

## سیمان سرباره‌ای قلیا فعال

سارا احمدی، حسین نورانیان

پژوهشگاه مواد و انرژی

S-Ahmadi@merc.ac.ir

**چکیده:** امروزه استفاده از سیمان در تمامی ساخت و سازها نقش موثری دارد. در حال حاضر انواع مختلف سیمان پرتلند با کاربرد متنوع بیشترین مصرف را دارد. با توجه به هزینه تولید این نوع سیمان و آلودگی‌های ناشی از تولید آن نیاز به استفاده از محصول جایگزین بیش از پیش احساس می‌شود. در این راستا سیمان سرباره‌ای قلیا فعال که در تولید آن از ضایعات صنایع ذوب آهن و فولاد استفاده می‌شود، می‌تواند جایگزین مناسبی برای برخی کاربردهای سیمان پرتلند باشد. این سیمان کاربردهای مهمی در تولید محصولات از قبیل بلوک‌های سیمانی پیش ساخته با اندازه‌های متفاوت، بتن‌های مقاوم در برابر خوردگی و حرارت، حبس کردن بازممانده‌های رادیواکتیو و ملات کاری دارد.

### ۱- مقدمه

تولید صنعتی سیمان سرباره قلیا فعال (AAS) از اوکراین و در سال‌های ۱۹۶۴-۱۹۶۰ آغاز شد. سرباره یک محصول جانبی در صنایع متالورژی است که می‌تواند بوسیله قلیایی‌ها فعال شده و ترکیب سیمانی و چسبنده تولید کند. استفاده از سرباره به عنوان ضایعات صنایع فولاد، استفاده کمتر از انرژی در تولید آن و ورود کمتر CO<sub>2</sub> به محیط از مزایای عمده آن می‌باشد [۱]. از مزایای سیمان سرباره قلیا فعال نسبت به سیمان پرتلند، می‌توان به استحکام مکانیکی بالاتر و گرمای هیدراته شدن کمتر، مقاومت بهتر در برابر حمله‌های شیمیایی و مقاومت بهتر در برابر نفوذ کربن و واکنش سیمان و سنگدانه و یخ زدن نام برد. در مقابل گیرش سریع، انقباض بالاتر و در نتیجه ترک خوردن، واکنش‌های انبساطی به علت واکنش قلیا و سنگدانه از معایب آن به شمار می‌رود [۱ و ۲ و ۳].

### ۲- مواد اولیه و شکل دهی

#### ۲-۱- سرباره

در کوره ذوب آهن، آهک با اجزای غنی از SiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> موجود در سنگ معدن و کک واکنش داده و باعث تولید سرباره مذاب می‌شود. اگر این سرباره تا دمای ۸۰۰°C سریع سرد شود، به یک ماده شیشه‌ای مناسب برای استفاده در صنعت سیمان تبدیل می‌شود. سرباره گرانوله خرد شده، ماده‌ای است که فقط با حضور یک فعال کننده مناسب قلیایی خاصیت هیدرولیک نشان می‌دهد و بنابراین سیمان سرباره قلیا فعال (AAS) یک ماده هیدرولیک تاخیری است [۴]. بر خلاف سایر مواد هیدرولیکی که این خاصیت را هنگام مخلوط شدن با آب نشان می‌دهند، عموماً سرباره‌های کوره بلند با نسبت C/s بین ۰/۲ تا ۲ و نسبت A/s بین ۰/۱ تا ۰/۶ در سیمان‌های AAS استفاده می‌شوند [۴]. C، S و A به ترتیب عناوین اختصاری مربوط به CaO، SiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌باشند.

#### ۲-۲- فعال سازها

اگر سرباره گرانوله، خرد شده و با آب مخلوط گردد، لایه‌های نازک هیدراته شده حاوی SiO<sub>2</sub> و Ca<sup>2+</sup> در سطح ذرات تشکیل می‌شود. در این لحظه pH سیستم به ۱۰ می‌رسد. وجود لایه هیدراته فوق در سطح ذرات

سرباره، باعث قطع شدن واکنش هیدراته شدن می‌گردد [۴]. برای داشتن یک واکنش پیوسته باید یک فعال‌کننده مناسب به مخلوط اضافه شود. فعال‌کننده‌های قلیایی، pH فاز مایع را افزایش داده و از تشکیل لایه محافظ در سطح سرباره جلوگیری می‌کنند و در نتیجه حلالیت فاز شیشه سرباره ادامه می‌یابد. نقش فعال‌کننده‌های قلیایی، شکستن باندهای موجود در ساختار فاز شیشه سرباره و بنابراین افزایش سرعت حل شدن اجزای یونی است [۴].

معمولاً از سیلیکات سدیم به صورت پودری یا مایع، هیدروکسید سدیم محلول، کربنات سدیم به عنوان فعال‌کننده استفاده می‌شود و در برخی مقالات استفاده از سولفات سدیم، هیدروکسید پتاسیم، گچ، آلومینات سدیم، آهک هیدراته و ارتوفسفات سدیم نیز گزارش شده‌اند [۴]. فعال‌کننده‌ها در مقادیر کم در حدود ۱۰-۲۰٪ وزنی سرباره اضافه می‌شوند [۴]. ترکیب سرباره‌ها با توجه به مواد اولیه استفاده شده و فرآیند صنعتی، متفاوت است. بنابراین در هر مورد باید مناسب‌ترین فعال‌ساز انتخاب و استفاده شود.

نوع و مقدار فعال‌ساز هر دو از عوامل مهمی هستند که خواص مخلوط‌های سیمان AAS را تحت تاثیر قرار می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد که بتن‌های تهیه شده از فعال‌ساز سیلیکات سدیم، زمان گیرش کمتری در مقایسه با فعال‌کننده‌های کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم دارند. بنابراین این مخلوط‌ها سریعاً کارپذیری خود را از دست می‌دهند. زمان گیرش به شدت به دو فاکتور، مقدار فعال‌کننده و نوع فعال‌کننده بستگی دارد [۵]. اثرات متفاوت مشاهده شده از فعال‌سازهای مختلف بر رفتار ملات و بتن به علت آنیون‌ها و کاتیون‌های متفاوت موجود در آنها است. یک محلول غلیظ از سیلیکات سدیم، شامل کاتیون‌های  $Na^+$  و آنیون‌های سیلیکاتی با نسبت‌های  $SiO_2^{-2}/HSiO_3^{-1}$  و  $SiO_3^{-2}/HSiO_3^{-1}$  برابر با ۱ : ۵۰ و ۱ : ۱۰ می‌باشد. در مقابل محلول‌های هیدروکسید سدیم و کربنات سدیم شامل کاتیون  $Na^+$  و آنیون‌های  $OH^-$  و  $HCO_3^-$  هستند. علاوه بر این یون‌های سیلیکات که عامل اصلی سخت شدن سیمان‌های AAS هستند، در سیستم فعال شده با سیلیکات سدیم، به محض اضافه کردن محلول وجود دارند. اما با استفاده از فعال‌کننده کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم این یون‌ها پس از گذشت زمان از افزودن محلول‌های آن‌ها در سیستم بوجود می‌آیند. به همین دلیل سیستم‌های فعال شده با سیلیکات سدیم گیرش سریع‌تری دارند [۵]. کارپذیری ملات‌های فعال شده با سیلیکات سدیم مایع کمتر از ملات فعال شده با سیلیکات سدیم پودری است. زیرا، نوع پودری سیلیکات سدیم بسیار آهسته‌تر قلیایی به داخل سیستم آزاد می‌کند و در نتیجه سرعت واکنش اولیه آهسته‌تر است [۶].

## ۲-۳- افزودنی‌ها

انواع مختلفی از افزودنی‌های ابر روانساز مانند لیگنوسولفات‌ها، نفتالین، وینیل کوپلیمر، ملامین و مشتقات پلی کربوکسلیت وجود دارند. این افزودنی‌ها روی ذرات سیمان جذب شده و بین آن‌ها دافعه الکتراستاتیک ایجاد می‌کنند و بنابراین از فلوکوله شدن و بهم چسبیدن ذرات جلوگیری کرده و باعث روانی آن می‌شوند [۷]. افزودنی‌های کم‌کننده انقباض مانند مشتقات پلی پروپیلن گلیکول، کشش سطحی آب موجود در حفرات بتن را کم کرده و بنابراین وقتی آب تبخیر می‌شود، کشش کاپیلاری در ساختار حفرات کمتر شده و انقباض کاهش می‌یابد [۷]. از افزودنی‌هایی مانند مالیک اسید و کلرید سدیم نیز به عنوان کندکننده زمان گیرش استفاده می‌شود [۸و۹]. مقدار افزودنی‌ها در انواع سیمان‌ها کمتر از ۵٪ است. در برخی کاربردها افزودن مقداری مواد پودری ریز به سیمان سرباره قلیا فعال توصیه می‌شود. برای مثال، افزودن خاکستر زغال سنگ، سنگ آهک آسیاب شده، گرانیت و میکروسیلیکا کارپذیری مخلوط را افزایش می‌دهند [۴].

## ۲-۴- سنگ دانه

برای تولید بتن AAS از سنگ دانه‌های رایج در سیمان پرتلند استفاده می‌شود.



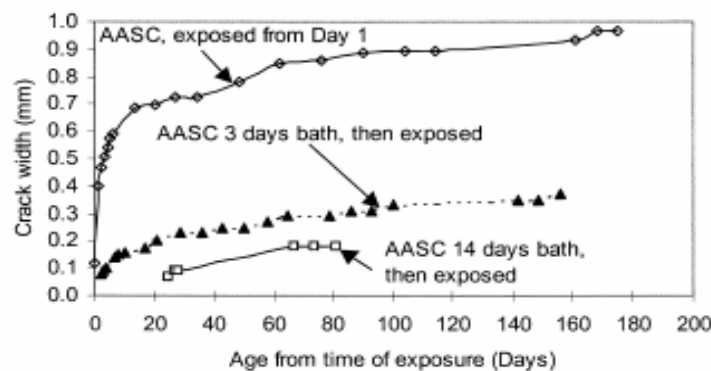
## ۲-۵- آماده‌سازی مواد اولیه

سرباره با گچ آسیاب می‌شود. مقدار گچ ۲٪ وزنی سرباره گزارش شده است. سطح ویژه سرباره استفاده شده باید بین ۲۵۰ تا ۷۰۰  $m^2/kg$  باشد [۴]. معمولاً در سیمان‌های سرباره قلیا فعال نسبت آب به باینر ( $W/b$ ) در ۰/۳ تنظیم می‌شود [۱۰]. فعال‌کننده‌ها یا به طور مستقیم به صورت خشک با سرباره مخلوط می‌شوند [۱۲] و [۱۱] و یا ابتدا در آب حل شده و سپس با سرباره مخلوط می‌گردند. در مخلوط کردن بتن‌های AAS باید خاصیت خوردگی فعال‌کننده‌ها و pH بالای مواد در نظر گرفته شود. نسبت سرباره به سنگ دانه ۱ : ۳ [۵] و ۱ : ۲ [۸ و ۳]، گزارش شده است. افزودنی‌ها در حین مخلوط کردن سرباره به طور مستقیم اضافه می‌شوند [۱۳]. سیمان‌های سرباره قلیا فعال عموماً به صورت ریخته‌گری شکل‌دهی می‌شوند.

