج در طول فرایند تفجوشی و در نتیجه کنترل شکل نهایی قطعات سرامیکی مشکل است. تنش پسماند موجب ایجاد ترک‌هایی در پودر فشردگی شده در حین بیرون‌اندازی شکل فشردگی از قالب یا در طول مرحله تفجوشی و در نتیجه اثراتی روی خواص مکانیکی قطعه خواهد داشت. چگالی که در حین فشردگی قالبی سرد در پودرهای سرامیکی می‌توان به آن رسید در مقایسه با پودرهای فلزی نسبتاً پایین‌تر است، و سرامیک فشردگی سپس دستخوش تغییر حجم قابل توجه در حین عملیات تفجوشی می‌شود. و همچنین اثرات توزیع ناهمگن چگالی و تنش پسماند در پودرهای سرامیکی فشردگی شده در مقایسه با پودرهای فلزی فشردگی شده از اهمیت بیشتری برخوردار است [۲].

مدل‌سازی‌های فرآیند با استفاده از آنالیزهای المان محدود برای بهینه‌سازی طراحی قالب، کمینه‌سازی فشار مورد نیاز برای پرس و گرادیان چگالی و کنترل شکل‌های نهایی قطعات سرامیکی می‌تواند مؤثر باشد. مدل‌سازی‌های عددی برای فرایند فشردگی پودر نیازمند مدل‌های رفتاری مناسب که بتواند رفتار چگال‌سازی پودر سرامیکی را توصیف کند.

رفتار چگال‌سازی پودر سرامیکی می‌تواند با توجه به برهم‌کنش دانه‌های پودر، رفتار اصطکاک، و نیز مشخصه‌های پودر از قبیل اندازه، سختی و شکل مورد مطالعه قرار گیرد. یک روش این است که پودرها را به عنوان یک محیط پیوسته در نظر بگیریم. آنالیزهای عددی برای مدل‌های رفتاری بر اساس مکانیک محیط پیوسته به طور گسترده‌ای در مکانیک خاک به منظور به دست آوردن توزیع تنش تحت شرایط پیچیده بارگذاری مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مدل کردن صحیح رفتار پودر در طول فرایند فشردگی اولین موضوعی است که قبل از شبیه‌سازی نیاز به حل آن است. برای مثال در ابتدای دهه ۱۹۵۰ محققان دریافتند که ترک‌های به وجود آمده در قطعات پرس شده در نتیجه هر دو نوع تنش برشی (انحرافی)<sup>۲</sup> و هیدرواستاتیک<sup>۳</sup> هستند. در این زمان اکثر مطالعات بر روی خاک و مکانیک مربوط به آن مورد توجه مهندسان و محققان بود. در دهه‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ مدل‌ها بر اساس قوانین سخت‌شوندگی وابسته به چگالی بود. در این زمان یافته شد که رفتار خاک علاوه بر این که به چگالی قابل دسترس وابسته است، حالت تنش اعمالی نیز چگال‌سازی و سخت‌شوندگی ماده ما را تحت تاثیر قرار می‌دهد. این پدیده‌ها در نظر گرفته شد و سطح تسلیم با استفاده از روابط ریاضی بین تنش و کرنش به دست آمد. زمانی که متالورژی پودر رشد پیدا کرد، انجمن‌های علمی شروع به کاربرد قوانین مکانیک خاک برای فشردگی پودرها کردند. در دهه‌های ۱۹۸۰ و ۱۹۹۰ روش‌های ویژه‌ای برای مطالعه برهم‌کنش بین ذره‌ها در طول فشردگی-

<sup>1</sup> Sintering

<sup>2</sup> Deviator stress

<sup>3</sup> Hydrostatic pressure

سازی در ابعاد میکرومکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. مدل‌های پدیدارشناختی<sup>۱</sup> با استفاده از روش المان محدود در دهه‌های ۱۹۸۰ و ۱۹۹۰ به منظور شبیه‌سازی فرایند فشردن‌سازی قطعات واقعی مورد استفاده قرار گرفت. در نتیجه پیشرفت قدرت کامپیوتر و توسعه کدهای جدید بر اساس برهم‌کنش ذرات-مثلا روش‌های المان گسسته- مدل‌های میکرومکانیکی و بسیاری مدل‌های دیگر که برای شبیه‌سازی عددی فرایند بسیار جالب است مورد استفاده قرار گرفت [۳].

در حال حاضر، مدل‌های رفتاری برای چگال‌سازی پودر سرامیکی عموماً از مکانیک خاک و متالورژی پودر اقتباس شده‌اند. برای مطالعه رفتار چگال‌سازی پودر سرامیکی، استریجابز و همکاران از مدل سخت‌گردانی مضاعف برای شن و شوارتز و وینستین و بروس از مدل مور-کلمب استفاده کرده‌اند. شیما و میمورا مدل حاصل از داده‌های آزمایشگاهی برای پودر آهن و پودر مس را برای پودر سرامیکی سازگار کردند [۴].

پودر سرامیکی بوسیله بازآرایی شامل لغزیدن و چرخیدن پودرها چگال‌سازی می‌شوند. هم‌چنین پودر سرامیکی تمایل به وضعیت آگلومراسیون در نتیجه جاذبه واندروالس بین ذرات پودر را دارا می‌باشد. از اینرو، ضروری است که مدل رفتاری از آزمایشات بررسی رفتار چگال‌سازی پودرهای سرامیکی به دست آورده شود. از داده‌های آزمایشگاهی پودر زیرکونیا تحت فشار سه محوری، بورتز میر [۵] یک مدل تقریباً خطی کپ پیشنهاد داد و داده‌های آزمایشگاهی را با محاسبات المان محدود از مدل پیشنهادی مقایسه کرد. اخیراً آیدین و همکاران [۶] رفتار چگال‌سازی پودر آلومینا را تحت فشردن‌سازی قالبی را بوسیله مقایسه محاسبات المان محدود از مدل اصلاح شده دراگر-پراگر/کپ با داده‌های آزمایشگاهی بررسی کرده‌اند.

## ۲- بیان مسئله

فشردن مواد پودری یکی از راه‌های شکل‌دهی مواد است که در آن ذرات ریز پودر به وسیله اعمال بار خارجی به هم می‌چسبند. چگونگی تراکم پودرها از لحاظ ساختاری به تغییر شکل‌های پلاستیک، سخت‌شوندگی، میزان چسبندگی ذرات پودر و از لحاظ هندسی به اندازه، شکل، چگونگی توزیع ذرات و مواد روان‌کننده، به منظور تسهیل حرکت داخلی ذرات در حین مراحل فشردن وابسته می‌باشد. یکی از مهم‌ترین مشکلاتی که در مورد فشردن پودرها رخ می‌دهد، ظهور نواحی با چگالی بالا است که بوسیله نواحی با چگالی کمتر احاطه شده‌اند. ایجاد این نواحی منجر به اختلال در مراحل فشردن می‌شود. این غیرهمگنی چگالی در ابتدا در اثر اصطکاک داخلی ذرات و یا اصطکاک بین ذرات و دیواره قالب رخ می‌دهد. در فشردن پودرها به طور کلی سه مرحله اساسی داریم [۷]:

در فشار پایین، ذرات بر روی هم می‌لغزند و تغییر آرایش ذرات صورت می‌گیرد.

تغییر شکل الاستیک و پلاستیک ذرات اتفاق می‌افتد و جسم به صورت یکپارچه درمی‌آید، ولی هنوز از مقاومت مورد نظر برخوردار نیست.

در فشارهای بالاتر مقاومت ماده در برابر تغییر شکل به سرعت بالا می‌رود، یا در اصطلاح ماده کارسخت می‌شود.

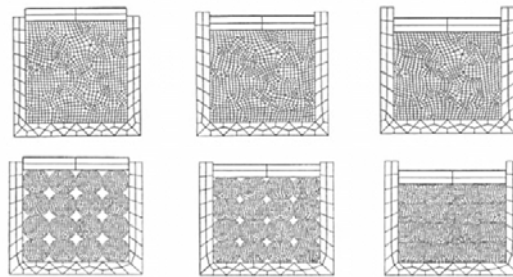
در مورد سرامیک‌ها برای فشردن‌سازی با مشکلات بیشتری مواجه هستیم، چون چسبندگی بین ذرات بسیار کمتر از فلزات بوده و

<sup>1</sup> Phenomenological

تغییر شکل پلاستیک کمتری در آنها اتفاق می‌افتد. در فشرده‌سازی‌های سرد به چگالی‌های نسبی کمی برای سرامیک‌ها می‌توان دست یافت [۴].

### ۳- مدل‌سازی عددی برای فشرده‌سازی پودر

مدل‌سازی عددی فرایند فشردن بر اساس رفتار مکانیکی پودر است و وقتی با داده‌های آزمایشگاهی تلفیق شود، می‌تواند به عنوان ابزاری قدرتمند که صرفه‌جویی اقتصادی و زمانی فراوانی دارد، تلقی شود. مدل‌های محاسباتی توسعه داده شده برای شبیه‌سازی فرایند شکل‌دهی پودر را می‌توان به دو دسته روش‌های میکرومکانیکی و ماکرومکانیکی تقسیم کرد. روش میکرومکانیکی ذرات پودر را به صورت کاملاً گسسته در نظر می‌گیرد و همه‌ی رفتارهای موضعی<sup>۱</sup> پودر از قبیل تماس پودر، لغزش، خرد شدن و تجزیه و غیره را در نظر می‌گیرد. از طرف دیگر روش‌های ماکرومکانیکی یا روش پیوسته<sup>۲</sup> رفتار کلی پودر را به وسیله ایده‌آل‌سازی توده پودر به عنوان یک ماده پیوسته فرض می‌کند [۸]. اشکال شماتیک این روش‌ها در شکل ۱ آورده شده است.



ب

الف

شکل ۱- الف) شبیه‌سازی با جسم غیرپیوسته ب) شبیه‌سازی با جسم پیوسته [۸].

مدل میکرومکانیکی روی رفتار بین ذره‌ای که حالت ماده را به وسیله فاکتورهای زیادی در نظر می‌گیرد، تمرکز می‌کند که شامل متوسط عددی تماس‌ها، نسبت حجمی ذرات، جهت‌گیری و توزیع تماس‌ها و سطوح تماس است. مدل‌سازی پودر به عنوان اجزای گسسته مشکلات زیادی را در مدل‌سازی واقعی آن ایجاد می‌کند. چون پودر از میلیون‌ها ذره با رفتار متفاوت در نواحی مختلف تشکیل شده است، و تنها نماینده‌ای از هر ناحیه مدل‌سازی می‌شود. این ساده‌سازی برای مدل‌سازی میکرومکانیکی ضروری می‌باشد. بسیاری از محققان در کارهایشان فرض می‌کنند که پودر تنها شامل ذرات کروی ساده با اندازه یکسان می‌باشد. اگرچه برای کاربرد در مسائل شبیه‌سازی واقعی این مدل غیر عملی است، زیرا قادر به ارائه رفتار کلی پودر نیست. مدل ماکرومکانیکی در بسیاری از فرایندهای شکل‌دهی پودر استفاده می‌شود. این روش بیشتر به واقعیت نزدیک است و توانایی فراهم آوردن اطلاعات مفیدی از رفتار ماکروسکوپی پودر از قبیل توزیع چگالی، حالت تنش و شکل نهایی قطعه فشرده شده در حین فرایند را دارد. دانستن رفتار ماکروسکوپی ماده از اهمیت بالایی برخوردار است، زیرا فشرده‌سازی پودر در قالب، باعث غیریکنواختی چگالی می‌شود که آن هم تبعاتی از قبیل شکست یا ترک برداشتن در حین مراحل بعدی را دارد [۸].

<sup>1</sup> Local

<sup>2</sup> Continuum

مدل‌های ماکرومکانیکی خود به دو دسته تقسیم می‌شوند: مدل رفتاری الاستو-پلاستیک [۹] و مدل رفتاری پلاستیک صلب [۱۰]. از این آنالیزها به عنوان فرمول‌بندی جامد و سیال یاد می‌شود به طوری که در حالت فرمول‌بندی جامد، مصالح بصورت الاستو-پلاستیک یا الاستو-ویسکوپلاستیک عمل می‌کند و در حالت سیال، مصالح به صورت پلاستیک صلب یا ویسکوپلاستیک صلب عمل می‌کند که در این حالت از کرنش الاستیک صرف‌نظر می‌گردد. آنالیز پلاستیک صلب<sup>۱</sup> در مواقعی که کرنش‌های الاستیک بسیار کوچک باشند قابل استفاده است.

آنالیز الاستوپلاستیک درحالتی که مقادیر تنش پسماند<sup>۲</sup> مورد نظر باشد، مناسب است. برای این نوع آنالیز فرض بر رابطه خطی بین نمو کوچک تنش با کرنش می‌باشد که منجر به حل مستقیم یکسری معادلات خطی برای محاسبه نمو تغییر مکان گره‌ها و تنش و کرنش در المان‌ها خواهد شد. به طوری که انتگرال‌گیری از این کمیت‌ها منجر به محاسبه مقدار کلی کمیت به صورت تابعی از متغیرهای فرایند نظیر زمان می‌گردد. با توجه به غیر خطی بودن مصالح و هندسه در فرایند شکل دهی پودر، اندازه گام‌ها برای انتگرال‌گیری دقیق باید کوچک باشد.

مدل‌های ماکرومکانیکی که شامل تئوری‌های پلاستیسیته ریاضی هستند را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد: روش سیال<sup>۳</sup> که توالی نمو‌های بسیار کوچک تغییر شکل را در نظر می‌گیرد و تنش لحظه‌ای با نمو نرخ کرنش رابطه مستقیم دارد. و روش جامد<sup>۴</sup> که به توصیف حرکت کلی یا به روز شده<sup>۵</sup> می‌پردازد.

دو روش میکرومکانیکی و ماکرومکانیکی مزایا و معایبی را در مدل‌سازی فرایند فشردگی پودر دارا می‌باشند. با این حال از دیدگاه صنعتی روش ماکرومکانیکی روش مناسب‌تری برای مدل‌سازی توده پودر در ابعاد صنعتی می‌باشد. باور بر این است که مطالعات میکرومکانیکی نقش مهمی در بررسی ریز ساختار ماده دارد، اما کاربرد آن در مسائل واقعی همان‌گونه که قبلاً هم ذکر شد به خاطر این که توانایی توصیف رفتار کلی پودر را ندارد، غیر عملی است [۸].