## ۳- اثر عوامل مختلف بر پروراندن سیمان سرباره قلیا فعال

### ۳-۱- اثر دما

وقتی پروراندن (curing) در دمای بالا انجام می‌شود، استحکام بتن‌های سیمان AAS سریعاً افزایش می‌یابد، اما بعد از یک ماه و بالاتر، استحکام بتن‌های AAS پرورانده شده در دمای بالا ۳۵ تا ۴۵٪ کمتر از نمونه‌های پرورانده شده در دمای اتاق است. دلیل این موضوع این است که در روزهای اولیه افزایش دما باعث سریع‌تر شدن فرآیند فعال شدن می‌شود، اما با گذشت زمان در دماهای بالاتر، مقدار محصولات واکنش بیشتر شده و توزیع آن‌ها غیر یکنواخت خواهد بود، دیفوزیون مشکل‌تر شده و واکنش بسیار آرام پیش می‌رود [۱۰ و ۳]. F. Collins و همکارانش نمونه‌های تهیه شده از سرباره قلیا فعال را پس از خروج از قالب، در آب آهک و دمای  $23^{\circ}C$  به مدت ۳ و ۱۴ روز پروراندند. سپس سرعت انتشار ترک را در آنها با نمونه‌هایی که در آب آهک قرار نداشته و از ابتدا در معرض رطوبت نسبی ۵۰٪ و دمای  $23^{\circ}C$  قرار گرفته بودند، مقایسه کردند (شکل ۱) و مشاهده نمودند که نمونه‌های پرورانده شده به مدت ۳ و ۱۴ روز در آب آهک به ترتیب پس از ۲ و ۲۵ روز ترک خوردند. طول ترک‌های آنها کوتاه‌تر از نمونه‌های AAS بدون پروراندن در آب آهک است و قابل مقایسه با طول ترک‌های بتن حاصل از سیمان پرتلند معمولی (opc) است. بنابراین توجه به شرایط پروراندن هنگام استفاده از بتن AAS بسیار ضروری است [۱۴ و ۱۵].



شکل ۱- اثر پروراندن در آب آهک بر نمونه‌های AAS [۱۵]

### ۳-۲- اثر رطوبت

گزارش شده است که از دست دادن رطوبت در اثر نگهداری بتن در هوا، استحکام ۷ تا ۲۸ روزه را کاهش می‌دهد [۱۶]. نتایج مشابه دیگری نیز گزارش شده است. انقباض خشک شدن نیز تحت تاثیر شرایط پروراندن است. در رطوبت بالای ۷۰٪، انقباض بتن AAS تقریباً مشابه opc است. در حالی که در رطوبت‌های نسبی ۳۳٪ و ۵۰٪ انقباض خشک شدن AAS ۲/۳ تا ۳ برابر بتن opc است [۱۶].

## ۴- ساز و کار گیرش و خواص شیمیایی و فیزیکی محصول

### ۴-۱- محصولات واکنش هیدراته شدن سرباره قلیا فعال

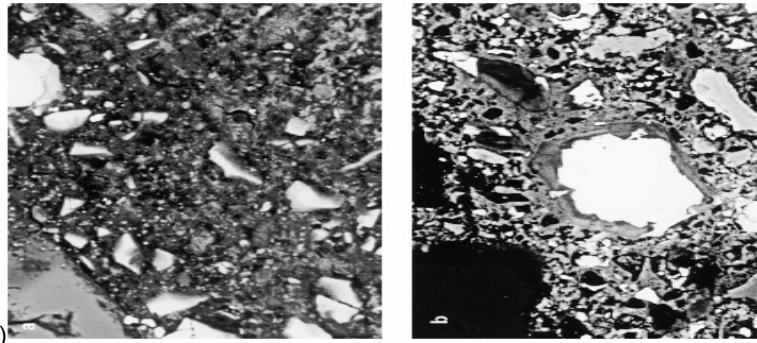
کلینگر سیمان پرتلند شامل چهار فاز اصلی C3S، C2S، C3A و C4AF است که در آن‌ها S، C، A و F به ترتیب نماینده  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  می‌باشد. محصول اصلی واکنش سیمان پرتلند با آب، سیلیکات کلسیم هیدراته یا C-S-H است که از هیدراته شدن  $(\text{C}_3\text{S})$  و  $(\beta\text{-C}_2\text{S})$  ایجاد شده و به نام ژل هیدروسیلیکات کلسیم خوانده می‌شود. در این ژل H نماینده  $\text{H}_2\text{O}$  است. معمولاً نسبت مولی  $\text{Ca}^{+2}/\text{Si}$  در ژل C-S-H حدود ۲-۱/۵ و در بیشتر موارد ۱/۷ است [۱۷]. در سیمان سرباره قلیا فعال نیز محصول اصلی هیدراسیون همانند سیمان پرتلند ژل C-S-H بوده ولی نسبت  $\text{Ca}^{+2}/\text{Si}$  در آن کمتر می‌باشد. برخی محققان نیز حضور فازهای غنی از Al و Mg مشابه هیدروتالکیت  $(\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$  یا ترا کلسیم آلومینات هیدراته  $(\text{C}, \text{M})_4\text{AH}_{13}$  را گزارش کرده‌اند [۱۷]. شبکه سیلیکاتی در سیمان سرباره قلیا فعال سریع‌تر و ژل C-S-H از زنجیره‌های بلندتری نسبت به سیمان پرتلند تشکیل شده است [۱۷].

### ۴-۲- ترکیب و ساختار محلول هیدراته در سیمان سرباره قلیا فعال

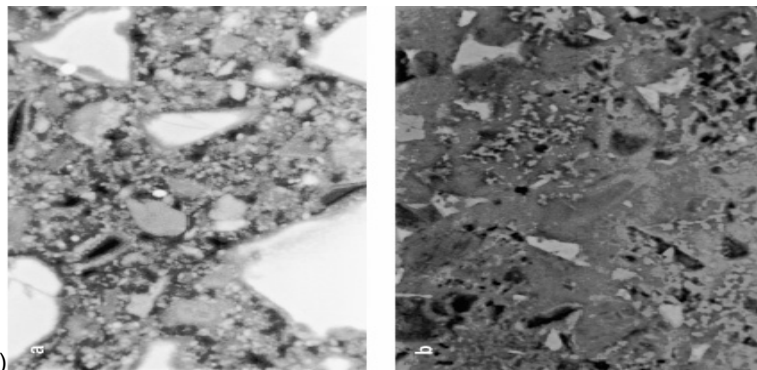
غلظت بالای یون  $\text{OH}^-$  در محلول‌های قلیایی استفاده شده به عنوان فعال کننده ( $\text{pH} > ۱۳$ ) پیوندهای  $\text{Ca-O}$ ،  $\text{Si-O}$ ،  $\text{Al-O}$  را در سطح سرباره شیشه‌ای می‌شکنند. یون‌های حل شده در آب به صورت  $[\text{H}_4\text{AlO}_4]^-$ ،  $[\text{H}_3\text{SiO}_4]^-$ ،  $[\text{H}_2\text{SiO}_4]^{2-}$ ،  $\text{Ca}^{+2}$  هستند. وقتی غلظت آن‌ها بالا می‌رود، رسوب کرده و ریز ساختار خمیرسیمان AAS را تشکیل می‌دهند. تغییر شکل این یون‌های حل شده اطلاعاتی در مورد تشکیل محصولات در این نوع مواد می‌دهد. فرآیند هیدراته شدن مواد سیمانی آهسته است. محلول‌ها و جامدات تولید شده در حین واکنش در تعادل نیستند و فرآیند شامل حل شدن یون‌های مختلف، و رسوب مجدد فازها است. با استفاده از فعال کننده‌های متفاوت ساختار و ترکیب سیلیکات کلسیم هیدراته تشکیل شده در اثر فعال شدن سرباره نیز متفاوت خواهد بود. ژل هیدروسیلیکات کلسیم تشکیل شده در خمیر AAS فعال شده با سیلیکات سدیم نسبت به ژل هیدروسیلیکات کلسیم بدست آمده در خمیر فعال شده با NaOH بیشتر پلیمره می‌شود. و نیز در ساختار آن Al و نسبت  $\text{Ca}^{+2}/\text{Si}$  کمتر است [۱۸].

### ۴-۳- ریز ساختار سیمان سرباره قلیا فعال و مقایسه با سیمان پرتلند

خمیرهای سیمان سرباره قلیا فعال، نسبت به سیمان پرتلند تخلخل کمتری دارند، زیرا نسبت آب به جامد در آن‌ها کمتر می‌باشد. نسبت تخلخل‌های با  $r < 10 \text{ nm}$  در سیمان AAS سفت شده، نسبت به سیمان پرتلند بیشتر است. توزیع اندازه تخلخل‌ها در این نوع سیمان به نوع فعال کننده استفاده شده بستگی دارد. تخلخل‌ها در مخلوط‌هایی که از سیلیکات سدیم استفاده می‌شود ریزتر از نمونه‌هایی هستند که در آنها از هیدروکسیدسدیم به عنوان فعال ساز استفاده شده است. سطح ویژه خمیر سیمانی AAS نیز در مقایسه با سیمان پرتلند بیشتر است [۴]. برخلاف سیمان پرتلند، ریزساختار در فصل مشترک سنگ دانه و خمیر در بتن AAS نسبت به خمیر بالک آن بسیار متفاوت است و در این بتن‌ها پرتلندیت و اترینگایت وجود ندارد. بعلاوه پیوند قوی بین سنگ دانه و خمیر، ترک‌ها در بتن AAS معمولاً از بین سنگدانه‌ها رشد می‌یابند. ریزساختار بتن AAS نسبت به سیمان پرتلند یکنواخت‌تر است. C-S-H در این بتن‌ها نسبت  $\text{Ca}^{+2}/\text{Si}$  کمتری نسبت به سیمان پرتلند معمولی دارد و شامل زنجیره‌های بلندتر آلومینا سیلیکاتی است [۱۰]. Bakharev و همکارانش نیز ساختار بتن‌های AAS و OPC که به مدت ۶ ساعت در  $70^\circ\text{C}$  عملیات حرارتی شده و به مدت ۱ و ۱۲ ماه در حمام آب نگهداری شده بودند را مقایسه کردند [۵] که نتایج در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از یک ماه ریز ساختار بتن AAS یکنواخت‌تر از بتن OPC است.



شکل ۲- تصویر بتن عملیات حرارتی شده در دمای ۷۰ °C به مدت ۶ ساعت و نگهداری شده در حمام آب به مدت یک ماه. (a) AAS و (b) OPC [۵]



شکل ۳- تصویر بتن پرورانده شده در دمای ۷۰ °C به مدت ۶ ساعت و نگهداری شده در حمام آب به مدت ۱۲ ماه. (a) AAS و (b) OPC [۵]

#### ۴-۴- مقاومت شیمیایی در محیط‌های مختلف

##### ۴-۴-۱- مقاومت شیمیایی در محیط‌های اسیدی

مقاومت در برابر خوردگی اسید از جنبه‌های مهم دوام سیمان‌های مختلف است. مقاومت یک زمینه سیمانی در برابر خوردگی اسید، بستگی به خصوصیات ساختاری حفره‌ها، توانایی اجزای زمینه در خنثی کردن اسید و نوع محصولات خوردگی توسط اسید دارد. رسوب کردن محصولات واکنش روی زمینه از خوردگی بیشتر آن جلوگیری خواهد کرد [۱۹].

برای بررسی مقاومت در برابر اسید مواد سیمانی، C. Shi و همکارانش ۳ نوع خمیر سیمانی را (جدول ۱) در سه محلول اسیدی، اسید نیتریک pH=3 و اسید استیک ۵ و pH=3 تست کردند [۲۱].

جدول ۱- ترکیب خمیرهای سیمانی استفاده شده برای بررسی مقاومت در برابر اسید [۲۱]

نوع سیمان			وزن جزء
LFA	ASC	pc	
-	-	۱۰۰	پرتلند معمولی
-	۷۲/۵	-	سرباره کوره بلند
-	۷/۵	-	متاسیلیکات سدیم
۸۰	-	-	آهک هیدراته
۲۰	-	-	خاکستر زغال سنگ
۴۰	۴۰	۴۰	آب

از آنجایی که خمیر LFA تخلخل بیشتری داشت و یا به عبارت دیگر نفوذ پذیرتر از خمیر ASC و PC بود، بنابراین به نظر می‌رسد تفاوت در مقاومت در برابر خوردگی اسید در این مواد سیمانی به دلیل تفاوت در

محصولات هیدراته شدن آن‌ها می‌باشد و میزان تخلخل نقش موثری در این خاصیت نداشته است [۲۱]. یک خمیر pc کاملاً هیدراته شده در دمای اتاق شامل ۵۰-۶۰ درصد وزنی ژل C-S-H با نسبت  $C/S=1/5-1/8$ ، ۲۰ تا ۲۵٪  $(Ca(OH)_2)$  و ۱۵ تا ۲۰٪ کلسیم سولفوآلومینات است. در حالیکه خمیرهای ASC شامل C-S-H با نسبت  $C/S$  حدود یک می‌باشند.  $(Ca(OH)_2)$  در pH زیر ۱۲ و کلسیم سولفوآلومینات نیز زیر pH=11 تجزیه می‌شوند. با کاهش pH، C-S-H،  $Ca^{+2}$  آزاد می‌کند. و یک لایه از ژل سیلیکا و آلومینوسیلیکات باقی می‌ماند که از خوردگی بیشتر خمیر جلوگیری می‌کند و پس از آن، خوردگی با دیفوزیون اسید از این لایه کنترل می‌شود [۲۱].

حل شدن  $(Ca(OH)_2)$  و کلسیم سولفوآلومینات و آزاد شدن Ca از C-S-H با نسبت بالای  $C/S$  در خمیر pc، تشکیل یک لایه خورده شده بسیار متخلخل می‌دهد. در حالیکه مقدار کم آهک در خمیر سرباره قلیا فعال و LFA یک لایه محافظ چگال ایجاد می‌کند. در اسید استیک با pH=5 خوردگی سریعتر از اسید استیک با pH=3 است [۲۱].

پس از یک سال از غوطه‌ور کردن نمونه‌ها در اسید استیک با pH=5، خمیر pc، ۹mm و خمیر ASC و LFA حدود ۶mm خورده شده بودند. بنابراین به نظر می‌رسد که اسید استیک خورنده‌تر از اسید نیتریک است. در مورد سیمان‌های مورد مطالعه وقتی pH اسید استیک به ۳ کاهش یافت، خوردگی سریع‌تر شده و پس از ۶۰ روز، ۱۵mm از نمونه pc و ۵mm از سیمان سرباره قلیا فعال خورده شد. وقتی که خمیرهای سیمانی در تماس با محلول اسیدی قرار می‌گیرند، Ca موجود در خمیر سیمانی به سرعت حل شده و بیشتر Si به صورت  $SiO_2.nH_2O$  به عنوان لایه محافظ خمیر را ترک می‌کنند [۲۱]. مطابق جدول ۲ در محدوده pH ۳ تا ۵، مقدار Ca حل شده از خمیر سیمانی بیشتر از Si یا Al است. بنابراین نسبت  $Ca/Si$  یا  $Ca/Al$  در این محلول‌های اسیدی بیشتر از مقدار آن در خمیر سیمانی خورده نشده است. با توجه به جدول ۲ غلظت Ca، Si و Al حل شده بیان می‌کند که اسید استیک در pH=3 خورنده‌تر از اسید نیتریک است [۲۱].

همانطور که انتظار می‌رود با کاهش pH اسید خورنده‌تر می‌شود و خوردگی سیمان سریع‌تر می‌گردد. کاهش pH از ۵ به ۳ مقدار Ca و Si و Al باقی مانده در لایه محافظ را کاهش می‌دهد. ولی نسبت  $Ca/Si$  در محلول اسیدی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر حل شدن Ca نسبت به Si به کاهش pH حساس‌تر است [۲۱]. طبق دیاگرام فاز  $Al_2O_3-H_2O$ ، Al بسته به pH محلول می‌تواند به صورت‌های مختلف هیدراته شود که حلالیت آنها در pH=3 بیشتر از pH=5 است، بنابراین غلظت Al در محلول افزایش یافته و نسبت  $Ca/Al$  به طور مشخصی کاهش می‌یابد [۲۱]. بنابراین به طور کلی می‌توان گفت که مقاومت خمیر سیمانی در برابر خوردگی اسید بستگی به لایه محافظ و محصولات هیدراسیون دارد نه نفوذپذیری و تخلخل خمیر سفت شده [۱۹].

جدول ۲- ترکیب خمیر سیمان خرد نشده و محلول‌های اسیدی [۲۱]

اجزا	خورده نشده %			محلول اسید (mg/l) نیتریک pH3			محلول اسید (mg/l) استیک pH=5			محلول اسید (mg/l) استیک pH3		
	CaO	SiO <sub>2</sub>	AlO <sub>3</sub>	Ca	Si	Al	Ca	Si	Al	Ca	Si	Al
Pc	۶۲/۸	۲۱/۶	۴/۲	۱۲۴	۴/۷۵	۰/۲۵	۱۲۵	۱۷/۴	۰/۲۸	۷۵۷۰	۴۶/۳	۶۷/۵
ASC	۳۲/۱	۳۶/۲	۹/۲	۶۰/۸	۲۳/۸	۳/۸۷	۴۱/۴	۱۵/۷	۰/۲۶	۱۱۶۰	۸۷/۴	۱۱۴
LFA	۱۷/۷	۳۷/۵	۲۰/۳	۴۴/۴	۱۶/۶	۳/۶۳	۵۲/۴	۱۲/۹	۰/۱۱	۴۴۸۰	۱۰۱	۲۰۰
نسبت مولی	$Ca/Si$		$Ca/Al$	$Ca/Si$		$Ca/Al$	$Ca/Si$		$Ca/Al$	$Ca/Si$		$Ca/Al$
Pc	۲/۳۹		۷۶/۳	۹/۱۴		۹۱۳	۲/۵۲		۸۵۷	۵۷/۳		۲۱۲
ASC	۰/۷۳		۱۷/۸	۰/۹		۲۹/۷	۰/۹۲		۲۹۹	۴/۶۵		۱۹/۳
LFA	۰/۳۹		۴/۴	۰/۹۴		۲۳/۱	۱/۴۲		۸۷۰	۱۵/۵		۴۲/۲

#### ۴-۲- مقاومت شیمیایی در محلول نمک

کاربرد بتن در زمین‌های نمکی مشکلات زیادی در پی دارد و نیاز به سیمانی است که پایداری بالایی در محلول نمک از خود نشان دهد. این نمک‌ها اغلب محلول کلرید قوی از سدیم، منیزیم و در برخی موارد کلسیم و پتاسیم هستند. خوردگی خمیر سیمانی در این محلول‌های کلریدی به صورت انقباض بالا و تشکیل میکروتکرک‌ها که مسیرهای سریع برای داخل شدن سیال خورنده به داخل بتن است، نمایان می‌شود. واکنش شیمیایی کلریدها با خمیر سیمانی ابتدا با هیدروکسید کلسیم و هیدرو آلومینات کلسیم (بسته به نوع کاتیون‌های محلول) شروع شده و فازهای جدیدی تشکیل می‌دهد. به طور همزمان pH محلول واقع در تخلخل‌های بسته پایین آمده و هیدرات‌ها ناپایدار می‌شوند [۲۰]. سیمان‌های مختلف در محلول‌های کلریدی به ۲ دسته تقسیم‌بندی می‌شوند. دسته اول، خمیرهای مقاوم که در سطح آن‌ها لایه جدید مقاوم تشکیل می‌شود و دسته دوم خمیرهای با مقاومت کمتر که به سرعت در محیط خورنده تخریب شده و هیچ پوسته مقاومی در سطح آن‌ها تشکیل نمی‌شود. در دسته اول سیمان‌های آلومینا بالا (HAC) و سیمان‌های سرباره قلیا فعال (AAS) و در دسته دوم سیمان پرتلند قرار دارد [۲۰].

وقتی سیمان AAS در محلول کلرید منیزیم قرار گیرد، مکانیزم تشکیل پوسته را می‌توان به این طریق توضیح داد: با فوق اشباع شدن محلول حفره‌ای با ترکیبات منیزیم دی‌فلورید و یون‌های کلرید به داخل خمیر و نفوذ یون‌های  $OH^-$  در جهت مخالف صورت می‌گیرد. بنابراین با برخورد یون‌های  $Cl^-$  و  $OH^-$ ، ترکیبات منیزیم سریعاً رسوب می‌کنند. این رسوب می‌تواند تمام یون‌های منیزیم،  $Cl^-$  و  $OH^-$  را در بر بگیرد و از عبور یون‌های منیزیم و کلرید به خمیر جلوگیری کند. بدون شک این پوسته نقش لایه محافظ در خوردگی را دارد. دی‌فلورید یون‌ها اگرچه بسیار آهسته، ولی ادامه می‌یابد. این پوسته بر سطح خمیر AAS به مدت چند سال کاملاً پایدار است [۲۰].

#### ۴-۳- مقاومت در برابر نفوذ کربن

در برابر کربن (اتم‌سفر  $CO_2$  یا محلول کربناتی) C-S-H، در بتن سرباره قلیا فعال به کلسیت و C-S-H بدون کلسیم که غنی از Si بوده و حاوی Al است، تبدیل می‌شود. کربناتی شدن در هوا و در محلول از سطح بتن شروع می‌شود و بتدریج به داخل بتن نفوذ می‌کند. تعیین کننده سرعت فرآیند، سرعت نفوذ  $HCO_3^-$  و  $CO_2$  به داخل بتن است. این فرآیند از قانون دوم فیک پیروی می‌کند، به عبارت دیگر، سرعت کربناتی شدن (افزایش عمق کربن با زمان) با ریشه دوم زمان متناسب است و منحنی pH بر حسب زمان شکل سهمی دارد [۲۱]. وقتی بتن AAS در معرض  $CO_2$  قرار می‌گیرد، فاز C-S-H واکنش داده و کربنات کلسیم و C-S-H بدون کلسیم و ژل آلومینوسیلیکات تشکیل می‌دهد. از آنجا که مقدار Ca در بتن سرباره قلیا فعال کم است، رسوبات  $CaCO_3$  تقریباً وجود ندارد. در نتیجه واکنش کربناتی، تخلخل در زمینه افزایش می‌یابد. ورود  $HCO_3^-$  و  $CO_2$  به داخل بیشتر شده و در نتیجه واکنش سریع‌تر پیش می‌رود. بنابراین بتن AAS نسبت به OPC در برابر نفوذ کربن آسیب‌پذیرتر است [۲۱].

#### ۴-۴- استحکام سیمان سرباره قلیا فعال

استحکام مکانیکی سیمان سرباره قلیا فعال به عوامل مختلفی مانند: ۱- سطح ویژه سرباره. ۲- دمای پروراندن. ۳- نوع و غلظت فعال‌کننده. ۴- استفاده از سیمان‌های دیگر، بستگی دارد.