در شبیه‌سازی عددی رفتار مکانیکی پودرهای فلزی تمرکز اصلی روی دو مورد است، اول انتخاب مدل رفتاری<sup>۶</sup> مناسب و دوم الگوریتم اصطکاکی برای توصیف برهم کنش پودر و قالب است. برای مطالعه مدل‌های ماکرو و میکرومکانیکی به منبع [۱] مراجعه شود. در این مقاله به بررسی روش ماکرومکانیکی و مدل مورد استفاده یعنی مدل دراگر-پراگر می‌پردازیم.

### ۳-۱- مدل‌های پدیده‌شناسی فشردن

همان‌گونه که در بخش قبل ذکر شد، مدل‌های میکرومکانیکی می‌تواند بینش جالبی در مورد مکانیزم اتفاق افتاده در طول فشردگی در اختیار قرار بدهد. این مدل‌ها به‌طور مفهومی متقاعد کننده و خیلی موفق بوده است. به عنوان مثال در مورد توضیح نتایج آزمایشات سه‌محوری<sup>۷</sup> روی پودرهای فلزی نسبتاً کروی صدق می‌کند. برای بسیاری از پودرهای تجاری مدل‌های ماکرومکانیکی موفقیت

<sup>1</sup> Rigid-plastic

<sup>2</sup> Residual stress

<sup>3</sup> Flow

<sup>4</sup> Solid

<sup>5</sup> Updated

<sup>6</sup> Constitutive models

<sup>7</sup> Triaxial

بیشتری نسبت به مدل‌های میکرومکانیکی کسب کرده‌اند. به علاوه بیشتر آنالیزهای منتشر شده در مورد فشردگی پودر در اشکال ساده و پیچیده که این پودرها شامل پودرهای فلزی و سرامیکی است، بیشتر بر اساس مدل‌های ماکرومکانیکی است [۱۶]. مدل‌های سازگار زیادی برای شبیه‌سازی فشردگی وجود دارد اما در اینجا به همه آنها اشاره نمی‌شود و تنها مدل پرکاربرد دراکر-پراگر بررسی می‌شود. این مدل بیشترین کاربرد را در بین محققان دارد و کامل‌ترین مدل برای بررسی رفتار فشردگی پودرهای سرامیکی می‌باشد [۱۷].

### ۳-۱-۱- مدل دراکر-پراگر

مهم‌ترین مدل سازگاری که در شبیه‌سازی به روش المان محدود استفاده می‌شود مدل دراکر-پراگر یا در اصلاح مدل کپ<sup>۱</sup> است. مدل‌های مختلفی برای سطوح تسلیم متفاوت توسعه داده شده‌اند، اما همه آنها به نوعی یک رفتار سخت‌شوندگی یکسان را بیان می‌کنند. سطح تسلیم این مدل شامل خط شکست دراکر-پراگر<sup>۲</sup> یا سطح  $F_s$  است و نیز یک سطح کپ بیضوی که  $F_c$  نامیده می‌شود، این سطح تسلیم محدب ترکیبی را در صفحه تغییرناپذیرهای اول و دوم تنش<sup>۳</sup>  $(p-q)$  مطابق شکل زیر فراهم می‌نماید. معادلات نیز در پایین توضیح داده شده‌اند.

$$F_c = \sqrt{(p - p_a)^2 + (Rq)^2} - R(d + p_a \tan \beta) = 0 \quad (1)$$

$$F_s = q - p \tan \beta - d = 0 \quad (2)$$

که  $p$  فشار هیدروستاتیک (تنش میانگین) و  $q$  تنش معادل فون میسر است. پارامترهای  $R$  خروج از مرکز کپ،  $d$  استحکام چسبندگی و  $\beta$  زاویه چسبندگی که در مدل اصلی مقادیری ثابت هستند.  $p_a$  تابع سخت‌شوندگی وابسته به چگالی است. در شکل ۲ دو بسط مدل توسعه داده شده کپ دیده می‌شود: عرض از مبدأ<sup>۴</sup>  $T$  که مشخصه استحکام کششی پودر فشرده شده است. و استحکام تسلیم فون میسر  $\sigma_y$  برای مواد چگال. در داخل سطح تسلیم پودر رفتار الاستیک از خود نمایش می‌دهد. اگر تنش به سطح تسلیم برسد پودر رفتار پلاستیک از خود نشان می‌دهد، چگالی پودر افزایش می‌یابد، اگر حالت تنش روی کپ باشد. زمانی که حالت تنش به خط شکست برسد میزان تنش مطابق شکل کاهش پیدا می‌کند. انبساط (اتساع) بیانگر نرمی است بنابراین کرنش‌های موضعی و ترک ممکن است به وجود آید. هافستتر و همکاران [۱۸] فرمولاسیون تابع تسلیم مدل کپ را به منظور اطمینان از پایداری خوب مدل پیشنهاد دادند. این کار اخیراً توسط چترو [۱۹] برای پودرهای نرم توسعه داده شده است. برای بعضی اهداف کلی در بسته‌های المان محدود مانند آباکوس مدل دراکر-پراگر/کپ در شکل اصلی و اساسی خود پیاده‌سازی شده است. در برنامه پیاده‌سازی شده در نرم‌افزار آباکوس متغیر سختی  $p_b$  وابسته به کرنش حجمی (که معادل با چگالی است) است. در حالی که پارامترهای دیگر مانند گریز از مرکز  $R$ ، استحکام چسبندگی  $d$ ، زاویه چسبندگی  $\beta$  مقادیری ثابت هستند. همچنین استحکام خام با افزایش چگالی افزایش می‌یابد [۱۷].

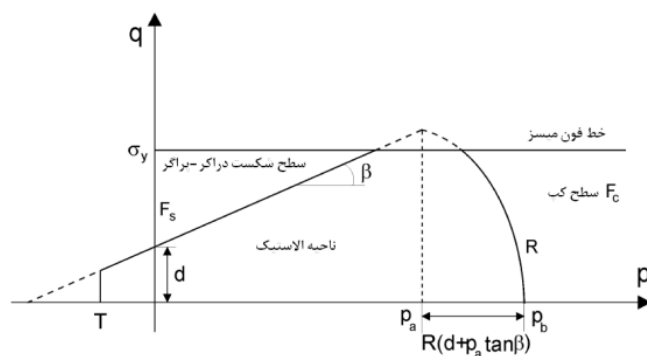
<sup>1</sup> Cap

<sup>2</sup> Drucker-prager failure line

<sup>3</sup> First and second stress invariants

<sup>4</sup> Tension cut off





شکل ۲- مدل دراگر-پراگر / گپ اصلاح شده [۱۷]

#### ۴- بررسی نتایج تحلیل اجزای محدود

برای حل مسئله فشرده‌سازی و توزیع چگالی در نمونه زیرکونیا از نرم‌افزار آباکوس استفاده شده است. در حل این مسئله از دو تئوری بسیار مهم استفاده شده است. اولین تئوری مورد استفاده، روش پنالتی برای توجیه مسئله تماس بین توده پودر و قالب، و توده پودر و پانچ می‌باشد. دومین تئوری مورد استفاده نیز روش اویلری-لاگرانژی می‌باشد، که برای جلوگیری از اعوجاج المان‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در دو قسمت بعدی این دو تئوری اساسی برای پیش‌بینی توزیع چگالی در نمونه توضیح داده شده است. از حلگر دینامیکی<sup>۱</sup> نرم‌افزار آباکوس برای حل مسائل شکل‌دهی استفاده می‌شود. چون اعمال نیرو توسط پانچ به توده پودر یک مسئله دینامیکی است. در این مساله از روش کنترل جابجایی استفاده شده است. یعنی میزان جابجایی نهایی به عنوان داده ورودی به نرم‌افزار وارد می‌شود. در اکثر مسائل شکل‌دهی از روش کنترل جابجایی بهره گرفته می‌شود چون در اینگونه مسائل با توجه به تغییرات زیاد نیرو (نوسانی بودن) استفاده از روش کنترل نیرو منطقی نیست.

#### ۴-۱- روش پنالتی

دو تئوری اصلی برای حل مسائل تماس استفاده می‌شود، که هر کدام از آنها دارای روشی متفاوت هستند. این دو تئوری عبارتند از: روش تابع پنالتی، روش لاگرانژی. تفاوت اصلی این دو روش در فرمولاسیون آنها برای انرژی پتانسیل سطوح تماس می‌باشد. روش پنالتی دارای مقبولیت بیشتری نسبت به روش لاگرانژی برای حل مسائل تماس است. روش پنالتی روشی بسیار مفید برای حل مسائل تماسی همراه با اصطکاک می‌باشد. اشکال اساسی روش لاگرانژی در همگرایی ضعیف آن در مسائل می‌باشد. روش پنالتی شامل اضافه کردن یک ترم پنالتی به انرژی پتانسیل برای افزایش دقت در حل مسائل تماس ترم پنالتی شامل ماتریس سختی سطح تماس می‌باشد. ماتریس سختی سطح تماس به ماتریس سختی کل اضافه می‌شود، و معادله نموی المان محدود آن به صورت زیر درمی‌آید:

$$[K_b + K_c]u = F \quad (3)$$

که  $K_b$  ماتریس سختی کل و  $K_c$  ماتریس سختی سطح تماس می‌باشد. که  $K_c$  یک ترم غیرخطی است. اندازه نیروی کل و

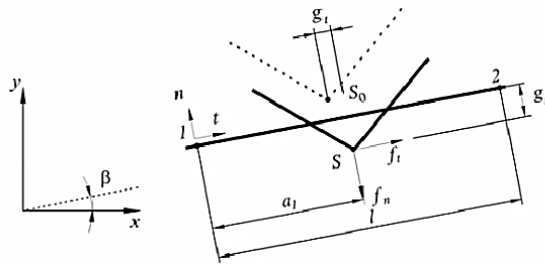
<sup>1</sup> Dynamic/explicit

جابجایی عبارتست از:

$$u^{tot} = \sum \Delta u \quad (5) \quad F^{tot} = \sum \Delta F \quad (4)$$

که  $F^{tot}$  بردار نیرو و  $u^{tot}$  بردار متناظر با جابجایی می‌باشند.

برای بدست آوردن ماتریس سختی، ناحیه تماس به یک سری از المان‌های تماسی تقسیم می‌شود. شکل ۳ نمای دو بعدی از المان تماسی را نشان می‌دهد، که شامل یک نود پیرو<sup>۱</sup> (نقطه S) و خط اصلی و مرجع که نقطه ۱ را به نقطه ۲ متصل می‌سازد.  $S_0$  نشان دهنده نود پیرو قبل از افزایش تدریجی نیرو می‌باشد و نقطه S بیانگر نود پس از بارگذاری می‌باشد.



شکل ۳- المان تماسی-روش پنالتی

نیروی مماسی در سطح تماس برابر با اندازه نیروی اصطکاکی می‌باشد، و از اینرو اولین تغییرات انرژی پتانسیل در المان تماسی برابر است با:

$$\delta \Pi_c = f_n \delta g_n + f_t \delta g_t = k_n g_n \delta g_t + \text{sgn}(g_t) \mu_d k_n g_n \delta g_t \quad (6)$$

که  $K_n$  ارائه دهنده یکی از ترم‌های تابع پنالتی برای بیان رابطه بین نیروی تماس و نفوذ این تماس در جهت عمود می‌باشد.  $K_t$  دیگر ترم پنالتی برای بیان رابطه بین نیروی تماس و نفوذ این تماس در جهت مماسی می‌باشد.  $g_n$  نفوذ در جهت عمود و  $g_t$  نفوذ در جهت مماسی را بیان می‌کنند [۲۰].

$$f_n = k_n g_n \quad (7)$$

$$f_t = -\text{sgn}(g_t) \mu_d (k_n g_n) \quad (8)$$

#### ۴-۲- روش اویلری-لاگرانژی<sup>۲</sup>

بسیاری از مسائل را نمی‌توان توسط مش‌های لاگرانژی آنالیز کرد. در مواردی که ماده به شدت دچار تغییر شکل می‌شود، المان‌های لاگرانژی نیز به تبع آن دچار اعوجاج می‌شوند، زیرا در روش لاگرانژی المان‌ها با ماده حرکت می‌کنند. به دلیل اعوجاج شدید المان‌ها، دترمینان ماتریس ژاکوبین منفی خواهد شد که پیامد آن، توقف محاسبات خواهد بود. بعلاوه در بسیاری از مسائل با تغییر شکل‌های بزرگ، بازسازی مش‌های لاگرانژی پروسه‌ای وقت‌گیر و پرهزینه خواهد بود.

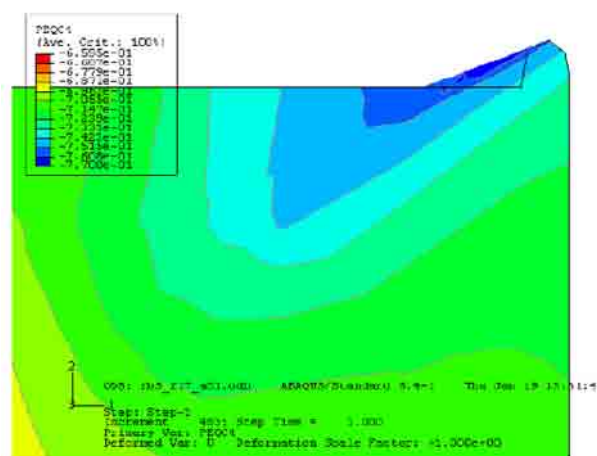
<sup>1</sup> Slave node

<sup>2</sup> Arbitrary Lagrangian-Eulerian method

در برخی از مسائل، روش‌های لاگرانژی ماهیتاً نامناسب است. به عنوان مثال، در مکانیک سیالات، معمولاً فقط محدوده خاصی از سیال مورد مطالعه قرار می‌گیرد. برای آنالیز این‌گونه مسائل، المان‌های اولری مناسب‌تر می‌باشد. در المان‌های محدود اولری، المان‌ها همگی ثابت هستند و ماده از درون آن حرکت می‌کند. بنابراین، المان‌های اولری در تغییر شکل‌های بزرگ ماده دچار اعوجاج نمی‌شوند، اما مهم‌ترین اشکال روش‌های اولری این است که رفتار موادی که پاسخ آنها وابسته به تاریخچه بارگذاری است در این روش‌ها به نحو مناسب مدل نمی‌شوند. از طرفی مدل سازی حرکت مرزهای جسم با المان‌های اولری مشکل است. در مسائلی که هم تغییر شکل‌های بزرگ و هم حرکت آزاد مرزهای جسم وجود دارد هیچ کدام از روش‌های لاگرانژی و اولری به تنهایی قابل استفاده نیست. هدف اصلی استفاده حداکثر از مزایای دو روش قبل و به حداقل رساندن معایب آن از طریق ترکیب، روش اویلری-لاگرانژی فرمولاسیون دو دیدگاه می‌باشد.