#### ۴-۴-۱- تاثیر سطح ویژه سرباره

به طور کلی می‌توان گفت که افزایش سطح ویژه سرباره باعث افزایش واکنش‌پذیری آن می‌شود. اما از طرف دیگر، مخلوط‌های تهیه شده از سرباره با سطح ویژه بالا، نیاز به مایع بیشتری برای رسیدن به کارپذیری مناسب دارد که این موضوع می‌تواند باعث کاهش استحکام نهایی گردد [۳]. تغییر استحکام با تغییر سطح ویژه، به نوع فعال‌کننده بستگی دارد [۳].

#### ۴-۴-۲- اثر دمای پروراندن بر استحکام

در ملات‌های سرباره‌ای فعال شده با NaOH و  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ ، افزایش دمای پروراندن باعث کاهش استحکام می‌شود. در نمونه‌های فعال شده با  $\text{NaCO}_3$  عکس این حالت مشاهده می‌شود [۳].

تأثیر دمای پروراندن به زمان واکنش وابسته است. به این معنی که در روزهای اولیه (کمتر از ۳ روز) ملات‌های پرورانده شده در دمای بالاتر، استحکام بیشتری از نمونه‌های پرورانده شده در دمای پایین‌تر دارند. اما با گذشت زمان عکس حالت ذکر شده مشاهده خواهد شد و با افزایش دما، استحکام کاهش خواهد یافت. دلیل این موضوع این است که در روزهای اولیه افزایش دما باعث سریع‌تر شدن فرآیند فعال شدن می‌شود. اما با گذشت زمان، در دماهای بالاتر، محصولات تشکیل شده از واکنش بیشتر با توزیع غیر یکنواخت روی دانه‌های هیدراته نشده رسوب کرده، نفوذ مشکل‌تر شده و واکنش بسیار آرام پیش خواهد رفت [۳].

#### ۴-۴-۳- اثر نوع و غلظت فعال ساز

نوع و مقدار فعال کننده در مقاومت مکانیکی بتن‌های AAS تأثیر بسزایی دارد [۳]. علاوه بر آن مشاهده شده است که حالت فیزیکی فعال کننده (سیلیکات سدیم مایع یا سیلیکات سدیم پودری) نیز در میزان استحکام بتن موثر است [۱۳]. سیلیکات سدیم مایع، استحکام اولیه بالاتری ایجاد می‌کند، ولی کارپذیری ملات تهیه شده کم است.

#### ۴-۴-۴- اثر استفاده از سیمان‌های دیگر

با استفاده از سه نوع سیمان پرتلند (pc) آلومینایی (AC) و سولفوآلومینات (SC) با درصد‌های مختلف، در سیمان سرباره قلیا فعال مشاهده شده است (جدول ۳) که با افزودن ۱۰٪ سیمان (pc) استحکام به بالاترین حد می‌رسد. ولی وقتی این مقدار به ۲۰٪ افزایش می‌یابد استحکام کاهش یافته و با افزودن ۳۰٪ (pc)، گیرش سریع‌تر شده و استحکام باز هم کاهش می‌یابد. همین‌طور، وقتی سیمان‌های AC و SC به مقدار ۱۰ تا ۳۰٪ به سیمان سرباره قلیا فعال افزوده می‌شوند، استحکام نسبت به سیمان بدون افزودنی کاهش می‌یابد. بنابراین افزودن سیمان pc به مقدار ۱۰٪ بهترین انتخاب خواهد بود [۲۳].

جدول ۳- اثر استفاده از سیمان‌های مختلف بر استحکام AAS [۲۳]

شماره نمونه	سرباره (%)	PC (%)	AC (%)	SC (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	استحکام فشاری (Mpa)			مشاهدات
						۱ روز	۳ روز	۲۸ روز	
T <sub>۱</sub>	۸۰	۱۰	۰	۰	۱۰	۵۳,۳۸	۷۵,۰۶	۹۶,۳۱	
T <sub>۲</sub>	۷۰	۲۰	۰	۰	۱۰	۴۸,۸۸	۶۳,۵۶	۸۳,۰۶	
T <sub>۳</sub>	۶۰	۳۰	۰	۰	۱۰	۲۱,۰۰	۲۴,۷۵	۴۶,۷۵	گیرش سریع
T <sub>۴</sub>	۰	۱۰۰	۰	۰	۰	۲۷,۰۰	۵۰,۳۸	۸۲,۳۷	
T <sub>۵</sub>	۹۰	۰	۰	۰	۱۰	۴۴,۶۳	۸۱,۶۹	۹۴,۸۸	
T <sub>۶</sub>	۸۰	۰	۱۰	۰	۱۰	۲۶,۸۷	۴۹,۷۵	۷۳,۲۵	
T <sub>۷</sub>	۷۰	۰	۲۰	۰	۱۰	۲۷,۱۹	۴۷,۶۳	۷۳,۰۶	
T <sub>۸</sub>	۶۰	۰	۳۰	۰	۱۰	۲۵,۷۵	۴۲,۳۶	۶۶,۲۵	
T <sub>۹</sub>	۰	۰	۱۰۰	۰	۰	۳۳,۰۶	۴۲,۹۴	۶۰,۹۴	
T <sub>۱۰</sub>	۸۰	۰	۰	۱۰	۱۰	۲۳,۳۸	۵۰,۱۹	۷۵,۵۶	
T <sub>۱۱</sub>	۷۰	۰	۰	۲۰	۱۰	۰,۲۸	۰,۳۹	۱۲,۳۸	گیرش سریع
T <sub>۱۲</sub>	۶۰	۰	۰	۳۰	۱۰	۰,۱۵	۰,۱۰	۴,۸۱	گیرش سریع
T <sub>۱۳</sub>	۰	۰	۰	۱۰۰	۰	۴۲,۲۵	۷۱,۲۵	۹۵,۵۶	





#### ۴-۴-۵- انقباض سیمان سرپاره قلیا فعال

انقباض یک عامل تکنیکی مهم است و خواص ساختاری و دوام مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به طور کلی سیمان سرپاره قلیا فعال، انقباض بیشتری از بتن OPC دارد. T.Bakharev مشاهده کرد که در میان نمونه‌های AAS نیز بالاترین انقباض مربوط به نمونه فعال شده با محلول سیلیکات سدیم است [۲۱]. با افزایش غلظت قلیایی فعال ساز نیز انقباض بیشتر می‌شود. انقباض در بتن سرپاره‌ای فعال شده با سیلیکات سدیم به مدول محلول (نسبت جرمی  $SiO_2$  به  $Na_2O$ ) نیز بستگی دارد و بیشترین انقباض در محلول سیلیکات سدیم با  $MS=1$  مشاهده می‌شود [۲۱]. انقباض خشک شدن بتن سرپاره قلیا فعال  $1/6$  تا  $2/1$  برابر بیشتر از بتن سیمان پرتلند OPC است [۱۴].

استفاده از لیگنوسولفات باعث کاهش انقباض می‌شود. بتن AAS تهیه شده با ۶٪ گچ و افزودنی‌های کاهشنده انقباض، انقباض مناسبی در حد بتن OPC دارد. با افزودن ۶٪ گچ، فازهای AFm و AFt به مقدار قابل ملاحظه‌ای تشکیل می‌شوند که افزایش حجم ناشی از تشکیل آن‌ها، انقباض بتن را جبران می‌کند [۱۳]. از عوامل مهم و تاثیر گذار بر انقباض می‌توان به: ۱- توزیع اندازه حفرات و ۲- خصوصیات ژل سیلیکات کلسیم هیدراته اشاره کرد [۱۳ و ۲۴].

با بررسی نمودار افت وزن در اثر خروج آب از نمونه‌ها مشاهده می‌شود که سیمان OPC آب بیشتری از سیمان AAS از دست می‌دهد. ولی انقباض کمتری نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مکانیزم انقباض بالای بتن AAS فقط بدلیل خروج بیشتر آب از بتن فوق نیست [۱۹].

انقباض در شرایط عملی به از دست دادن آب از حفره‌های مزو و نیز اندازه حفره‌های ماکرو بستگی دارد. اندازه حفره‌های ماکرو تعیین کننده سهولت خروج آب از حفره‌های مزو می‌باشد. Shi گزارش کرده است که حفره‌ها در سیمان OPC، توزیع اندازه پیوسته‌ای از ۵ تا ۱۲۰۰ nm دارد. در حالیکه در سیمان سرپاره فعال شده با سیلیکات سدیم حفره‌ها یا کمتر از ۱۰ nm هستند یا بزرگتر از ۲۰۰ nm [۲۱]. جدول ۴ طبقه‌بندی IUPAC را برای اندازه حفرات خمیرهای AAS و OPC را نشان می‌دهد.

جدول ۴- طبقه بندی اندازه حفرات در سیستم IUPAC برای خمیرهای AAS و OPC [۲۵]

روز	(۲۵-۱۲۵ nm) حفره های مزو (%)		(۵۰۰-۲۵ nm) حفره های ماکرو (%)	
	AASP	OPCP	AASP	OPCP
۳	۷۴	۳۶٫۴	۱۶٫۶	۵۶٫۷
۷	۷۶	۳۵٫۲	۱۴٫۹	۵۹٫۶
۲۸	۸۲	۳۲٫۷	۱۰٫۴	۶۲٫۲
۵۶	۸۱٫۳	۲۴٫۷	۱۲٫۵	۶۹

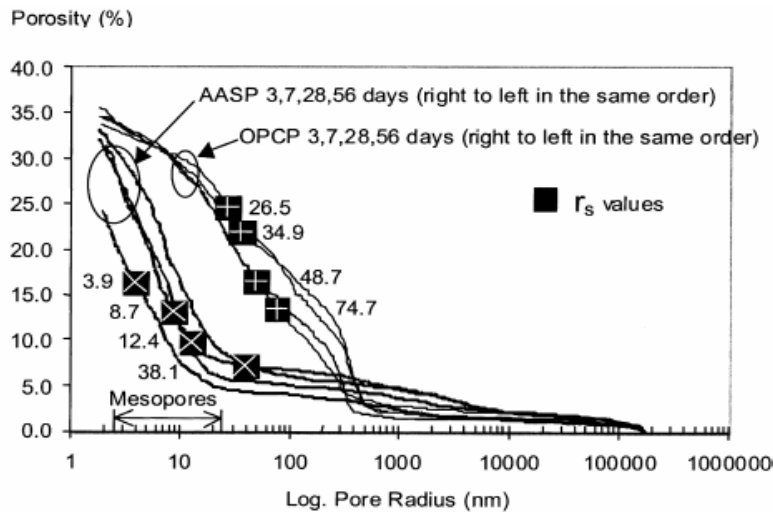
شکل ۴ منحنی توزیع تجمعی حفرات خمیرهای AAS و OPC را در روزهای ۳ و ۷ و ۲۸ و ۵۶ نشان می‌دهد [۲۵].

نسبت حفره‌های با اندازه مزو در سیمان AAS، ۷۴ تا ۸۲٪ است و در خمیر OPC، ۲۴/۷ تا ۳۶/۴٪ می‌باشد. بالاتر بودن حجم حفره‌های مزو در خمیر AAS انقباض خشک شدن بالاتر سیمان AAS را توجیه می‌کند [۲۵].