نمونه‌ای از یک تحلیل برای فرایند فشرده‌سازی در شکل ۴ نمایش داده شده و مشاهده می‌شود که المان‌ها بر اثر تغییر شکل زیاد دچار اعوجاج شده و فرایند شبیه‌سازی را دچار مشکل می‌کنند [۲۲،۲۱].

در این مساله فرکانس برابر با ۱۰ هرتز و مقدار مش در هر نمو<sup>۱</sup>، عدد ۱ وارد شده است. این اعداد بر حسب شدت تغییر شکل المان‌ها انتخاب می‌شود تا المان‌های موجود پس از اتمام حل دچار اعوجاج نشوند. مثلاً اگر میزان فرکانس بزرگ انتخاب شود شکل المان‌ها بسیار نامناسب و دارای اعوجاج زیادی خواهد بود.



شکل ۴- المان‌های دچار اعوجاج شده

## ۵- بحث بر روی نتایج

در این مقاله رفتار فشرده‌سازی پودر زیرکونیا که یک سرامیک است، مورد بررسی قرار می‌گیرد. ۶/۴ گرم پودر زیرکونیا در داخل قالبی استوانه‌ای به قطر ۱۳/۱ میلی‌متر ریخته شده است، ارتفاع پودر در داخل قالب به ۲۵/۳ میلی‌متر می‌رسد. چگالی اولیه پودر با استفاده از این اطلاعات قابل محاسبه است:

<sup>1</sup> Remeshing sweeps per increment

$$\rho_{\text{اولیه}} = \frac{m}{V} = \frac{6/4}{\pi \times 6/55^2 \times 25/3} = 1/88 (\text{g/cm}^3)$$

اطلاعات مربوط به چگالی تئوری و ضرایب الاستیک، شامل مدول یانگ و ضریب پواسون در جدول ۱ آورده شده است.

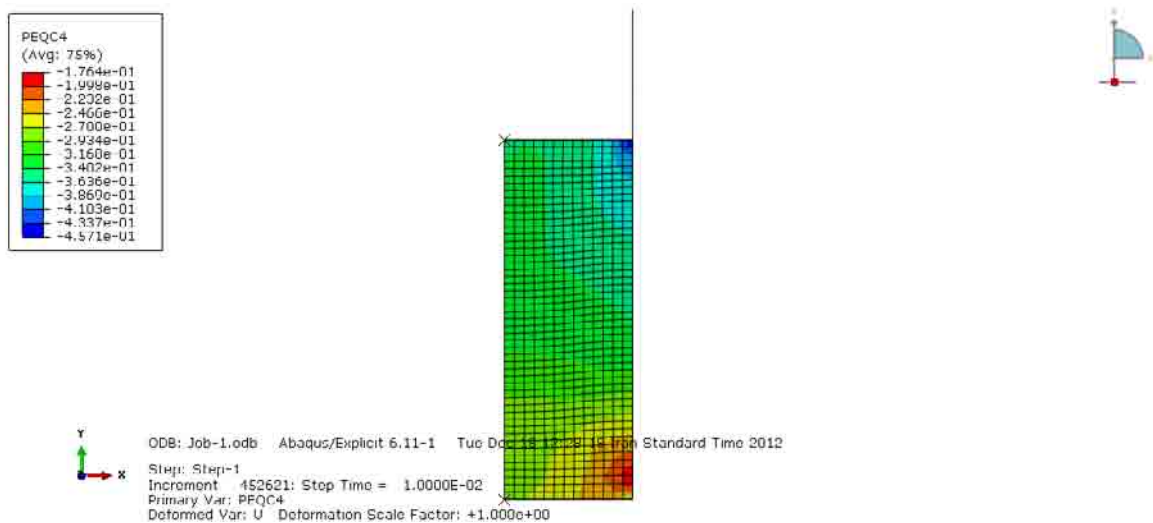
جدول ۱- خواص فیزیکی زیرکونیا [۲]

۶/۰۸	دانسیتته تئوری ( $\text{g/cm}^3$ )
۲۰۶	مدول یانگ ( $\text{GPa}$ )
۰/۳۱	ضریب پواسون

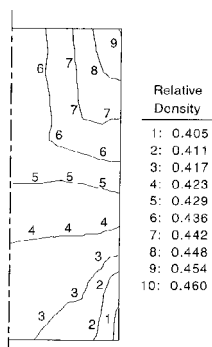
چگالی اولیه نمونه برابر با ۱/۸۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب است، با تقسیم این مقدار بر چگالی تئوری که برابر با ۶/۰۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب است، مقدار چگالی نسبی به دست می‌آید. مقدار چگالی نسبی اولیه برابر با ۰/۳۱ است و بعد از فشردن در قالب به چگالی نسبی ۰/۴۶ رسیده است. علت این چگالی نسبی کم این است که سرامیک‌ها بعد از عملیات فشرده‌سازی سرد اولیه چگالی‌های پایینی را نتیجه می‌دهند و بعد از عملیات تفجوشی می‌توان به چگالی‌های بالاتری رسید، اما در فلزات این مقادیر بالاتر است. ضرایب مربوط به منحنی دراکر-پراگر به دست آمده از آزمایشات سه‌محوری انجام شده به قرار زیر می‌باشد [۳]:

ضریب اصطکاک بین پودر و قالب نیز در این مثال برابر با ۰/۱۷ در نظر گرفته شده است و از تئوری پنالتی برای حل مسئله تماس بین پودر و قالب استفاده شده است.

برای پیش‌بینی رفتار فشرده‌سازی پودر زیرکونیا از نرم‌افزار آباکوس و حلگر دینامیکی آن برای این کار بهره گرفته شده است. نتایج حاصل از پیش‌بینی رفتار فشرده‌سازی پودر زیرکونیا با استفاده از روش المان محدود با کار آزمایشگاهی انجام شده توسط کیم و همکارانش [۲] مقایسه شده و انطباق بسیار خوبی مشاهده شده است.



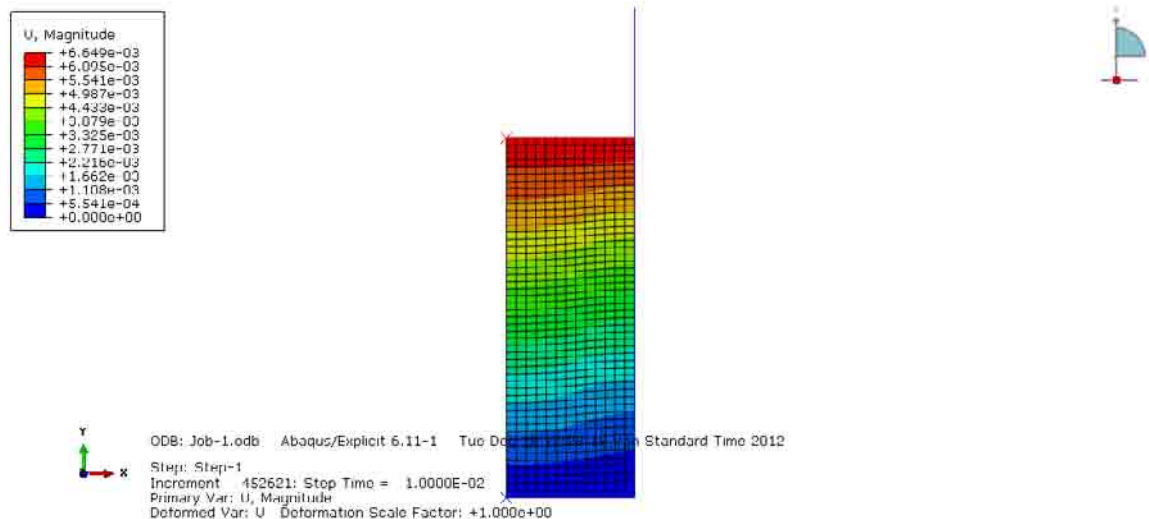
شکل ۵- کانتور توزیع چگالی نسبی به دست آمده برای نمونه زیرکونیا به دست آمده از آباکوس



شکل ۶- کانتور توزیع چگالی به دست آمده از آزمایشگاه [۲]

با مقایسه شکل‌های ۵ و ۶ می‌توان دریافت که نتایج حاصله از شبیه‌سازی فرایند فشردگی زیرکونیا و کانتورهای به دست آمده از توزیع چگالی این تحقیق همخوانی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی و نتایج المان محدودی انجام شده توسط کیم و همکارانش [۲] دارد. در کانتور آزمایشگاهی به دست آمده برای زیرکونیا نیز مشاهده می‌شود که گوشه‌های سمت راست بالا و پایین به ترتیب دارای بیشترین و کمترین چگالی هستند، که در کار نرم‌افزاری انجام شده در این تحقیق نیز نتایج توزیع چگالی به همین گونه می‌باشد. علت این مسئله وجود اصطکاک است در واقع در گوشه بالا سمت راست پانچ کاملاً با توده پودر در تماس است و بیشترین تنش اعمالی به این ناحیه اعمال می‌شود، و در گوشه سمت راست پایین نیز باز هم به علت وجود عامل اصطکاک کمترین تنش اعمالی وجود دارد.

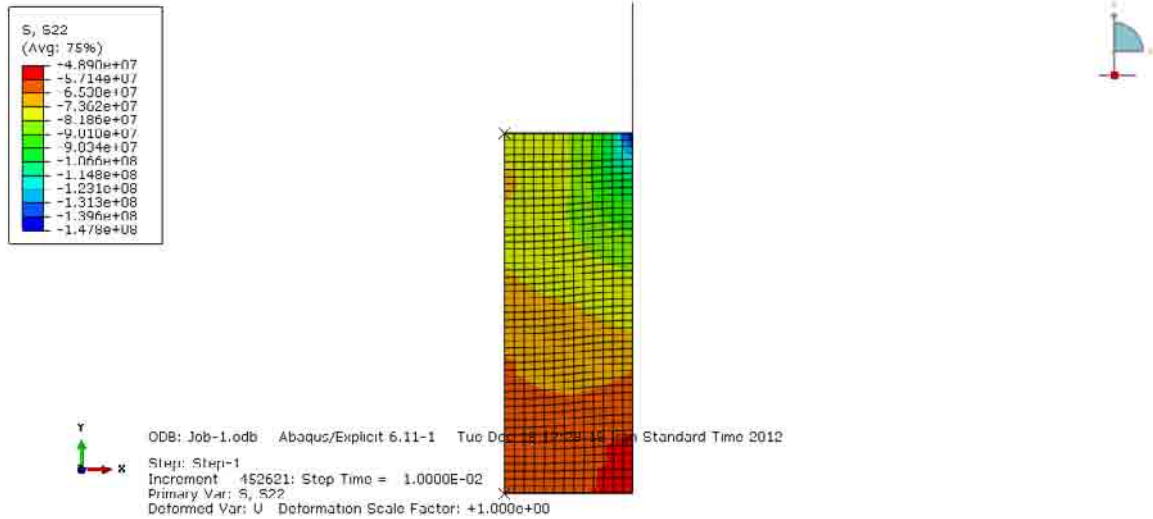
U نیز نشانگر مجموع جابجایی‌هاست، و کانتور مربوط به جابجایی در شکل ۷ آورده شده است.



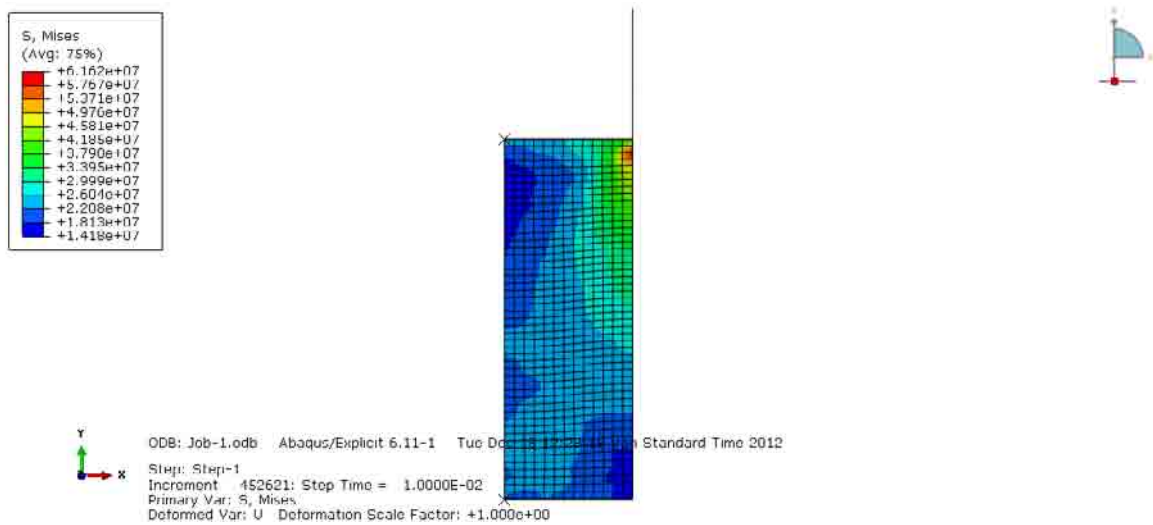
شکل ۷- کانتور توزیع جابجایی برای زیرکونیا به دست آمده از آباکوس.

شکل ۱۱ نیز تایید کننده موضوع بحث شده برای کانتور توزیع چگالی می‌باشد، یعنی جابجایی‌ها در راستای قائم کاهش پیدا می‌کند، و عامل آن نیز موضوعی جز اصطکاک نمی‌باشد. علامت‌های مثبت و منفی در کانتورها به خاطر حرکت در جهت‌های مثبت و منفی محورها می‌باشند. در واقع قسمت‌های بالایی پودر که نزدیکتر به پانچ اعمال نیرو هستند، بیشتر جابجا شده و چگال‌تر شده‌اند.

S22 نشان دهنده تنش‌های اصلی در جهت محورهای Y می‌باشد، S12 تنش برشی در نمونه و S, MISES تنش فون میسر را بیان می‌کنند. که در اشکال ۸ تا ۱۰ نتایج این تنش‌ها نمایش داده شده‌اند.