حفره‌های کاپیلاری شامل حفره‌های مزو و حفره‌های ماکرو هستند که حاوی آب پرکننده فضاها بین دانه‌های سیمان می‌باشند. در حالیکه حفره‌های میکرو جزئی از ژل سیلیکات کلسیم هیدراته هستند. پارامتر rs با عنوان شعاع حفره در جایی که سطح meniscus ایجاد می‌شود، تعریف کردند. سطح meniscus سطح مشترک بین آب و هوا است. حفره‌هایی با شعاع کمتر از rs پر از آب و حفره‌های بزرگتر از آن خشک در نظر گرفته می‌شوند. با پیشرفت فرآیند خشک شدن پارامتر rs کاهش می‌یابد. همچنین می‌دانیم که با کاهش rs،



نیروهای کاپیلاری در سطح meniscus بیشتر شده و انقباض خشک شدن بیشتر می‌شود [۲۵]. اگرچه نمونه‌های AAS رطوبت کمتری از نمونه‌های OPC از دست می‌دهند. اما با توجه به منحنی تجمعی، شعاع حفره در جایی که سطح meniscus تشکیل می‌شود، کوچکتر از خمیرهای OPC است [۲۵].



شکل ۴- منحنی توزیع تجمعی حفرات خمیرهای OPC و AAS [۲۵]

## ۵- کاربردهای سیمان سرباره قلیا فعال

سیمان سرباره قلیا فعال کاربردهای مهمی در تولید محصولاتی از قبیل بلوک‌های سیمانی پیش ساخته با اندازه‌های مختلف، بتن‌های مقاوم در برابر خوردگی و حرارت، ملات‌ریزی و حبس کردن بازمانده‌های رادیواکتیو و فلزات سنگین دارد.

در این قسمت به توضیح مختصری در مورد کاربرد سیمان AAS در دفن فلزات سنگین مانند  $Pb^{+2}$ ،  $Cr^{+6}$ ،  $Zn^{+2}$ ،  $Cd^{+2}$  پرداخته می‌شود: سرباره شامل مقدار زیادی  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  است. در حضور محلول‌های قلیایی که برای فعال سازی آن به کار می‌روند، این اکسیدها در محلول حل شده و واحدهای تتراهدرال  $SiO_4$  و  $AlO_4$  تشکیل می‌دهند. با پیشرفت واکنش آب مخلوط به تدریج خارج شده و واحدهای تتراهدرال  $SiO_4$  یا  $AlO_4$  بهم متصل شده و پیش‌سازنده‌های پلیمری  $-SiO_4-AlO_4-SiO_4-SiO_4-$  یا  $SiO_4-AlO_4-SiO_4-$  تشکیل می‌دهند و جهت خنثی کردن کمبود بار مثبت  $Al^{+3}$  نسبت به  $Si^{+4}$  کاتیون‌های عناصر سنگین را در شبکه حبس و دفن می‌کنند [۲۷].

کارایی سیمان در دفن فلزات سنگین به ریز ساختار خمیر سیمانی، مخصوصاً توزیع اندازه حفرات و تخلخل‌ها بستگی دارد. حفره‌ها در سیمان‌های سرباره قلیا فعال بسیار کوچکتر از سیمان پرتلند بوده و مهاجرت محلول‌ها در بتن AAS سخت شده مشکل است [۲۸]. علاوه بر ریز ساختار، مقدار pH خمیر نیز نقش مهمی در فرآیند بی‌تحرك سازی بازی می‌کند. در محیط‌های با  $pH > 12$  هیدروکسید فلزات سنگین با حلالیت بسیار کم، رسوب می‌کنند [۲۸]. در مخلوط‌های AAS مقدار این pH بسته به نوع فعال ساز و غلظت آن در رنج  $12/7-13$  است. برخی از محققان معتقدند که علاوه بر فاز C-S-H مقدار اندکی از هیدروژلیت، هیدروگارت و زئولیت‌های سدیم در خمیر AAS وجود دارد [۲۷]. تشکیل زئولیت در خمیر AAS که در دفن فلزات سنگین نقش موثر دارد، بستگی به ترکیب شیمیایی سرباره داشته و نیاز به سیستمی با نسبت  $Al/Si$  بالا و  $Ca/Si$  پایین دارد [۲۷]. شرایط احیایی در خمیر سرباره هیدراته شده نیز نقش بسزایی در فرآیند بی‌تحرك سازی دارد. (برای مثال احیای مقداری از  $Cr^{+6}$  به  $Cr^{+3}$ ). بنابراین خمیر سرباره قلیا فعال شرایط خوبی برای دفن فلزات سنگین دارد [۲۸].



1. Della M. Roy, Weimin Jiang "Chloride diffusion in ordinary, blended, and alkali activated cement pastes and its relation to other properties" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 1879-1884.
2. Ellis Gartner "Industrially interesting approaches to low CO<sub>2</sub> cements" *Cement & Concrete Research* 34(2004)1489-1498.
3. A. Fernandez-Jimenez, J. G. Palomo, F. Puertas "Alkali activated slag mortars Mechanical strength behaviour" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 1313-1321.
4. "Special inorganic cements" Ivan Older 1930.
5. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Effect of elevated temperature curing on properties of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 29(1999)1619-1625.
6. M. Palacios, F. Puertas "Effect of superplasticizer and shrinkage reducing admixture on alkali activated slag pastes and mortars" *Cement & Concrete Research* 35(2005)1358-1367.
7. A. R. Brough, M. Holloway, J. Sykes, A. Atkinson "Sodium silicate-based alkali activated slag mortars. Part II The retarding effect of additions of sodium chloride or malic acid" *Cement & Concrete Research* 30(2000)1375-1379.
8. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Effects of ultra fine materials on workability and strength of concrete containing alkali activated slag as the binder" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 459-462.
9. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Cracking tendency of alkali activated slag concrete subjected to restrained shrinkage" *Cement & Concrete Research* 30(2000)791-798.
10. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Strength and shrinkage properties of alkali activated slag concrete containing porous coarse aggregate" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 607-610.
11. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Resistance of alkali activated slag concrete to carbonation" *Cement & Concrete Research* 31 (2001) 1277-1283.
12. Vladimir Zivica "Effect of type and dosage of alkaline activator and temperature on the properties of alkali activated slag mixtures" *Construction & Building Materials* 2006. [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com).
13. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Effect of admixtures on properties of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 1367-1374.
14. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Workability and mechanical properties of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 455-458.
15. J. I. Escalante Garcia, A.V. Gorokhovskiy "Effect of geothermal waste on strength and microstructure of alkali activated slag cement mortars." *Cement & Concrete Research* 33 (2003) 1567-1574.
16. Li. Yongde, Sun Yao "Preliminary study on combined alkali activated slag paste materials". *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 963-966.
17. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Strength and shrinkage properties of alkali activated slag concrete placed in to large column" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 659-666.
18. I. Lecomte, C. Henrist, M. Liegeois "Micro structural comparison between geopolymers, alkali activated slag cement and Portland cement" *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3789-3797.
19. J. Schneider M. A. Cincitto, H. Panepucci "29Si and 27Al high resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast furnace slag pastes" *Cement & Concrete Research* 31 (2001) 993- 1001.
20. F. Puertas, A. Fernandez-Jimenez "Pore solution in alkali activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate" *Cement & Concrete Research* 34 (2004) 139-148.
21. Caijun Shi, J. A. Stegemann "Acid corrosion resistance of different cementing materials" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 803-808.
22. Wieslaw Kurdowski "The protective layer and decalcification of C-S-H in the mechanism of chloride corrosion of cement paste" *Cement & Concrete Research* 34 (2004) 01555-1559.
23. Wang Fu-sheng, Sun Rui-lian "Study on modification of high strength slag cement material" *Cement & Concrete Research* 35 (2005) 1344-1348.
24. T. Bakharev, J. G. Sanjayan, Y. Cheng "Alkali activation of Australian slag cements" *Cement & Concrete Research* 29 (1999) 113-120.
25. Frank Collins, J. G. Sanjayan "Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali activated slag concrete" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 01401-1406.
26. A. R. Brough, A. Atkinson "Automated identification of the aggregate- paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali activated slag cement paste" *Cement & Concrete Research* 30 (2000) 849-854.
27. Z. Yunsheng, Sun Wei, Chen Lin "Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer" *Cement & Concrete Research* 2006.
28. Jan Deja "Immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in alkali activated slag binders" *Cement & Concrete Research* 32(2002) 1971-1979.



# مروری بر فرآیند ریخته‌گری ژلی در شکل‌دهی سرامیک‌ها

محسن حاجی، مسعود علیزاده، تورج عبادزاده، هادی برزگر بفروئی، محمد حسن امین

پژوهشگاه مواد و انرژی

m.haji83@gmail.com

**چکیده:** روش ریخته‌گری ژلی یک روش شکل‌دهی جدید برای سرامیک‌ها می‌باشد؛ که اخیراً توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است. این روش بر اساس ریخته‌گری یک دوغاب شامل پودر، آب و مونومرهای آلی محلول در آب، بنا شده است. بعد از افزودن یک پلیمر به عنوان آغازگر (کاتالیست) به محلول مونومری و بلافاصله ریختن آن درون قالب، دوغاب، پلیمریزه شده و یک قطعه ژله‌ای تشکیل می‌گردد. سپس این قطعه خشک شده، به منظور خروج پلیمرها حرارت می‌بیند و در نهایت زینتر می‌گردد. در این مقاله سعی شده مروری کلی پیرامون فرایند ریخته‌گری ژلی شامل آماده سازی دوغاب، فرایند ژله‌ای شدن، دفع حلال و پلیمر، مواد قالب، مزایا و معایب و در نهایت کاربردهای آن برای ساخت قطعات سرامیکی ارائه شود.

**کلمات کلیدی:** ریخته‌گری ژلی، محلول مونومری، پلیمریزاسیون، دوغاب سرامیکی.

## ۱- مقدمه

ریخته‌گری ژلی (Gelcasting) یک فرایند جدید و جذاب برای شکل‌دهی مواد سرامیکی با اشکال پیچیده و کیفیت بالا می‌باشد [۸-۱]؛ که اولین بار در آزمایشگاه ملی (Oak Ridge National Laboratory) ORNL آمریکا توسط Janney و Omatete معرفی شد [۹]. در این روش یک دوغاب از پودرهای سرامیکی و یک محلول مونومری آبی داخل یک قالب ریخته شده و به صورت درجا پلیمریزه می‌شود تا دوغاب به صورت ژل درآید، سپس قطعه ژلی شکل داده شده از قالب خارج شده و در نهایت خشک و زینتر می‌شود [۱۰-۱۳]. با استفاده از روش ریخته‌گری ژلی امکان شکل‌دهی تمام پودرهای سرامیکی وجود دارد زیرا تمام افزودنی‌هایی که مورد استفاده قرار می‌گیرند، آلی بوده و پس از فرایند زینترینگ به طور کامل از قطعه خارج می‌شود.

با استفاده از این روش می‌توان قطعاتی کوچکتر از یک گرم و بزرگتر از ۶ کیلو گرم و اشکال پیچیده‌ای با سطح مقطع کمتر از ۰/۲ میلی‌متر را شکل داد. استفاده از این روش برای بیشتر سیستم‌های سرامیکی از قبیل آلومینا [۱۲، ۱۴]، نیتريد آلومینیوم، کاربید بور، فریت‌ها [۱۵]، کاربید سیلیکون [۱۶]، نیتريد سیلیکون [۱۷]، اکسید روی، و زیرکونیا به علاوه بعضی از مواد دیگر از قبیل اکسید سرب، اکسید ایتربیم و هیدروکسی آپاتیت [۱۸، ۱۹]، به کار گرفته شده است [۲۰].

مزایای روش ریخته‌گری ژلی در مقایسه با دیگر روش‌های مرسوم شکل‌دهی سرامیک‌ها از قبیل قالب‌گیری تزریقی و ریخته‌گری دوغابی شامل: استحکام و دانسیته خام بالا، قابلیت ماشین‌کاری قطعه خشک شده، امکان ساخت قطعات بزرگ با سطح مقطع نازک و ضخیم، زمان شکل‌دهی کوتاه و زمان کوتاه خروج بایندر می‌باشد [۱۰].

این روش یک روش شکل‌دهی کلونیدی بر مبنای استفاده از آب به عنوان حلال می‌باشد ولی می‌توان از سیستم‌های غیرآبی نیز برای پودرهایی که حساس به آب هستند استفاده کرد. تمام افزودنی‌ها و کمک فرایندهایی که برای ریخته‌گری دوغابی و پرس مورد استفاده قرار می‌گیرند، در این روش نیز استفاده می‌شوند. نکته حائز اهمیت در این روش، ساخت دوغابی با حداکثر میزان جامد و در عین حال دارای ویسکوزیته پایین می‌باشد [۷]. با استفاده از این روش، امکان تولید انواع قطعات سرامیکی از قبیل قطعات مترکم [۲۱، ۲۲]، متخلخل [۲۳، ۲۴]، اشکال پیچیده [۲۵، ۲۶]، تغییرات ابعادی کم [۸] و کامپوزیت‌ها [۲۷، ۲۸] وجود دارد.

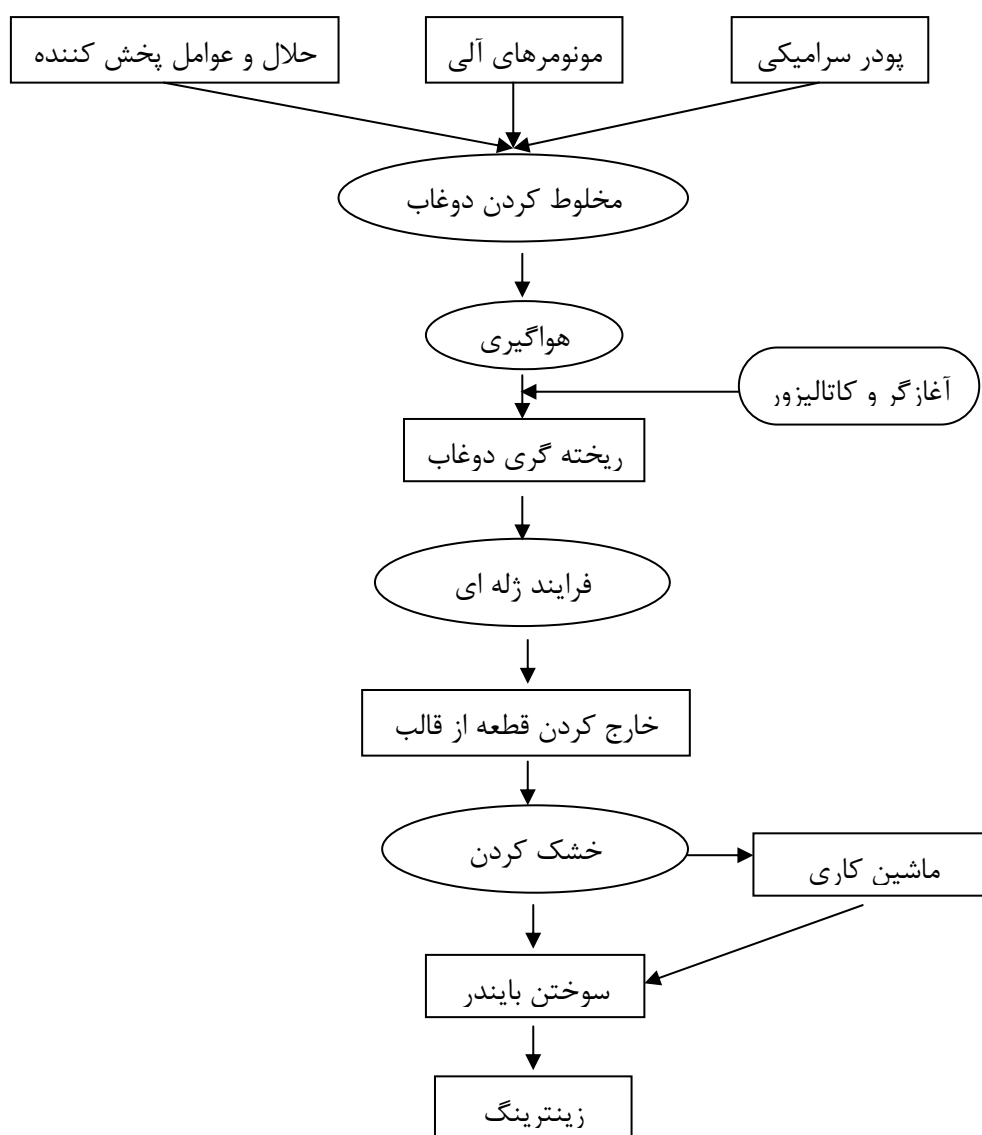
## ۲- فرایند ریخته گری ژلی

این روش، ترکیبی از فرایندهای ساخت سرامیک‌های سنتی و شیمی پلیمرها می‌باشد. اساسی‌ترین بخش این روش استفاده از یک محلول مونومری آلی برای ایجاد یک قطعه ژله‌ای با استحکام بالا می‌باشد [۲۰،۲۹]. فلوجارت کلی این فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است.

### ۲-۱- آماده سازی دوغاب

برای آماده سازی دوغاب، محلول‌های مونومری آلی با ویسکوزیته پایین به همراه پودرهای سرامیکی و افزودنی‌های مناسب به شکل یک دوغاب با جریان یابی بالا ترکیب می‌شوند. سپس دوغاب آماده شده در قالب‌هایی با اشکال پیچیده ریخته می‌شود.

در این بخش، از آب به عنوان حلال، متاکریل آمید (MAM)، اکریل آمید (AM)، متیل بیس اکریل آمید (MBAM) (۳۰-۳۵) و پلی اتیلن گلیکل دی متا اکریلات (PEGDMA) به عنوان مونومر، پرسولفات آمونیوم (APS) به عنوان آغازگر (Initiator) و تترامتیل اتیلن دی آمید (TEMED) به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود [۲۸،۲۶،۳۶].



شکل ۱- شمای کلی فرایند ریخته گری ژلی [۲۰].

## ۲-۲- تشکیل ژل

فرایند ژله‌ای شدن بلافاصله پس از افزودن آغازگر و کاتالیزور به دوغاب و ریختن آن به درون قالب آغاز می‌شود؛ که شامل پلیمریزاسیون مونومرها به صورت ژل مرطوب و ترکیبات سفت و دارای اتصال عرضی می‌شود [۴۰]. از آنجائیکه دماهایی که قالب بایستی گرم شود دمای پایینی می‌باشد (۳۵-۸۵°C)، لذا تکنیک‌های مختلف حرارت دهی از قبیل کوره‌های جریان ساکن، حمام‌های آب و حرارت دهی مادون قرمز مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از ویژگی‌های قطعات تولید شده به واسطه ژل، دانسیته بالای قطعه نهایی می‌باشد [۲۱].

## ۲-۳- خروج حلال

بعد از فرایند ژله‌ای شدن، حلال باید از قطعه خارج شود، که این کار را می‌توان با خشک کردن انجام داد. برای پودرهای متراکم با اندازه بزرگ و دارای تخلخل‌های بزرگ، خشک کردن با هوا در شرایط معمولی و بدون نیاز به کنترل دقیق، کافی می‌باشد. ولی برای پودرهایی با اندازه ذرات کمتر از یک میکرومتر به دلیل تخلخل‌های خیلی ریز و امکان ترک خوردن قطعه در اثر انبساط حرارتی حلال و افزایش فشار بخار، باید کنترل بیشتری اعمال شود، که معمولاً از شرایط با رطوبت بالای ۹۰ - ۸۰ درصد استفاده می‌شود. به علت اینکه قطعات ساخته شده با این روش نسبت به فرایند ریخته‌گری دوغابی دارای استحکام بالاتری می‌باشند، لذا سرعت خشک کردن قطعه در این روش سریع‌تر است [۸، ۱۰].

## ۲-۴- دفع پلیمر

مقدار کمی از پلیمر در حین فرایند خشک شدن ژل، از قطعه خارج می‌شود. برای خارج کردن پلیمر باقیمانده در قطعه خشک شده، از روش پیرولیز اکسیژنی استفاده می‌شود. برای دفع کامل سیستم‌های دارای مونومر AM دمای ۶۰۰°C [۱۵] و یا بالاتر و برای سیستم‌های دارای مونومرهای MBAM-MAM [۳۹] و HAMA [۴۰] دمای حدود ۴۰۰°C نیاز می‌باشد؛ که علت اختلاف دمای ذکر شده قدرت پیوندهای پلیمرها است و از آنجائیکه قطعه به دلیل دفع حلال در مرحله خشک کردن دارای تخلخل‌های باز می‌باشد، پیرولیز با سرعت انجام می‌شود. برای قطعات با سطح مقطع ضخیم‌تر، جهت اطمینان از خارج شدن کامل پلیمرها، زمان فرایند پیرولیز را افزایش می‌دهند. اگر از خلاء و اتمسفر نیتروژن [۲۳] در درجه حرارت بالای ۶۰۰°C استفاده شود، تقریباً بین ۰/۵ تا یک درصد وزنی کربن در قطعه باقی می‌ماند [۳۸]. در نهایت با توجه به کاربرد، قطعه تا دمای مورد نیاز زینتر می‌شود.

## ۳- مواد قالب

انتخاب، ساخت و کاربرد قالب، از ویژگی‌های قابل توجه در فرایند ریخته‌گری ژلی هستند که موفقیت این فرایند را تضمین می‌کنند. اختلاف بین تولید محصولات سالم و معیوب، به دلیل انتخاب نوع مواد قالب، روش ساخت، روش پر شدن قالب و آزاد شدن قطعه از قالب می‌باشد [۸].

یک قالب خوب برای فرایند ریخته‌گری ژلی باید دارای ویژگی‌هایی نظیر: سطوح غیر قابل نفوذ، آزادسازی خوب قطعه و درز بندی خوب باشد. از آنجائیکه قالب‌ها برای شروع فرایند ژله‌ای شدن حرارت داده می‌شوند، موادی که به عنوان قالب استفاده می‌شود باید دارای رسانایی حرارتی بالایی باشند تا زمان گرم و سرد کردن قالب و قطعه کاهش یابد.

مواد مختلفی برای ساخت قالب‌های فرایند ریخته‌گری ژلی به کار گرفته شده‌اند، که در بین آن‌ها آلومینیوم، شیشه، پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی استیرن (PS) و پلی اتیلن (PE) بیشترین کاربرد را دارند [۲۰].

## ۴- مزایای استفاده از روش ریخته‌گری ژلی

علاوه بر موارد ذکر شده در مقدمه، اخیراً مزایای دیگری نیز برای این روش گزارش شده است که تعدادی از آنها به شرح زیر می‌باشد.

- توانایی تولید اشکال پیچیده مانند روش قالب‌گیری تزریقی [۲۵].
- سهولت انجام فرایند به علت تشابه با روش ریخته‌گری دوغابی [۲۸].
- ارزان بودن تجهیزات [۲۰].
- امکان استفاده از مواد قالب ارزان [۴۴].
- امکان تولید قطعات حجیم [۴۱].
- استحکام خام بالا [۱۱].
- قابلیت ماشین کاری خام عالی بدنه خام [۴۲].
- ساخت قطعات با خواص یکنواختی بالا [۲۴].
- استفاده از مقادیر کم مواد آلی که به آسانی از قطعه خارج می‌شوند [۳۲].
- قابلیت استفاده برای پودرهای فلزی و سرامیکی [۴۵].
- سریع بودن فرایند ژله ای شدن [۱۴].
- قابلیت تولید قطعات با تغییرات ابعادی کم [۲۴].