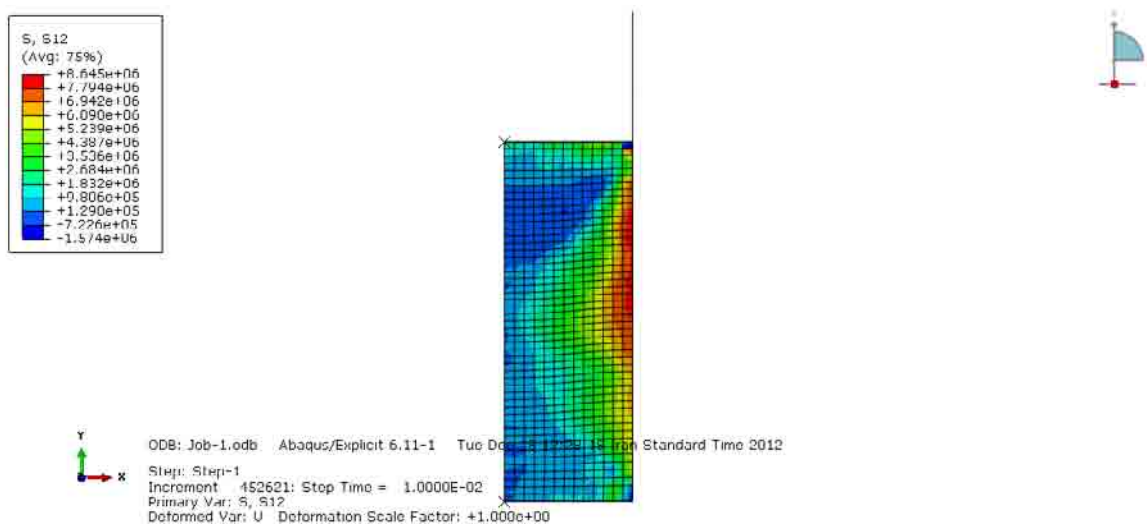


شکل ۸- کانتور تنش اصلی در جهت Y برای زیرکونیا به دست آمده از آباکوس



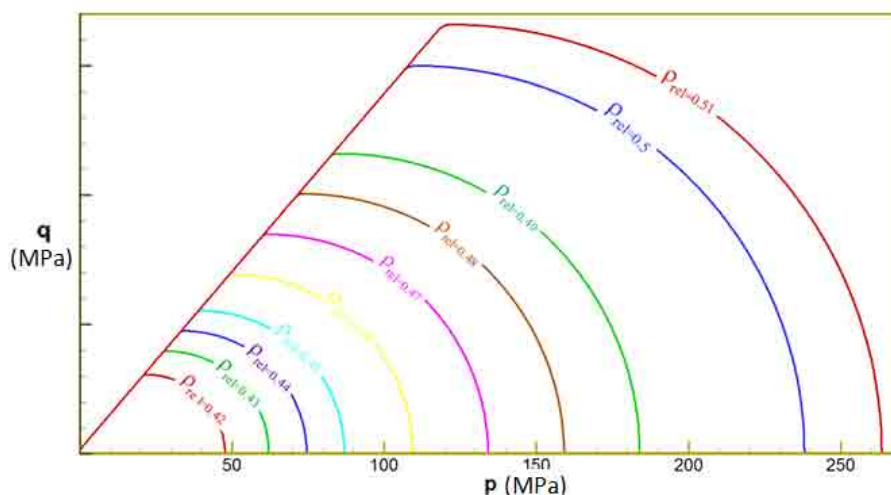
شکل ۹- کانتور تنش فون میسر برای زیرکونیا به دست آمده از آباکوس

از روی کانتورهای تنش فون میسر و نیز تنش قائم می‌توان فهمید که بیشترین تنش باز هم در گوشه سمت راست بالا و کمترین تنش در گوشه سمت راست پایین اتفاق می‌افتد، که علت وجود اصطکاک می‌باشد، وجود اصطکاک در مسئله باعث تغییرات در تغییر مکان، توزیع چگالی، توزیع تنش در سطح قطعه می‌گردد. بطوریکه در برخی اوقات اصطکاک باعث به وجود آمدن ناحیه یا نواحی با چگالی نسبی کم یا زیاد نسبت به بقیه نقاط قطعه می‌گردد، که این نقاط را نقاط ضعف قطعه می‌گویند. بیشترین تاثیر مسئله اصطکاک در نقاطی از گوشه‌های قالب است که در آن نقاط پودر نمی‌تواند به راحتی تغییر مکان یا جابجایی داشته باشد، در نتیجه در این نواحی چگالی نسبی یا کمتر یا بیشتر از نواحی دیگر می‌باشد.



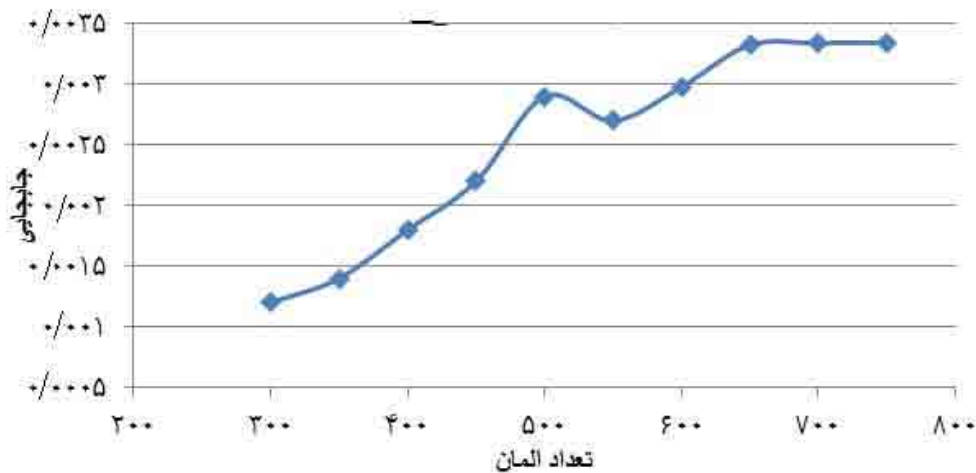
شکل ۱۰- کانتور تنش برشی برای زیرکونیا به دست آمده از آباکوس

با بررسی تنش برشی در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود که در نقاطی که تماس بین قالب و پودر وجود دارد، مقدار تنش برشی ماکزیمم است.



شکل ۱۱- منحنی دراگر-پراگر برای دانسیته‌های مختلف با در نظر گرفتن ناحیه انتقال برای زیرکونیا

شکل ۱۱ نشان دهنده منحنی دراگر-پراگر برای زیرکونیا است. در این شکل منحنی دراگر-پراگر با در نظر گرفته شدن ناحیه انتقال است. وجود ناحیه انتقال باعث تغییر مسطح خط شکست برشی به کپ می‌شود. علت اصلی وجود این ناحیه، ناپایداری‌هایی است که در کار شبیه‌سازی با آن برخورد می‌شود. در واقع عدم وجود ناحیه انتقال ممکن است، که باعث می‌شود که یک گوشه‌در منحنی پدیدار شود و باعث ایجاد خطاهای عددی در حل شود. در شکل ۱۲ نیز مطالعه مش بر اساس جابجایی صورت گرفته و تعداد المان بهینه ۶۵۰ المان مشخص شده است.



شکل ۱۲ - مطالعه مش

## ۶- نتیجه‌گیری

نتایج کانتورها حاکی از نقش غیر قابل انکار اصطکاک بین پودر و قالب و پانچ روی توزیع چگالی، و نیز تنش اعمال شده از پانچ به توده پودر و نیز تنش‌های برشی به وجود آمده است. ماکزیمم چگالی‌های به دست آمده برای نمونه‌ها در قسمت‌های نزدیک به پانچ و دیواره قالب بوده و مینیمم چگالی در قسمت‌های دور از پانچ اعمال نیرو و باز هم در نزدیکی دیواره‌های قالب مشاهده شده است. اصطکاک باعث عدم انتقال تنش اعمالی به قسمت‌های دورتر از پانچ نمونه شده و همین عدم توزیع یکنواخت تنش باعث به وجود آمدن نقاطی که دارای چگالی کمتری نسبت به سایر قسمت‌ها هستند می‌شود در واقع یک گرادیان چگالی در نمونه‌های فشرده شده از پرس تک‌محوری ایجاد می‌شود که در بعضی مواقع اختلاف چگالی نسبی در حد ۳۰٪ در قسمت‌های مختلف را ایجاد می‌کند، که این موضوع نقطه ضعف بزرگی برای قطعات تولید شده به این روش می‌باشند. کانتورهای توزیع تنش نیز شکلی شبیه به کانتورهای توزیع چگالی دارند در واقع در نقاط پایین نمونه باز هم به علت دوری از پانچ اعمال نیرو تنش کمتری منتقل شده است. و کانتورهای توزیع تنش برشی هم بیان می‌دارد که در نقاط تماسی که اصطکاک وجود دارد میزان تنش برشی هم بیشتر از سایر قسمت‌های توده است.

نتایج به دست آمده در مقایسه با کار آزمایشگاهی دارای دقتی بالا و خطایی در حدود ۳٪ می‌باشد.

## مراجع

- [۱] ر. بنی‌عامریان، م. فرهادی‌نیا، ح. ر. بهاروندی، بررسی روش‌های مدل‌سازی فرایند فشرده‌سازی پودر، مجله تحقیق و توسعه مواد پرانرژی، زمستان ۹۱.
- [2] K. T. Kim, S. W. Choi., "Densification Behavior of Ceramic Powder under Cold Compaction", ASME, vol 122, pp. 238-244, 2000.
- [3] H. Kashani Zadeh, Finite element analysis and experimental study of metal powder compaction,



- PHD THESIS, Queen's University Kingston, Ontario, Canada, 2010.
- [4] A. R. Khoei, computational plasticity in powder forming process, Elsevier, pp14-45, 2005.
- [5] P. Doremus, Model input data failure, Springer, pp. 95-103, 2008.
- [6] D. Bortzmeyer, "Modeling Ceramic Powder Compaction", Powder Technol., 70, No. 2, pp. 131-139, 1992.
- [7] A. K. Ihsan, Powder compaction finite element modeling and experimental validation, PhD thesis, UWS, mechanical eng, 1995.
- [8] R. M. German, Powder Metallurgy Science, Metal powder industries federation, pp. 84-96, 1984.
- [9] W. A. M. Brekelmans, J. D. Janssen, A. A. F. van de Ven, "An Eulerian approach for die compaction processes."; Int. J. Numer. Meth. Engn, pp. 509-524, 1991.
- [10] K. Mori; K. Osakada, "Analysis of the Forming Process of Sintered Powder Metals by a Rigid Plastic Finite-Element Method."; Int. J. Mech. Sci, 29, pp. 229-238, 1987.
- [11] M. F. Ashby, "Background Reading HIP 7.0", Univ. of Cambridge, pp. 96-106, 1998.
- [12] A. C. F. Cocks "Mechanics of Powder Compaction", Engineering Materials and Processes, 2008, pp 165-174.
- [13] G. Hofstetter, J. C. Simo, R. L. Taylor, "A Modified Cap Model." Closest Point Solution Algorithms; Comp Struct, vol 46, pp. 203-214, 1993.
- [14] H. Chtourou, M. Guillot, A. Gakwaya, "Modeling of the metal powder compaction process using the cap model." Part II. Numerical implementation and practical applications; Int J Solids Structures, vol 39, pp. 1077-1096, 2002.
- [15] D. C. Drucker, "A definition of a stable inelastic material.", J. Appl. Mech. 1959, vol 26, pp. 101-106, 1959.
- [۱۶] م. آناهید، ا. ر. خویی، کاربرد روش اولر - لاگرانژ دلخواه در مدل سازی عددی تغییر شکل های بزرگ الاستو-پلاستیک، اولین کنگره مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۳.
- [17] A. R. Khoei, M. Anahid, K. Shahim, H. Dor Mohammadi, "Arbitrary Lagrangian-Eulerian method in plasticity of pressure-sensitive material: application to powder forming processes, Springer, *Comput Mech*, vol 42, pp 13-38, 2008.



## بررسی اثر ضخامت لایه دیرگداز پاتیل حمل فولاد شرکت فولاد مبارکه بر افت دما در فاصله بارگیری تا بارریزی با استفاده از روش المان‌های محدود

احسان شاه محمدی<sup>۱</sup>، فرهاد گلستانی فرد<sup>۱</sup>، اردشیر نظامی نیا<sup>۲</sup>، محمد علی توحیدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> مجتمع فولاد مبارکه

e.shahmohamadi66@gmail.com

**چکیده:** هدف این پژوهش بررسی اثر ضخامت لایه دیرگداز پاتیل حمل فولاد بر افت دما در فاصله بارگیری تا بارریزی با استفاده از روش المان‌های محدود می‌باشد. در این طرح با استفاده از شبیه سازی کامپیوتری و استفاده از نرم‌افزار Ansys اثر تغییر ضخامت لایه دیرگداز بر افت دما بررسی شد. جنس دیرگدازها از انواع AMC، Mgo-C و مونولیتیکی بوده که ضخامت و جنس لایه کاری از ۵۰٪ تا ۱۵۰٪ مقدار واقعی ابعادی خود تغییر داده شد. با استفاده از نرم افزار پروفیل دمایی مشخص و افت دمایی مذاب و سایر لایه‌های درونی پاتیل وابسته به ضخامت دیرگداز در طول گردش پاتیل تعیین گردید. نتایج حاصله با مقادیر واقعی مقایسه شده و صحت آن‌ها با اختلاف کم از مقادیر واقعی تایید شده است.