## ۵- محدودیت‌های ریخته‌گری ژلی

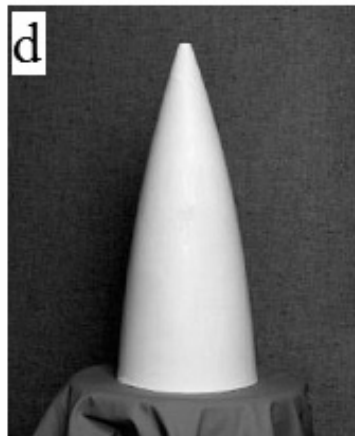
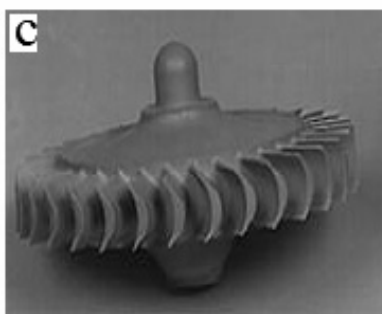
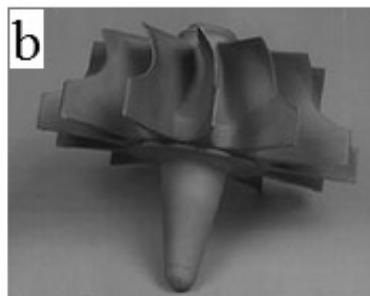
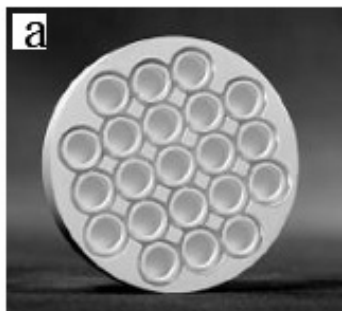
علی‌رغم اینکه فرایند ریخته‌گری ژلی توانایی شکل دادن قطعات با اشکال گوناگون و پیچیده را دارد ولی این روش دارای محدودیت‌هایی نیز می‌باشد [۲۰]. به علت ویسکوزیته پایین دوغاب‌های مورد استفاده، برای ساخت اشکال پیچیده، درز بندی قالب‌ها مشکل می‌باشد. بیشتر موادی که برای قالب استفاده می‌شوند، سطح آن‌ها اکسید می‌شود و می‌تواند باعث جلوگیری از ژله‌ای شدن و تشکیل لایه‌های واکنشی شود. میزان اتصال‌دهنده‌های عرضی زیاد، باعث افزایش این حساسیت شده و در نتیجه تولید ژل‌های با استحکام بالا را محدود می‌کند [۱۰]. بیشتر قالب‌ها قطعه را به خوبی آزاد می‌کنند اما به دلیل زاویه ترشوندگی بالا با دوغاب، ریختن دوغاب درون قالب بدون حباب هوا خیلی مشکل می‌باشد. پودرهایی با اندازه دانه خیلی ریز و سطح ویژه بالا هر چند که دانسیته فشرده‌گی یکنواختی را ایجاد می‌کنند اما باعث ایجاد دوغابی با ویسکوزیته بالا و میزان جامد کم می‌شوند.

نکته دیگر اینکه، با پیرولیز در شرایط خنثی نمی‌توان به طور کامل پلیمرها را از قطعه خارج کرد و در پایان مقداری کربن در نهایت در قطعه باقی می‌ماند [۲۴، ۲۸].

## ۶- کاربردها

همانطور که قبلاً ذکر شد، فرایند ریخته‌گری ژلی برای ساخت انواع قطعات سرامیکی با کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از کاربردهای مهم فرایند ریخته‌گری ژلی ساخت قطعاتی با اشکال پیچیده و بزرگ، از قبیل پره‌های توربین می‌باشد، که باید دارای ویژگی‌های کاملاً یکنواختی باشند [۴۳]. با توجه به اینکه قطعات تولید شده به روش ریخته‌گری ژلی دارای استحکام خام بسیار بالایی می‌باشند، از این رو قابلیت ماشین کاری این قطعات زیاد است [۴۴]. از این ویژگی می‌توان برای ساخت قطعات سفارشی با اشکال پیچیده‌ای که توسط قالب نمی‌توان آن‌ها را شکل داد، استفاده کرد. در شکل (۲) نمونه‌ای از قطعات شکل‌دهی شده با این روش نشان داده شده است.

- تا کنون از این روش برای ساخت قطعات زیر نیز استفاده کرده‌اند:
- سرامیک‌های متخلخل مانند غشاها [۴۶] و سنسورها [۴۷].
  - سرامیک‌های پیزوالکتریک [۴۸، ۴۹].
  - سرامیک‌های مغناطیسی [۱۵].
  - کامپوزیت‌ها [۵۰].
  - بیو مواد [۵۱].
  - قطعات با تغییرات ابعادی کم [۸].
  - قطعات پیل‌های سوختی [۴۲].
  - شکل‌دهی پودرهای فلزی از قبیل: ابزارهای فولادی [۵۲]، سوپر آلیاژهای بر پایه نیکل [۵۳] و غیره.



شکل ۲- نمونه‌هایی از قطعات شکل داده شده به روش ریخته‌گری ژلی، (a) روتورتوربین از جنس نیتريد سيليكون به قطر ۱۵ cm، (b) بوته‌های خام آلومینایی ماشین‌کاری شده (قطر هر کدام ۶ cm)، (c) روتورتوربین از جنس نیتريد سيليكون به قطر ۱۸ cm، (d) مخروط آلومینایی به طول ۶۰ cm و قطر قاعده ۲۰ cm [۲۰].

## مراجع

1. F. S. Ortega, R. H. R. Castro, D. Gouvêa, V. C. Pandolfelli, "The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions", *Ceramics International*, Volume 34, Issue 1, (2006).
2. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney, P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 74, Issue 3, Pages 612-618, (1991).
3. S. Roy, B. S. S. Chandra Rao, J. Subrahmanyam, "Water-based gelcasting of lead zirconate titanate and evaluation of mechanical properties of the gelcast samples", *Scripta Materialia*, Volume 57, Issue 9, Pages 817-820, (2007).
4. L. S. Gyger, P. Kulkarni, H. A. Bruck, S. K. Gupta, O. C. Wilson Jr, "Replamineform Inspired Bone Structures (RIBS) using multi-piece molds and advanced ceramic gelcasting



- technology", *Materials Science and Engineering: C*, Volume 27, Issue 4, Pages 646-653, (2007).
5. W. Chen, Y. Kinemuchi, T. Tamura, K. Miwa, K. Watari, "Preparation of a-b plane oriented Nb-doped Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> ceramics by magnetic alignment via gelcasting", *Materials Research Bulletin*, Volume 41, Issue 11, Pages 2094-2101, (2006).
  6. O. O. Omatete, M. A. Janney, S. D. Num, "Gelcasting: From laboratory development toward industrial production", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 17, Pages 407-413, (1997).
  7. L. G. Ma, Y. Huang, J. L. Yang, H. R. Le, Y. Sun, "Control of the inner stresses in ceramic green bodies formed by gelcasting", *Ceramics International*, Volume 32, Issue 2, Pages 93-98 (2006).
  8. R. Gilissen, J. P. Erauw, A. Smolders, E. Vanswijgenhoven, J. Luyten, "Gelcasting, a near net shape technique", *Material and Design*, Volume 21, Pages 251-257, (2000).
  9. M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. A. Ogle, G. Westmoreland, "Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 81, Issue 3, Pages 581-591, (1998).
  10. J. P. Pollinger, "Gelcasting", *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, ISBN: 0-08-0431526, Pages 3486-3492, (2001).
  11. F. Z. Zhang, T. Kato, M. Fuji, M. Takahashi, "Gelcasting fabrication of porous ceramics using a continuous process", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 26, Pages 667-671, (2006).
  12. C. G. Ha, Y. G. Jung, J. W. Kim, C. Y. Jo, U. Paik, "Effect of particle size on gelcasting process and green properties in alumina", *Materials Science and Engineering*, Volume 337, Pages 212-221, (2002).
  13. A. A. Babaluo, M. Kokabi, M. Manteghian, R. Sarraf-Mamoory, "A modified model for alumina membranes formed by gel-casting followed by dip-coating", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Pages 3779-3787, (2004).
  14. J. Tong, D. Chen, "Preparation of alumina by aqueous gelcasting", *Ceramics International*, Volume 30, Pages 2061-2066, (2004).
  15. W. Chen, Y. Kinemuchi, T. Tamura, K. Miwa, K. Watari, "Fabrication of textured ferroelectric ceramics by magnetic alignment via gelcasting", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 27, Issues 2-3, Pages 655-661, (2007).
  16. T. Zhang, Z. Zhang, J. Zhang, D. Jiang, Q. Lin, "Preparation of SiC ceramics by aqueous gelcasting and pressureless sintering", *Materials Science and Engineering: A*, Volume 443, Issues 1-2, Pages 257-261, (2007).
  17. Z. P. Xie, Y. B. Cheng, Y. Huang, "Formation of silicon nitride bonded silicon carbide by aqueous gelcasting", *Materials Science and Engineering: A*, Volume 349, Issues 1-2, Pages 20-28, (2003).
  18. A. Woesz, M. Rumpler, J. Stampfl, F. Varga, N. Fratzi-Zelman, P. Roschger, K. Klaushofer, P. Fratzi, "Towards bone replacement materials from calcium phosphates via rapid prototyping and ceramic gelcasting", *Materials Science and Engineering: C*, Volume 25, Issue 2, Pages 181-186, (2005).
  19. S. Padilla, M. Vallet-Regí, M. P. Ginebra, F. J. Gil, "Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by the gelcasting method", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 25, Issue 4, Pages 375-383, (2005).
  20. M. A. Janney, S. D. Nunn, C. A. Walls, "Gel-casting", *Handbook of Ceramic Engineering*, (1998).
  21. D. Guo, L. Li, Z. Gui, C. Nan, "Anti-crack machining of PZT ceramics for fabricating piezocomposites by using gelcasting technique", *Materials Science and Engineering: B*, Volume 99, Issues 1-3, Pages 25-28, (2003).
  22. S. Gong, Z. Zheng, D. Zhou, Y. Hu, "Preparation of BaTiO<sub>3</sub>-based chip thermistors by gelcasting approach", *Materials Science and Engineering: B*, Volume 99, Issues 1-3, Pages 408-411, (2003).
  23. K. Prabhakaran, S. Priya, N. M. Gokhale, S. C. Sharma, "Microporous alumina substrate with porosity >70% by gelcasting", *Ceramics International*, Pages 515-520, (2007).
  24. H. T. Wang, X. Q. Liu, G. Y. Meng, "Porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics prepared by gelcasting", *Materials Research Bulletin*, Volume 32, No. 12, Pages 1705-1712, (1997).
  25. K. Niihara, B. S. Kim, T. Nakayama, T. Kusunose, T. Nomoto, A. Hikasa, T. Sekino, "Fabrication of complex-shaped alumina/nickel nanocomposites by gelcasting process", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Issue 12, Pages 3419-3425, (2004).
  26. B. S. Kim, T. Sekino, Y. Yamamoto, T. Nakayama, T. Kusunose, M. Wada, K. Niihara, "Gelcasting process of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni nanocomposites", *Materials Letters*, Volume 58, Issues 1-2, Pages 17-20, (2004).
  27. J. Liu, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, "Electrochemical Reduction of Oxygen on Alumina/Gelcast-Derived Nano-Carbon Network Composite in Alkaline Solution", *Electrochemistry Communications*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 12 April (2008).