**کلید واژه:** شبیه سازی دیرگداز، انتقال حرارت پاتیل، پروفیل حرارتی، المان محدود، طراحی دیرگداز، پاتیل فولادسازی

### ۱- مقدمه

اهمیت دیرگداز در فولادسازی ثانویه از آن جهت است که انجام فرآیندها نیاز به زمان داشته و بدیهی است توانایی دیرگداز برای نگهداری مذاب در پاتیل برای زمان طولانی مستلزم انتخاب صحیح دیرگدازها با پایداری ترمومکانیکی و مقاومت به خوردگی بیشتر است. لازم به ذکر است که مجموعه این عوامل باعث شده است که متالورژی ثانویه، پر مصرف‌ترین بخش فولادسازی از لحاظ مصرف دیرگداز باشد [۱]. از آنجایی که پوشش لبه پاتیل (دهانه) اغلب در معرض تنش‌های ترمومکانیکی قرار می‌گیرد، معمولاً از جرم‌های آلومینا بالا در آن استفاده می‌شود. خط سرباره به دلیل تماس مداوم با سرباره خورنده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با توجه به شرایط سرباره در فولادسازی، لازم است که نسوزهای مصرفی در این ناحیه از نوع بازی انتخاب شوند [۲]. به طور کلی نسوزهایی که برای این ناحیه مورد استفاده قرار می‌گیرند بر پایه منیزیا بوده که از آن جمله می‌توان به آجرهای منیزیت-کربنی و آلومینا بالا اشاره کرد. از این میان دو مورد اول اغلب در کوره‌های پاتیلی و آجرهای آلومینا بالا در پاتیل‌های معمولی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ناحیه دیواره‌های کناری از زیرخط سرباره شروع شده و تا ناحیه پاشنه ادامه می‌یابد. آجرهای این ناحیه اغلب از جنس منیزیت-کربنی هستند، نسوزهای این نواحی می‌بایست علاوه بر مقاومت به خوردگی خوب، مقاومت به سایش بالایی هم داشته باشند. آجرهایی که در دیواره مورد استفاده قرار می‌گیرند اغلب از جنس منیزیت-کربنی می‌باشند. هرچند که از آجرهای منیزیباند رزینی یا باند مستقیم و آجرهای آلومینایی نیز استفاده می‌گردد [۲].

در ناحیه بین خط سرپاره و دیواره کناری ناحیه‌ای به نام ناحیه واسط تعریف می‌شود. در ناحیه واسط به علت تفاوت بین ضریب انبساط حرارتی آجرهای منیزیت-کربنی خط سرپاره و نسوزهای دیواره کناری و همچنین کم کردن کربن دهی نسوزهای خط سرپاره به مذاب، استفاده از آجرهای آلومینا-منیزیا-کربن<sup>۱</sup> رواج یافته است. این آجرها در مقابل خوردگی و نفوذ سرپاره و همچنین فرسایش و نفوذ ناشی از جریان مذاب و نیز اکسیداسیون گرافیت مقاومت داشته، به علاوه با تشکیل اسپینل درجا سبب بهبود مقاومت به خوردگی در برابر سرپاره و مقاومت به شوک حرارتی می‌شود. کف پاتیل معمولاً از آجرهای آلومینا-منیزیا-کربن، منیزیت-کربنی و یا آجرهای آلومینا بالا استفاده می‌شود. همچنین معمولاً در اطراف کف از جرم‌های کوبیدنی منیزیت-کرومیتی باند شیمیایی نیز استفاده می‌شود [۲].

پیشرفت در سرعت محاسبات و حافظه کامپیوترها منجر به توسعه قابل توجهی در کاربرد شبیه‌سازی کامپیوتری در صنعت شده است. این امر موجب شده است که بتوان طراحی‌های پیچیده را در صنعت دیرگداز اجرا کرد. با توجه به تاثیر مستقیم مدت زمان لازم برای نوچینی دیرگدازها بر راندمان تولید کارخانه فولادسازی بهینه‌یابی در طراحی دیرگداز توسط نرم افزارهای جدید بسیار مهم خواهد بود.

#### مشخصات پاتیل شبیه سازی شده

قطر دهانه ۴۱۰۸ mm

در دهه‌های اخیر، روش المان‌های محدود به عنوان یک ابزار مهم مهندسی در میان تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان دیرگداز تبدیل شده است. زیرا این روش به عنوان یک تکنیک موثر برای طراحی محصول و بهینه‌سازی فرآیند به کار می‌رود. این آنالیز یک روش عددی می‌باشد که می‌توان آن را برای محاسبه توزیع دما، تغییر شکل و تنش در تمام ساختارها به کار برد [۳]. در تحقیق حاضر توسعه و تدوین یک مدل ریاضی برای پیش‌بینی رفتار حرارتی و پروفیل دمایی جداره دیرگداز پاتیل صورت گرفته است. این مدل می‌تواند در پیش‌بینی مناطق بحرانی از لحاظ شوک حرارتی و سایر جنبه‌های مهم در طراحی کمک شایانی بنماید. در واقع این پیش‌بینی‌ها می‌تواند به عنوان راهنمایی در طراحی و توسعه دیرگدازهای پاتیلی موثر و برای مقاصد خاص به کار برده شوند [۴]. اما تاکید می‌شود که پیش‌بینی پروفیل دمایی تنها نتایج تخمینی را تامین می‌کند. به همین دلیل مهم است که چنین پیش‌بینی‌هایی به وسیله داده‌های آزمایشگاهی تایید شوند. از این رو با استفاده از ترموکوپل موجود در محیط واقعی اندازه‌گیری‌هایی از دمای مذاب در شرایط نزدیک به مدل سازی انجام شده است [۵]. دو فاکتور دمای دیواره فولادی پاتیل و حجم مفید پاتیل-که متاثر از ضخامت دیرگداز است- دو مسئله بحرانی است که بایستی در طراحی دیرگداز پاتیل لحاظ شود. هدف این پروژه ارائه مدل ریاضی است که بتوان با حل آن و در دست داشتن دو شرط مرزی محاسبات هزینه و محدودیت‌های تکنیکی، ضخامت بهینه را در پاتیل مربوطه تعیین نمود.

## ۲- روش پژوهش

### ۲-۱- مدلسازی

با توجه به شکل اصلی نمونه و نقشه‌های دریافتی ابعاد دقیق مورد نیاز برای مدلسازی از پاتیل بدست آمد. شکل ۱ نقشه‌ی پاتیل

<sup>۱</sup> AMC

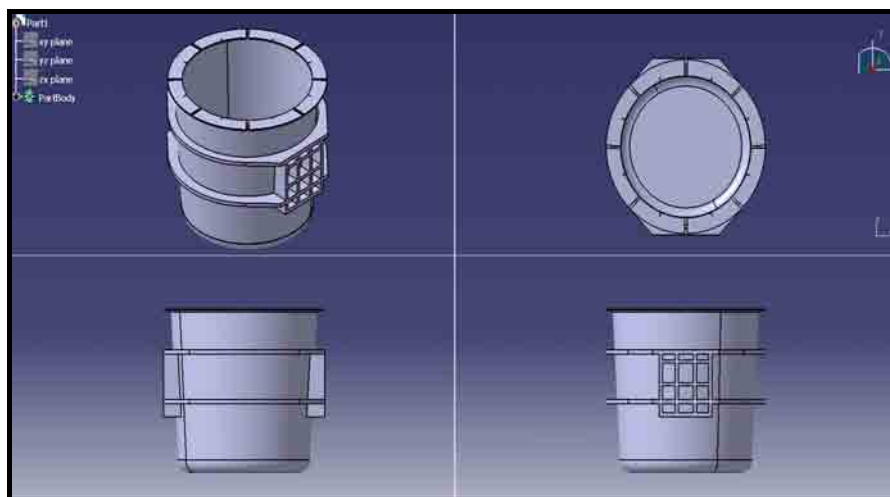
۲۰۰ تنی فولاد مبارکه است که مدلسازی شده و مورد تحلیل حرارتی قرار گرفت.

ظرفیت	حجم	ارتفاع	قطر کف
۲۰۰ تن	۱۸۵m <sup>3</sup>	۴۱۹۵mm	۳۳۶۲mm



شکل ۱

برای ترسیم شکل پاتیل از نرم افزار catia استفاده شد. شکل ۲ نمای سه بعدی پاتیل در نرم افزار catia، مطابق با اندازه های اخذ شده می باشد. مدل پس از طراحی به محیط Ansys انتقال داده شد.



شکل ۲- نمای سه بعدی از مدل پاتیل در محیط Catia

بعد از اینکه لایه ی دیرگداز وارد طراحی مدل شد، خواص حرارتی لایه ها نیز بایستی وارد مدلسازی شود. اطلاعات حرارتی آجرها از شرکت تولیدکننده ی آجرها اخذ شد و بعضی خواص موردنیاز نیز که در شرکت تولید کنندگی آجر ارائه نشده بود از منابع اخذ شد. برای مثال مشخصات و ترکیب شیمیایی مربوط به دیرگدازهای ناحیه دیواره پاتیل در جدول ۱ و ۲ قابل مشاهده است.

داده‌های خاص مربوط به هر ناحیه پاتیل به لایه‌های مدل سه بعدی طراحی شده اعمال شد.

جدول ۱- مشخصات آجرهای دیرگداز ناحیه دیواره پاتیل جهت استفاده در شبیه سازی

جنس لایه			خواص حرارتی
AMC	Monolithic	مذاب	
۳۹۰۰	۲۷۰۰	۷۰۰۰	دانسیتته ( $\text{kg/m}^3$ )
۳۱۲۰	۲۰۸۰	۴۶۹	ظرفیت حرارتی ( $\text{j/kg}^\circ\text{C}$ )
۴	۶	۵۲	هدایت حرارتی ( $\text{W/m} \cdot ^\circ\text{k}$ )

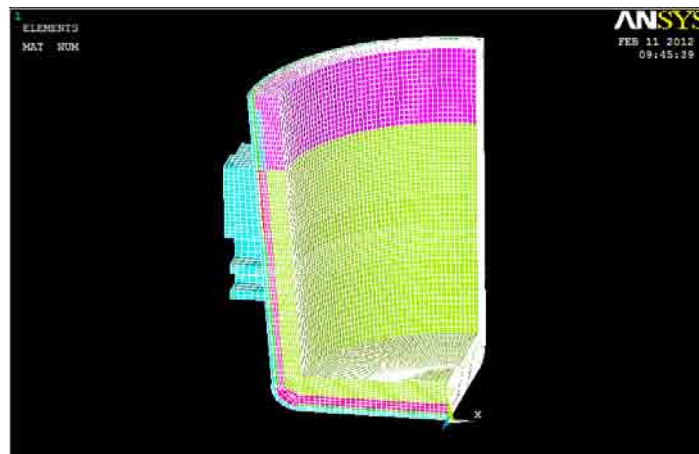
جدول ۲- ترکیب شیمیایی آجرهای دیرگداز ناحیه دیواره پاتیل

ترکیب شیمیایی	محل کاربرد	نام دیرگداز
$85\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{SiO}_2 - 1.8\% \text{CaO} - 1.1\% \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.7\% \text{TiO}_2$	به عنوان لایه ثابت در کل بدنه پاتیل	جرم منولیتیک Low cement Alumina castable
$78\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 10\% \text{MgO} - 7\% \text{C} - 1.5\% \text{SiO}_2 - 1\% \text{TiO}_2 - 0.6\% \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.2\% \text{CaO}$	لایه کاری در دیواره در حال تماس با مذاب	AMC 7- (Parsilumag 7)

## ۲-۲- شبیه سازی

### ۲-۲-۱- تعیین مش بندی و ابعاد تحلیلی مناسب

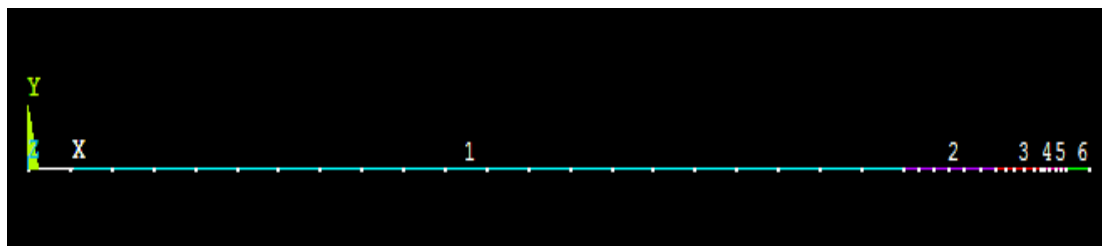
از آنجایی که شکل پاتیل دارای تقارن بود یک چهارم از پاتیل مدلسازی شد. در مرحله مش بندی برای امتحان مش بندی ارزیابی داده‌ها از ۴۰۰۰۰ گره آغاز شد با افزایش تعداد گره‌ها از ۷۰۰۰۰ گره نتایج تغییر چندانی نداشت که برای اطمینان بیشتر ۷۸۰۰۰ گره برای مدلسازی انتخاب شد. (شکل ۳)



شکل ۳- نمای سه بعدی مش بندی آجرچینی

از آنجایی که خود مدل سه بعدی نیز دارای تقارن بود پاتیل به صورت یک بعدی نیز شبیه‌سازی شد که این مدل برای پنج ناحیه‌ی کف، دستک قسمت بالایی وسط و انتهای بدنه پاتیل در نظر گرفته شده است، نزدیکی نتایج بدست آمده از مدل سه

بعدی و مدل یک بعدی مدل یک بعدی را قابل اطمینان تر ساخت و از آنجایی که سرعت تحلیل و اعمال تغییرات در ابعاد و جنس لایه‌ها در مدل یک بعدی سریع تر می‌بود، برای ادامه کار مدل یک بعدی انتخاب شد. (شکل ۴)



شکل ۴- نمای یک بعدی مشبندی آجرچینی و مذاب. شماره (۱) مذاب (۲) آجر آلومینا منیزیا گرافیتی<sup>۱</sup> (۳) جرم مونولیتیکی (۴) پوشش سرامیکی<sup>۲</sup> (۵) فولاد (۶) هوا

در مورد تعداد گره‌های مدل‌های یک بعدی نیز تعداد گره‌ها از ۲۴ گره برای حل مسئله آغاز شد با افزایش تعداد گره‌ها به ۳۰ گره اختلاف جواب‌ها با افزایش تعداد گره ناچیز شد و جواب‌ها همگرا شدند. بنابراین برای اطمینان بیشتر تعداد ۴۰ گره - ۱۰ گره بیشتر از ۳۰ گره برای اطمینان بیشتر - تعداد مناسبی برای حل مسئله انتخاب شد. دقیقاً همین مراحل برای تعیین بازه‌های زمانی مورد تحلیل<sup>۳</sup> نیز اعمال شده است. در جدول ۳ و ۴ روند کاهش درصد خطا برای انتخاب تعداد گره و بازه زمانی مناسب مشاهده می‌شود. لازم به ذکر است برای محاسبه همگرایی جواب‌ها، ابتدا یک مقدار اولیه در نظر گرفته می‌شود سپس با افزایش تعداد اولیه و حل معادله تغییر مقدار جواب نسبت به حالت قبلی به عنوان درصد خطا تعیین می‌شود هرچه خطا کمتر شود مقدار انتخاب شده مناسب‌تر است.

جدول ۳- تعیین تعداد گره مناسب

تعداد گره	تعداد المان	نتیجه افت دمایی بر حسب درجه سانتی گراد	درصد خطا
مقدار اولیه ۲۴	۲۱	۳۴/۶۵۲	۰
۲۵	۲۲	۳۵/۴۳۵	۲/۲۶
۲۶	۲۳	۳۵/۹۳۱	۱/۶
۲۷	۲۴	۳۶/۴۳۲	۱/۳۹
۲۸	۲۵	۳۶/۵۵۱	۰/۳
۲۹	۲۶	۳۶/۵۵۵	۰/۰۱
۳۰	۲۷	۳۶/۵۵۷	۰/۰۰۸
۴۰	۳۷	۳۶/۵۵۷۱۴	۰/۰۰۰۳۸

<sup>1</sup> AMC

<sup>2</sup> Ceramic blanket

<sup>3</sup> Time steps

جدول ۴- تعیین بازه زمانی تحلیل مناسب

درصد خطا	افت حرارتی بر حسب دما	زمان time step
۰	۳۶/۱	مقدار اولیه ۲۵
۰/۶۱	۳۶/۳۲	۳۰
۰/۳۹	۳۶/۴۶	۳۵
۰/۱۳۷	۳۶/۵۱	۴۰
۰/۱۳	۳۶/۵۵۱	۴۵
۰/۰۱۶	۳۶/۵۵۷۱۴	۶۰

### ۲-۲-۲- اعمال گام‌های زمانی پروسه پاتیل به مدل تحلیلی

بر اساس اطلاعات دریافت شده از نحوه گردش پاتیل زمان و دماهای مراحل مختلف گردش پاتیل به مدل مورد نظر اعمال شد (جدول ۵) و بر همین اساس ادامه عملیات تحلیلی توسط نرم افزار Ansys صورت گرفت. طی این عملیات تحلیلی، دماهای اجزای مختلف پاتیل شامل مذاب و سایر لایه‌های دیرگداز دیواره مرکب و جداره فلزی پاتیل اعمال شد و در بازه‌های زمانی مختلف چرخش پاتیل انتقال حرارت در جداره‌ها محاسبه و دمای مذاب و لایه‌های دیرگداز ثبت شد.

جدول ۵- زمان‌بندی‌های اعمال شده در مدل

گردش پاتیل	زمان آغاز ثانیه	زمان پایان ثانیه	طول زمان ثانیه	تعداد substep	نوع بارگذاری	دمای اعمالی °C
پیش گرم	۰	۱۸۰۰۰	۱۸۰۰۰	۳۰۰	خطی	۱۱۰۰
انتقال به بارگیری	۱۸۰۰۰	۲۰۷۰۰	۲۷۰۰	۴۵	خطی	سرد شدن
بارگیری	۲۰۷۰۰	۲۱۰۰۰	۳۰۰	۵	خطی	۱۶۲۵
انتقال به LF	۲۱۰۰۰	۲۵۸۰۰	۴۸۰۰	۸۰	خطی	سرد شدن
LF	۲۵۸۰۰	۲۸۸۰۰	۳۰۰۰	۵۰	خطی	۱۵۹۰
انتقال به بارریزی	۲۸۸۰۰	۳۰۰۰۰	۱۲۰۰	۲۰	خطی	سرد شدن

### ۲-۳- آزمون صحت سنجی

در نهایت برای اطمینان از صحت داده‌ها آزمایشات تعیین دما در مرحله نهایی گردش پاتیل با استفاده از ترموکوپل صورت گرفت. در این مرحله با استفاده از ترموکوپل دمای مذاب ثبت شد تا با نتایج حاصل از شبیه سازی کامپیوتری مقایسه شود.

### ۳- نتایج و بحث

در این قسمت ابتدا نتایج حاصل از شبیه سازی که شامل پروفیل دمایی در سه ناحیه دیواره، دستک و کف می‌باشد، نمایش داده شده است. در قسمت بعد با اعمال تغییرات در عامل ضخامت دیرگداز تاثیر این عوامل روی افت دما بررسی شده است. اثر



این عوامل در نمودارهایی نشان داده شده که بیانگر تغییرات دمایی نواحی مختلف پاتیل با تغییر عوامل مذکور می‌باشد. اثر این عوامل به صورت معادلات ریاضی نیز بیان شده که بیانگر رفتار سامانه در مقابل عامل متغیر می‌باشد. در قسمت آخر نیز عملیات اعتبار سنجی با مقایسه‌ی دماهای بدست آمده از نمونه‌ی واقعی با نتایج حاصل از شبیه سازی، ارائه شده است.

#### ۴- فرضیات در نظر گرفته شده

در مدلسازی انجام شده از آنجایی که وارد کردن تلاطم موجود در مذاب، تخلیه الکتریکی و دمش گاز خنثی نیازمند اطلاعات و داده‌های اولیه زیادی بوده که امکان بدست آوردن آنها نبوده، از این شرایط صرف نظر شده و اثر این عوامل به صورت دمایی نهایی مذاب و سایر لایه‌ها در انتهای مرحله‌ی متالورژی ثانویه در شرایط مرزی مدلسازی، اعمال شده است [۷].  
به دلیل اهمیت زیاد مرحله‌ی انتقال به بارریزی برای مجتمع و بحرانی‌تر بودن این مرحله این مرحله مورد توجه بیشتر قرار گرفته و اثر متغیرها در این مرحله در نظر گرفته شده است [۸]. همچنین از آنجایی که از لحاظ ابعادی نازک‌ترین منطقه دیواره می‌باشد بعد از شبیه سازی ابعاد واقعی در ۵ ناحیه از پاتیل، اثر عوامل زمان ضخامت و جنس فقط در دیواره در نظر گرفته شده است.

#### ۵- شرایط مرزی

از آنجایی که مدل متقارن بوده و یک بعدی در نظر گرفته شده است و پاتیل به صورت در بسته در ارتفاع از زمین قرار دارد شرایط مرزی در ۵ قسمت از ابعاد پاتیل، تنها به حالت هدایت حرارتی از طریق سیال اطراف جداره خارجی اعمال شده است و از جهات دیگر انتقال حرارتی وجود ندارد. دماهای اولیه نیز روی المان‌ها با جنس‌های مختلف اعمال شده و نهایتاً شرایط مرزی در نظر گرفته شده به صورت زیر می‌باشد:

$$kA \frac{d^2 q}{dx^2} = 0 \quad x = 0$$

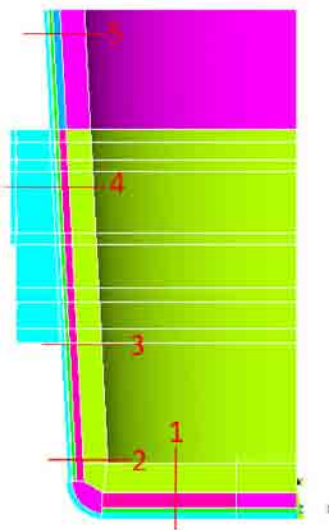
$$-kA \frac{d^2 q}{dx^2} = hA(q_b - q_f) \quad x = H$$

همچنین در حل وابسته به زمان از روش صریح<sup>۱</sup> استفاده شده و مقادیر  $\delta = \alpha = 0$  در نظر گرفته شده است [۹].

#### ۶- نتایج حاصل از شبیه‌سازی یک بعدی

۵ ناحیه از پاتیل که در مدل یک بعدی شبیه سازی شده است مطابق شکل (۴-۱) می‌باشد. در واقع اعداد ۱ تا ۵ روی مدل سه بعدی بیانگر مناطقی است که در مدل یک بعدی اعمال شده است.

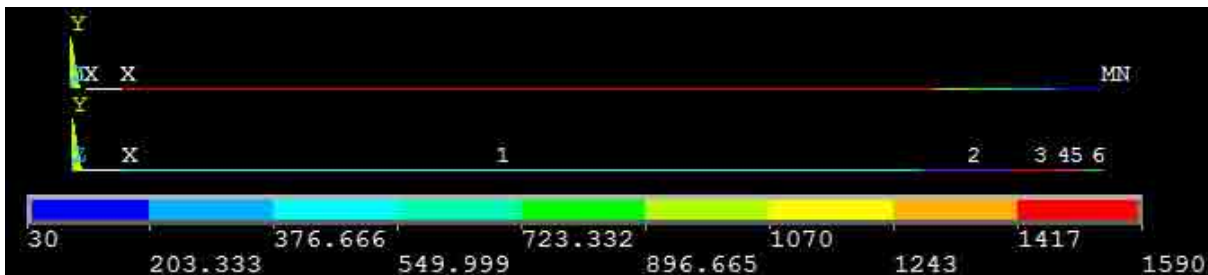
<sup>۱</sup> Explicit



شکل ۵- مناطق شبیه سازی شده در مدل یک بعدی (۱ کف (۲ انتهای دیواره ۳ ناحیه میانی دیواره ۴ دستک (۵ دهانه پاتیل

## ۷- نتایج تحلیل پاتیل

در شکل ۶ قسمتی از پاتیل که در شکل ۵ با شماره ۵ نشان داده شده، تحلیل شده است.



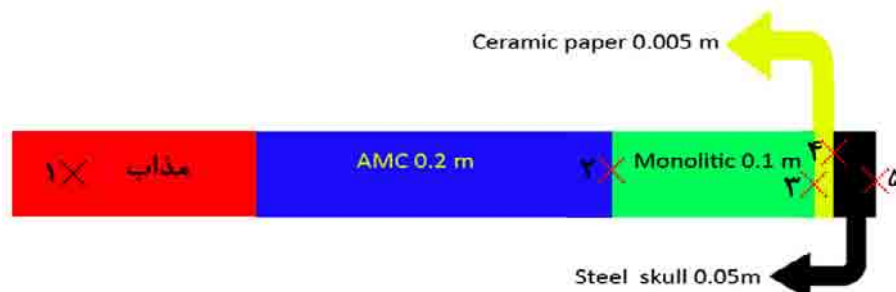
شکل ۶- پروفیل حرارتی دهانه پاتیل در انتهای مرحله بارریزی با استفاده از حل حرارتی Ansys

(نوار انتهای تصویر نشان دهنده دمای منطقه بر حسب درج سانتی گراد می باشد)

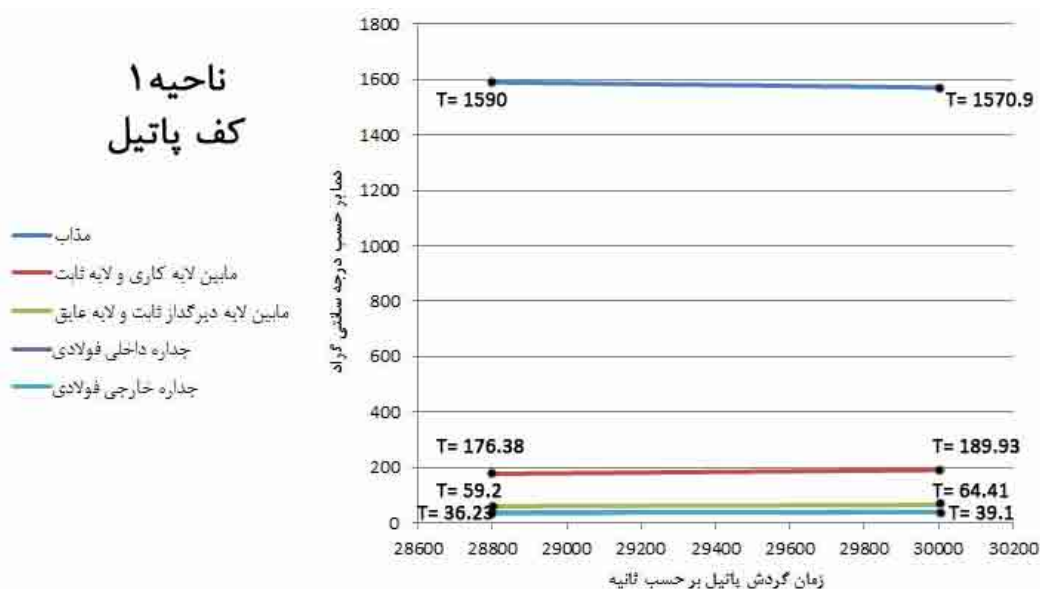
در شکل ۷ منطقه ۱ بیانگر ناحیه مذاب، منطقه ۲ نشانگر آجر آلومینا منیزبا گرافیت (لایه کاری)، منطقه ۳ بیانگر جرم مونولیتیکی (لایه ثابت)، ناحیه ۴ لایه سرامیکی عایق، ناحیه ۵ دیواره فولادی و ناحیه ۶ هوای اطراف پاتیل می باشد. در شکل ۶ خط MN در واقع نشان دهنده انتقال حرارت از درون جداره پاتیل حین عملیات بارریزی می باشد که دما را در نواحی مختلف پاتیل توسط خطوط رنگی به نمایش گذاشته است.

این تحلیل برای نواحی دیگر پاتیل که در شکل ۵ از شماره ۱ تا ۵ نشان داده شده است، صورت گرفته که نتایج حاصل برای ناحیه ۱ کف پاتیل در شکل ۸ آمده است. در این شکل ها محور افقی بیانگر زمان گردش پاتیل می باشد. برای مرحله بارریزی این زمان یک بازه ۱۲۰۰ ثانیه ای (۲۰ دقیقه) می باشد که از ثانیه ۲۸۸۰۰ گردش پاتیل شروع شده و تا ثانیه ۳۰۰۰۰ ادامه می یابد. محور عمودی بیانگر دما بر حسب درجه سانتی گراد می باشد. هر نمودار شامل ۵ منحنی می باشد. هر یک از منحنی ها تغییرات دمایی ناحیه کف پاتیل را نشان می دهد. این ناحیه خود متشکل از ۵ لایه شامل مذاب، حد فاصل بین لایه کاری و لایه

ثابت دیرگداز، حد فاصل بین لایه ثابت و لایه سرامیکی، دیواره داخلی فولاد و دیواره خارجی می باشد. این نواحی به صورت شماتیک در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که با گذشت زمان دمای مذاب در حین انتقال پاتیل برای بارریزی کاهش یافته ولی به دلیل نفوذ حرارتی مذاب به عمق ضخامت پاتیل، دمای دیگر لایه ها افزایش می یابد.



شکل ۷- شماتیک عمق پاتیل مورد بررسی - مختصات مورد بررسی: (۱ مذاب ۲) حد فاصل لایه کاری و لایه ثابت (۳) حد فاصل لایه ثابت و لایه سرامیکی (۴) حد فاصل لایه سرامیکی و جداره فولادی (۵) دیواره خارجی



شکل ۸- تغییرات دما با گذشت زمان در لایه های پاتیل، ناحیه ۱ کف

## ۸- صحت سنجی

در این مرحله با استفاده از ترموکوپلی که هنگام بارریزی وارد مذاب شده دمای مذاب اندازه گرفته شد و مقدار آن با داده ی حاصل از شبیه سازی مطابق با ثانیه ۳۰۰۰۰ گردش پاتیل، در جدول ۴ مقایسه شده است.

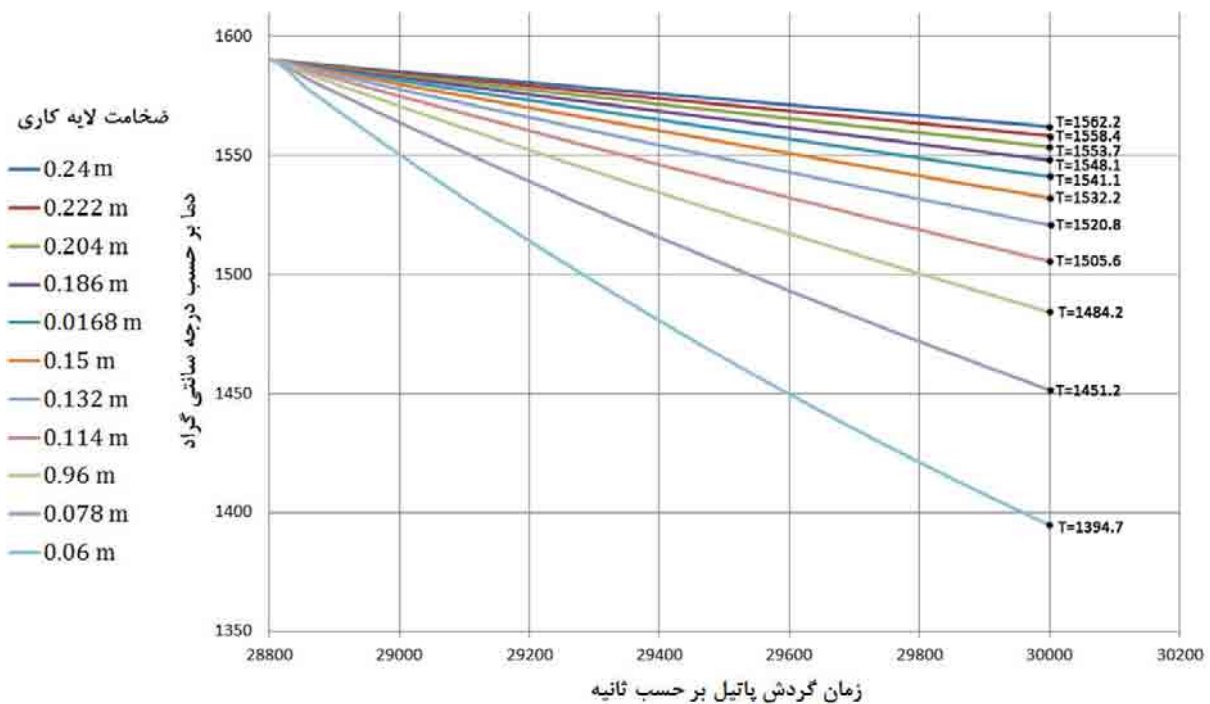
جدول ۴- مقادیر دماهای شبیه سازی شده و اندازه شده

درصد خطا	دمای حاصل از شبیه سازی بر حسب درجه سانتی گراد	داده های فولاد مبارکه بر حسب درجه سانتی گراد	دمای مذاب در آغاز ذوب ریزی
۰/۴۷	۱۵۵۲/۶ ناحیه ۵ دهانه	۱۵۶۰/۳ دمای مذاب نزدیک به دهانه	دمای مذاب در آغاز ذوب ریزی

تطابق قابل قبولی بین داده اندازه گرفته شده و مقدار شبیه سازی شده وجود دارد که امکان این امر را می دهد تا از صحت روش و شرایط در نظر گرفته شده اطمینان حاصل شود و در ادامه اثر عوامل دیگر روی دمای مذاب با استفاده از مدل مطالعه شود. دما با ۳ بار تکرار اندازه گیری شده و نتیجه به صورت میانگین بیان شد.

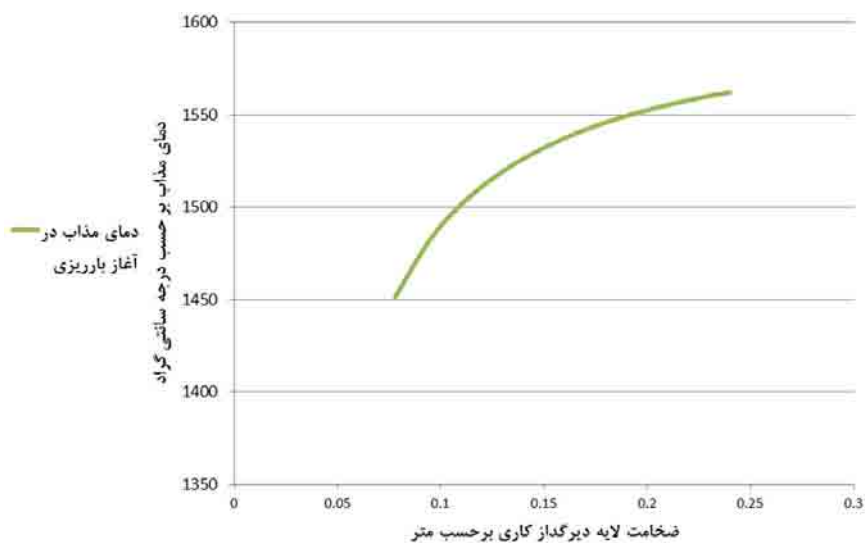
## ۹- بررسی اثر پارامتر ابعادی

در این قسمت اثر ضخامت لایه کاری دیرگداز بر روی دمای مذاب بررسی شده است. بدین منظور ضخامت لایه کاری از ۰/۵ تا ۱/۵ برابر مقدار واقعی تغییر نموده است. اثر این تغییر در روی میزان افت دمای مذاب و لایه های دیگر ضخامت پاتیل بررسی شده است شکل ۹ که محور افقی آن زمان بوده و محور عمودی آن دمای مذاب می باشد، شامل ۱۱ منحنی است که هر منحنی بیانگر ضخامت خاصی برای لایه دیرگداز کاری می باشد، که هر ضخامت خاص با رنگ مربوطه نشان داده شده است و ضخامت مربوط به ۰/۶ متر بیانگر اندازه واقعی لایه دیرگداز است.



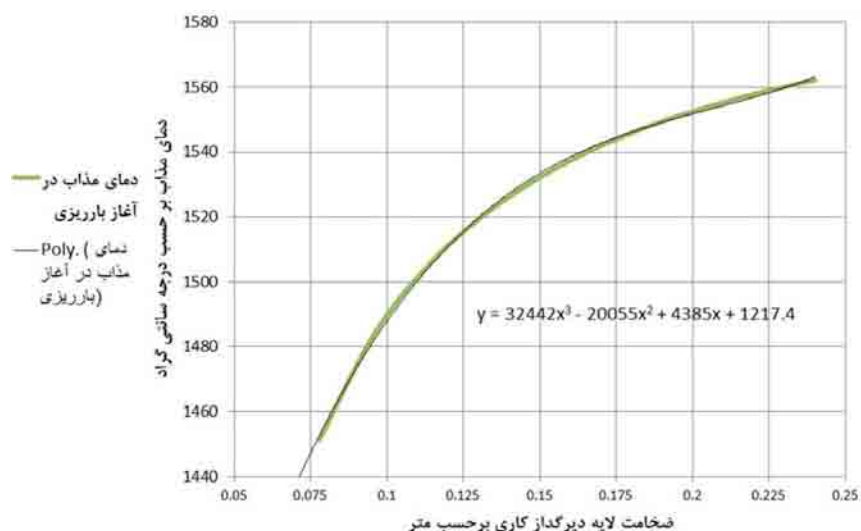
شکل ۹- منحنی تغییرات دمای مذاب بر حسب زمان برای ضخامت های مختلف لایه دیرگداز کاری

همان طور که از نمودار بر می آید با افزایش ضخامت لایه کاری دمای مذاب کمتر کاهش می یابد، زیرا که نقش عایق جداره پاتیل افزوده شده و حرارت کمتری از دست داده و نرخ افت دمایی مذاب با گذشت زمان کاهش می یابد ولی مسئله مهم نمایان شده، رفتار افت حرارتی مذاب در ضخامت های مختلف است. در نمودار شکل ۱۰ نرخ افت دمای مذاب با تغییر ضخامت لایه دیرگداز کاری در ثانیه ۳۰۰۰۰ گردش پاتیل یعنی درست در لحظه بارریزی، به صورت منحنی نشان داده شده است.



شکل ۱۰- تغییرات دمایی مذاب در لحظه بارریزی با ضخامت لایه کاری

روند این تغییرات با استفاده از نرم افزار Excel، به صورت یک معادله درجه ۳ درآمده است. (شکل ۱۱) که مطابق با رابطه ۱ می‌باشد.



شکل ۱۱- معادله حاصل از درونیابی نمودار

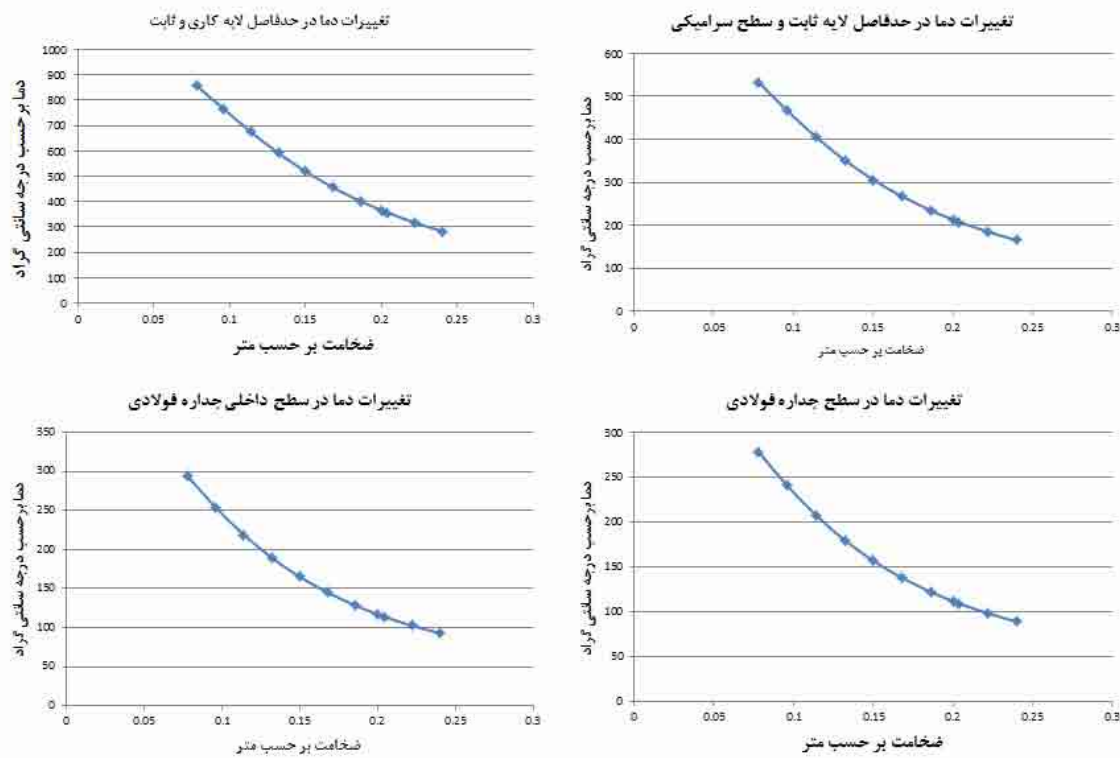
$$\text{Temp} = 32442t^3 \pm 20055t^2 + 4385x + 1217.4 \quad (1)$$

Temp: دمای مذاب در لحظه بارریزی

t: ضخامت لایه کاری دیرگداز

لازم به ذکر است که معادله بالا برای ضخامت‌های بالای ۰/۰۷۵ متر از نوع آجرهای آلومینا منیزیا گرافیتی در نظر گرفته شده و پایین‌تر از این ضخامت در زمان ۲۰ دقیقه انتظار برای بارریزی مذاب به دمای انجماد رسیده که اصلاً مطلوب نمی‌باشد. ضخامت‌های بالا نیز از نظر فنی و اقتصادی کاری غیر قابل قبول محسوب شده و توجیه ناپذیر است از این رو معادله مذکور در ضخامت‌های اشاره شده در نمودار قابل بررسی می‌باشد.

همین روند برای لایه‌های عمقی جداره پاتیل تکرار شده و روند تغییرات دمایی در آنها به صورت رابطه در آمده است، در شکل ۷ به صورت شماتیک محل‌هایی از عمق ضخامت پاتیل که تغییرات دمایی آنها مورد مطالعه قرار گرفته، آمده است. همانگونه که انتظار می‌رفت و نتایج شبیه سازی نشان می‌دهد در لایه‌های دیرگداز با گذشت زمان افزایش یافته که این امر در نتیجه نفوذ حرارت مذاب به داخل لایه‌ها در اثر گذشت زمان می‌باشد. نمودارهای شکل ۱۲ در واقع نشان‌دهنده تغییرات دما در لایه‌ها با تغییر ضخامت لایه کاری می‌باشد. در این نمودارها خط افقی بیانگر ضخامت لایه کاری بر حسب متر می‌باشد و خط عمودی در واقع نشان‌دهنده دما در لحظه بارریزی در مناطق مختلف عمق پاتیل است که محل دقیق آن در شکل ۷ آمده است.



شکل ۱۲- تغییرات دمایی مناطق مختلف عمق پاتیل در لحظه بارریزی با ضخامت لایه کاری

در ادامه روند تغییرات دما به صورت معادلاتی درون‌یابی شده است تا بتوان دقیق‌تر اثر ضخامت بر دمای لایه‌ها را مورد بررسی قرار داد. این معادلات به صورت رابطه درجه ۳ دما بر حسب ضخامت در جدول ۷ طی رابطه ۲ آمده است. بر اساس روابط ۱ و ۲ بدست آمده می‌توان در زمان مورد نظر از گردش پاتیل که البته بر حسب ثانیه می‌باشد، دمای مذاب و دیگر لایه‌های درونی دیرگداز را تعیین نمود و از این داده‌ها در طراحی دیواره دیرگداز و چینش آن بهره جست. کاهش ضخامت اولیه طراحی شده باعث افزایش حجم پاتیل شده و ظرفیت تولید افزایش می‌یابد ولی محدودیت‌هایی مثل افزایش دمای جداره فولادی، افت حرارتی مذاب و نوچینی با دوره زمانی کوتاه‌تر ایجاد می‌شود. لذا برای بهینه‌یابی بایستی یک سری محاسبات هزینه صورت گرفته شود و طراح می‌تواند با استفاده از دمای بحرانی حاصل از روابط برای ضخامت‌های مختلف لایه کاری یا لایه ثابت و محدودیت‌های اقتصادی حاصل از محاسبات هزینه، اقتصادی‌ترین ضخامت را محاسبه نماید.

جدول ۷- معادلات درونیابی شده دما بر حسب ضخامت لایه کاری برای محل‌های مختلف پاتیل

شماره مختصات ضخامت دیرگداز از شکل ۷	Temp=at <sup>3</sup> +bt <sup>2</sup> +ct+d			رابطه ۲
	a	b	c	d
۲	-۴۳۳۳/۶	۱۴۹۹۰	-۷۹۶۰/۲	۱۳۹۲/۴
۳	-۱۶۶۱۵	۱۷۵۷۹	-۶۴۹۴/۵	۹۴۱/۶۹
۴	-۱۶۸۰۲	۱۳۹۱۰	-۴۲۷۷/۷	۵۵۰/۵۷
۵	-۱۶۳۸۸	۱۳۴۳۱	-۴۰۹۱/۹	۵۲۳/۶۴

## ۱۰- نتیجه‌گیری

با استفاده از شبیه سازی اثر ضخامت لایه کاری دیرگداز پاتیل نوچینی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از شبیه سازی پس از مطابقت خوب با مقدار دمایی اندازه گرفته شده به صورت روابطی توسعه یافته است. این نتایج اثر ضخامت در پروفیل دمای لایه‌ها را به صورت رابطه درجه ۳ درونیابی شده (جدول ۷)، بیان می‌نماید البته ساده سازی‌هایی برای سهولت در حل معادلات صورت گرفته ولی نتایج قابل قبول در مقایسه با مقدار واقعی این امکان را می‌دهد از این فرمول در طراحی جداره دیرگداز و اصلاح روند گردش پاتیل و بهینه سازی اقتصادی کارخانه فولاد سازی بهره جست. به منظور بهینه‌یابی تعیین میزان تاثیر ضخامت بر افت دمای مذاب و همچنین دمای جداره فولادی بسیار مهم می‌باشد. فرمول‌های نهایی ارائه شده به طراح کمک می‌کند تا با یک سری محاسبات هزینه از یک سو و از سوی دیگر روابط بدست آمده مقدار بهینه ضخامت را تعیین نماید.

## مراجع

- [1] H. Nishio, "Steel making refractory trends in Japan", Shinagawa Technical Report, VOL.;NO.47,pp21-36,2009
- [2] David E. Shewmon, Improvement the structural Integrity of steel Ladle refractory linings..., UNITECR '05: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, November 8-11, 2005, Orlando, Florida, USA, 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories,p5,2005
- [3] F. Damhofa,W. A. M. Brekelmansb, M. G. D Geersb "Predictive FEM simulation of thermal shock damage in the refractory lining of steelmaking installations" The Netherlands - Department of Mechanical Engineering, Eindhoven University of Technology, 25 1375-1384, 2011
- [4] S. Yılmaz "Thermomechanical Modelling for Refractory Lining of a Steel Ladle Lifted by Crane", Int. J. Appl. Ceram , 504 141-145 (2010)

- [5] Y. Joliff, J. Absi, J.C. Glandus, M. Huger, N. Tossier, N. Doyen "Experimental and numerical study of the thermo-mechanical behavior of refractory model materials" Journal of the European Ceramic Society 8 553-559 ,2007
- [6] David E. Shewmon, Improvement the structural Integrity of steel Ladle refractory linings..., UNITECR '05: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories, November 8-11, 2005, Orlando, Florida, USA, 9th Biennial Worldwide Congress on Refractories,p5,2005
- [7] F. Damhof, W. A. M Brekelmans, M. G. D Geers," Experimental analysis of the evolution of thermal shock damage using transit time measurement of ultrasonic waves" J. Eur. Ceram. 2009.
- [8] F. Damhof, W. A. M Brekelmans, M. G. D Geers," Non-local modeling of cyclic thermal shock damage including parameter estimation. 2011.
- [9] Ansys Theory Manual, 2009.



## 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	مغنا سرامیک	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. '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
chemical stoneware	سنگینه شیمیایی/داشخال شیمیایی	۱۳-۱

<sup>۱</sup> مترادف

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 توپُر	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 <sup>1</sup>	فریت	۲۹
frit <sup>2</sup>	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۳۲-۱
furnace	کوره	۳۳
annealing furnace	کوره تاب‌کاری	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	پخت‌اسباب	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 تکه‌ای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنه خام	۴۴
green strength	استحکام خام	۴۵
glass annealing	تاب‌کاری 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](http://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](http://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.

## **Simulation of refractory thickness effect on liquid steel temperature drop by finite elements method**

**Ehsan Shahmoahamdi, Farhad Gholestani fard, Ardeshir Nezaminai, Mohammad Ali Tohidi**

<sup>1</sup> Iran university of science and technology, material department, <sup>2</sup> Mobarakeh Steel Company

e.shahmohamadi66@gmail.com

**Abstract:** In this work, effect of refractory thickness on temperature drop of liquid steel, was researched. Simulation and modeling has done by FEM method. By computer simulation with Ansys software thermal profile in refractory lining was modeled and temperature to thickness formulas were developed. Refractories types are AMC, MgO-C and monolithic with thickness varies from 50% to 150% of real dimensions. Finally validation tests were done on steel making refractory and good compatibility between measured data and simulated data was achieved. Main simulation was based on ladles real dimensions and achieved Mobarake's real data.

**Keywords:** Heat transfer, Simulation, Ladle, Heat profile, Ladle

## **Modelling powder compaction process for Zirconia powder under cold compaction**

**Reza Baniamerian<sup>1</sup>, Mahmood Farhadinia<sup>1</sup>, Meysam Soroush<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Malek Ashtar Univ, <sup>2</sup> khajeh nasir Univ

reza\_baniamerian@yahoo.com

**Abstract:** Nowadays; utilization of simulation methods for prediction material behavior particularly in the development of powder metallurgy is increasing. The major importance of this method in powder metallurgy is reducing of costs and also, try and error of experiments. Furthermore Possibility to perform many experiments in normal conditions due to lack of facilities and also high cost of doing them, is not possible. In this paper the macromechanical and micromechanical models used for simulation of powder compaction process. Additionally, the drucker-prager/cap model as the most complete and widely used model for ceramic powders are investigated. Contour of density distribution for zirconia sample with finite element method are obtained and the results compared with experimental results that obtain from other researchers and good agreement are observed. All results show the undeniable role of friction on the density distribution and stresses in the powder samples. Friction causes a density gradient and heterogeneity of density distribution in samples.

**Keywords:** Simulation, Powder compaction process, Macromechanical model, Micromechanical model, Friction

## **Effect of heat treatment atmosphere on the formed phases in magnetite glass ceramic in SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO system**

**Amin Mohammadpour, Seyed Mohammad Mirkazemi, Ali Beitollahi**

**School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology**

mirkazemi@iust.ac.ir

**Abstract:** In this study, the glass with SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO system was set in the various atmosphere of hydrogen reducing, nitriding ammonia gas and neutral argon gas and also graphite-bed at 590°C for 1 h and the effect of the formed phases during crystallization of the magnetite and also the magnetic characteristics of the magnetite glass-ceramic were investigated. The characterization of the phases was carried out by X-ray diffraction and the magnetic properties were studied by vibrating sample magnetometer (VSM). The magnetite phase was formed in the heat treated samples in graphite-bed and argon atmosphere and saturation magnetization of the primary glass was measured 19 emu g<sup>-1</sup> in both samples. After the heat treatment of the glass in reducing atmosphere, magnetic phases of magnetite and α-Fe were detected in X-ray diffraction pattern. The existence of α-Fe was resulted in the improvement of the magnetic properties and also the increase in the saturation magnetization to 27 emu g<sup>-1</sup>. In The heat treated glass in ammonia gas atmosphere, there was no iron nitride phase and just the magnetite phase was crystallized. The saturation magnetization of this sample was estimated to 18.3 emu g<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Glass ceramic, Magnetite, α-Fe, Reducing atmosphere, Nitriding atmosphere



## **Influence of initial freezing temperature on microstructure and mechanical properties of porous hydroxyapatite in freeze casting method**

Zohreh Kaviani-Baghadrani<sup>1</sup>, Ali Zamanian<sup>2</sup>, Masoud Alizadeh<sup>3</sup>,  
Seyed Mohammad Hossien Ghazanfari<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Nanotechnology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Ceramic Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

a-zamanian@merc.ac.ir

**Abstract:** The freeze casting is a novel method with great possible control for preparing porous ceramic materials. The goal of this study is to investigate the effect of initial freezing temperature on the microstructure and mechanical properties of porous hydroxyapatite samples prepared by freeze-casting method. In this study, stable slurries of hydroxyapatite were first prepared and then, poured into the plate in different temperatures (+7, 0, -7, -14, -21 °C) and after solidification with rate of 1 °C/min, the ice crystals were sublimated in freeze dryer and finally sintered in 1350°C. The size and morphology of pores were evaluated by SEM. The obtained images indicate that an increase in starting freezing temperature leads to the increase in the pore size and the interstructural bridges. The mechanical properties of the samples were also investigated which reveals that by decreasing the starting freezing temperature both compressive strength and porosity percentage simultaneously increased.

**Keywords:** Freeze casting, Initial freeze temperature, Pore size, Compressive strength

## **Investigation of effective parameter of activated carbon preparation by chemical activation with Taguchi Method**

Ahad Saeidi, Alireza Mirhabibi, Farhad Golestani-Fard

Department of Material Science and Engineering, Iran University of Science and Technology

ar\_mirhabibi@iust.ac.ir

**Abstract:** In the present study, activated carbon (AC) with high surface area prepared by using of nutshell (waste of agriculture) as starting material. Chemical activation method was chosen for this purpose. Effective parameters such as impregnation ratio (IR), temperature of activation and time, were investigated by design experiment.

The results showed that the optimized sample which has highest surface area and pore volume can be achieved by fixing the IR, temperature of carbonization and time to 3, 500°C and 2 hours, respectively. Increasing temperature resulted in decrement of the surface area of AC, while increasing time and IR lead to higher surface area and pore volume of AC. Furthermore, contribution factor showed that effect of temperature is higher than two other parameters.

**Keywords:** Activated carbon, Chemical activation, Taguchi method, Agriculturalwaste

## **Investigation on Mechanical and Tribological Properties of HA/UHMWPE Nanocomposite as a Bone Substitute with Nanoindent and Nanoscratch Method**

Seyed Ali Mirsalehi<sup>1</sup>, Alireza Khavandi<sup>1</sup>, shamsedin Mirdamadi<sup>1</sup>, Mohamad Reza Naimi-Jamal<sup>2</sup>,  
Saeed Roshanfar<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Metallurgy and Materials Engineering,  
Iran University of Science & Technology

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Iran University of Science & Technology

Khavandi@iust.ac.ir

**Abstract:** Recently, composite materials have been widely used as orthopedic materials but there are some problems which cause only clinical research perform on these. In this study, hydroxyapatite nanoparticulate (Nano-HA) (10, 20, 30, 40, and 50 wt.%) reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) nanocomposite was fabricated by compounding Nano-HA and UHMWPE mixtures in paraffin oil by medical grade using internal mixer at 180 °C. Mechanical and tribological properties of samples were investigated by nanoindentation and nanoscratching method. Nanoindentation results showed sample with 50 wt.% Nano-HA exhibited a Young's modulus and hardness 362.5% (4.625 times) and 200% (3 times) higher than control sample (pure UHMWPE), respectively. According to nanoscratching results sample with 50 wt.% Nano-HA had 63.57% (1.63 times) lower than control sample.

**Keywords:** Nanocomposite, Nanoindentation, Nanoscratch, Nano-HA, UHMWPE, Mechanical Properties, Tribological Properties.

## **Effect of particle size and mechanical activation on combustion synthesis of Alumina-based composite**

Dinah Pezeshki<sup>1</sup>, Mohammad Rajabi<sup>1</sup>, Sayed Mahmood Rabiee<sup>1</sup>, Gholamreza Khayati<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Material Science and Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Babol University of Technology

<sup>2</sup> Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman

rabiee@nit.ac.ir

**Abstract:** In this research,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$  composite was produced by mechanically activated self-propagating high temperature synthesis (MASHS) using mixture containing Al,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . The effect of Al particle size and mechanical activation on the combustion characteristics was investigated. The XRD and DSC analyses show that Al particle size and mechanical activation affects the mechanism and temperature of combustion behavior of the system. As a result, the ignition temperature of mechanically activated samples decreased from 1114 °C to 972 °C and 650 °C for samples containing coarse and fine Al particles, respectively.

**Keywords:** Combustion synthesis, Mechanical activation, Alumina-based composite

**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

# Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 3, No. 2, 2014

ISSN: 2322-2352

---

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

**Editor in Charge:**

***Prof. V. K. Marghussian***

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

**Editor in Chief:**

***Dr. H. Sarpoolaky***

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

**Editorial Board:**

***Prof. M. A. Bahrevar***

Materials and Energy Research Center

***Prof. A. Beitollahi***

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

***Prof. F. GolestaniFard***

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

***Prof. J. JavadPour***

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

***Prof. A. Kianvash***

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

***Prof. F. MoztarZadeh***

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

***Dr. B. Eftekhari***

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

***Dr. M. A. Faghihi-Sani***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. A. Nemati***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. M. Solati***

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

***Dr. E. TaheriNassaj***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

---

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](mailto:Info@ijcse.ir)

[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228