28. X. Liu, Y. Huang, J. Yang, "Effect of rheological properties of the suspension on the mechanical strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites prepared by gelcasting", *Ceramics International*, Volume 28, Pages 159-164, (2002).
29. M. A. Janney, O. O. Omatete, "Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gelcasting", *U. S. Pat. No. 5,028,362*, (1991).
30. A. Chrambach, D. R. Odbard, "Fractionation and characterization of an oligomeric series of bovine keratohyalin by polyacrylamide gel electrophoresis", *Material Science and Engineering*, Volume 17, Pages 440-451, (1971).
31. R. R. Landham, P. Nahass, D. K. Leung, M. Ungureit, "Inorganic ultrafiltration membranes prepared by a combination of anodic film and sol-gel technologies", *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 66, Pages 1513-1516, (1987).
32. R. L. Menchavez, M. Fujii, H. Takegami, M. Takahashi, "Electrically conductive gelcast porous alumina sintered under argon atmosphere", *Materials Letters*, Volume 61, Issue 3, Pages 754-756, (2007).
33. A. Barati, M. Kokabi, M. H. Navid Famili, "Drying of gelcast ceramic parts via the liquid desiccant method", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 23, Issue 13, Pages 2265-2272, (2003).
34. R. K. Kamboj, S. Dhara, P. Bhargava, "Machining behaviour of green gelcast ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 23, Issue 7, Pages 1005-1011, (2003).
35. Y. Hu, Z. Wang, J. Lu, "Study on the gel casting of fused silica glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 354, Issues 12-13, Pages 1285-1289, (2008).
36. F. Li, H. J. Ni, J. Wang, B. Sun, Z. H. Du, "Gelcasting of aqueous mesocarbon microbead suspension", *Carbon*, Volume 42, Pages 2989-2995, (2004).
37. M. Kokabi, A. A. Babaluo, A. Barati, "Gelation process in low-toxic gelcasting systems", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 26, Pages 3083-3090, (2006).
38. Y. Li, Z. Guo, "Gelcasting of WC-8wt%Co tungsten cemented carbide", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, (2007).
39. M. Potoczek, "A catalytic effect of alumina grains onto polymerization rate of methacrylamide-based gelcasting system", *Ceramics International*, Volume 32, Pages 739-744, (2006).
40. K. Cai, Y. Huang, J. Yang, "Alumina gelcasting by using HEMA system", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 25, Pages 1089-1093, (2005).
41. J. K. Montgomery, A. S. Botha, P. L. Drzal, K. R. Shull, K. T. Faber, "A thermoreversible gelcasting technique for ceramic laminates", *Scripta Materialia*, Volume 48, Pages 785-789, (2003).
42. D. Dong, J. Gao, X. Liu, G. Meng, "Fabrication of tubular NiO/YSZ anode-support of solid oxide fuel cell by gelcasting", *Journal of Power Sources*, Volume 165, Pages 217-223, (2007).
43. L. J. Vandeperre, A. M. Wilde, J. Luyten, "Gelatin gelcasting of ceramic components", *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 135, Volume 312-316, (2003).
44. Z. X. Xiong, C. Fang, Y. X. Wang, Z. G. Su, "Gel-casting of ceramic components for wireless communications", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 25, Pages 2071-2074, (2005).
45. Y. Li, Z. Guo, J. Hao, S. Ren, "Gelcasting of metal powders in nontoxic cellulose ethers system", *Journal of Materials Processing Technology*, Available online 17 January (2008).
46. B. Lin, S. Zhang, L. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao, G. Meng, "Prontonic ceramic membrane fuel cells with layered GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode prepared by gel-casting and suspension spray", *Journal of Power Sources*, Volume 177, Issue 2, Pages 330-333, (2008).
47. Y. Hu, D. Zhou, D. Zhang, W. Lu, "PTCR characteristic of gelcast BaTiO<sub>3</sub> ceramic thermistor", *Sensors and Actuators A: Physical*, Volume 88, Issue 1, Pages 67-70, (2001).
48. D. Guo, K. Cai, L. Li, Z. Gui, "Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 23, Issue 7, Pages 1131-1137, (2003).
49. D. Guo, K. Cai, L. Li, C. Nan, Z. Gui, "Gelcasting of PZT", *Ceramics International*, Volume 29, Issue 4, Pages 403-406, (2003).
50. L. Shen, M. Liu, X. Liu, B. Li, "Thermal shock resistance of the porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ceramics prepared by gelcasting", *Materials Research Bulletin*, Volume 42, Issue 12, Pages 2048-2056, (2007).
51. S. Padilla, R. García-Carrodeguas, M. Vallet-Regí, "Hydroxyapatite suspensions as precursors of pieces obtained by gelcasting method", *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 24, Issue 8, Pages 2223-2232, (2004).
52. A. Janney, S. Viswanathan, "Gelcasting of H13 tool steel", *Metal Powder Report*, Volume 52, Issue 5, Page 55, (1997).
53. M. A. Janney, "Gelcasting Superalloy Powders," Pages 139-46 in *P/M in Aerospace*, (1995).

# فراوری بیوسرامیک‌های کلسیم فسفاتی دوفازی با استفاده از مایکروویو

ارغوان فرزادی، مهران صولتی هاشجین

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

a.farzadi@aut.ac.ir

**چکیده:** بیوسرامیک‌ها از جمله کلسیم فسفات‌ها دسته‌ای از بیومتریال‌ها هستند که به دلیل زیست‌سازگاری و پاسخ اندک بافت نسبت به آن‌ها، کاربرد بسیاری در درمان بیماری‌های استخوانی دارند. روش‌های زیادی برای تهیه این بیوسرامیک‌ها وجود دارد که هر کدام دارای مزایا و محدودیت‌هایی هستند. عمده‌ترین محدودیت‌ها مربوط به ضعف در کنترل کیفیت، وقت‌گیر بودن و تولید آلودگی‌های شیمیایی است. با استفاده از مایکروویو به عنوان یک روش کمکی با توجه به بازده حرارتی بالا و سرعت گرم کردن زیاد می‌توان با سرعت و سهولت بیشتری به ترکیبات همگن‌تر دست یافت و مشکلات موجود را کاهش داد. نظریه اساسی در مورد انرژی مایکروویو، ذخیره انرژی به‌طور مستقیم در داخل قطعه و تولید یک دمای یکنواخت در سرتاسر نمونه می‌باشد. پژوهش‌های بسیاری که در سال‌های اخیر در این زمینه صورت پذیرفته، نشان داده است که تهیه سرامیک‌ها با استفاده از مایکروویو نه تنها منجر به تولید قطعاتی با خواص بهبود یافته‌تر می‌شود بلکه در نتیجه افزایش چشمگیر سرعت سینتر و کوتاه کردن زمان، صرفه‌جویی قابل توجهی در انرژی مصرفی را نیز می‌تواند امکان‌پذیر سازد.

## ۱- مقدمه

گستره و قلمرو کاربرد سرامیک‌ها در پزشکی از دهه ۱۹۷۰ میلادی گسترش یافت. اغلب کاربردهای کلینیکی بیوسرامیک‌ها مرتبط با سیستم اسکلت بدن، استخوان، مفاصل، دندان‌ها و جایگزینی آنها است [۱]. بیوسرامیک‌ها از لحاظ برهمکنش با بدن به سه گروه عمده بیوسرامیک‌های تقریباً خنثی، بیواکتیو و جذب‌شونده تقسیم می‌شوند. بیوسرامیک‌های خنثی از لحاظ بیولوژیک تقریباً غیرفعال هستند و در تماس با بافت زنده، در اطراف آن غشای فیبروزی نازکی تشکیل می‌شود. آلومینا و زیرکونیا جزء این گروه هستند که به دلیل ضریب اصطکاک کم، زیست‌سازگاری و مقاومت سایشی خوب در ارتوپدی و دندان مصنوعی استفاده می‌شوند [۲ و ۳]. بیوسرامیک‌های بیواکتیو، فعالیت بیولوژیکی مشخصی را در بدن از خود نشان می‌دهند که منجر به ایجاد پیوند بین بافت و ماده می‌شود. هیدروکسی‌آپاتیت از این دسته بیوسرامیک‌ها بوده که از طریق واکنش با محیط بیولوژیکی تثبیت می‌شود. دسته سوم بیوسرامیک‌های جذب‌شونده هستند که در بدن به طور موقت انجام وظیفه کرده و به مرور زمان تجزیه و جذب بدن می‌شوند و بافت زنده جای آن را می‌گیرد. تری کلسیم فسفات نیز از جمله بیوسرامیک‌های جذب‌شونده محسوب می‌شود [۲ و ۴].

بیوسرامیک‌هایی بر پایه کلسیم فسفات به دلیل زیست‌سازگاری عالی، بیواکتیویته و خاصیت استخوان‌سازی، برای جایگزینی‌های پیوند استخوان و پوشش بر روی پروتزها مورد توجه قرار می‌گیرند. از بین بیوسرامیک‌های کلسیم فسفاتی، هیدروکسی‌آپاتیت (Hap) با فرمول شیمیایی  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  و بتاتری کلسیم فسفات (TCP) با فرمول شیمیایی  $Ca_3(PO_4)_2$  بیشترین کاربرد را در زمینه پزشکی به خود اختصاص داده‌اند [۵-۸]. هیدروکسی‌آپاتیت در محیط بدن به صورت پایدار باقی می‌ماند، در صورتی که تری کلسیم فسفات قابلیت حلالیت بیشتری را در محیط مایع بدن دارد. کلسیم فسفات دوفازی (BCP) کامپوزیتی مشتمل بر هیدروکسی‌آپاتیت و تری کلسیم فسفات است که با توجه به زیست‌سازگاری HA و

زیست تخریب پذیری TCP و درصد آنها به عنوان عامل کنترل تخریب پذیری در تشکیل استخوان در مدل های مختلف حیوانی مورد بررسی قرار گرفته است [۹-۱۱].

روش های سنتز متفاوتی برای تهیه این کلسیم فسفات ها وجود دارد که معمول ترین آن ها به اختصار در ادامه شرح داده شده است:

۱- **روش شیمی تر:** این روش از اهمیت زیادی برخوردار است. متداول ترین راه برای تهیه هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات، تهیه محلول هایی از نمک های کلسیم و فسفر در آب، تنظیم pH آن ها در محدوده قلیایی به کمک بازهایی نظیر آمونیاک و سود و افزودن تدریجی آنها به هم به منظور ایجاد رسوب مورد نظر است. روش دیگر، استفاده از محلول های اسیدی و بازی است که برای تولیدات صنعتی هیدروکسی آپاتیت استفاده می شود و تنها محصول جانبی آن آب است. روش شیمی تر منجر به تولید نانو ذرات در دمای کم می شود ولی بلورینگی رسوب حاصله کم است. همچنین تهیه هیدروکسی آپاتیت خالص و استوکیومتری به این روش مشکل است [۱۲ و ۱۳].

۲- **روش خشک:** این روش برای سنتز هیدروکسی آپاتیت در دمای بالا به کار می رود و هیدروکسی آپاتیت تولید شده با این روش دارای حالت استوکیومتری و خلوص بیشتر است ولی ترکیبات فازی غیرهمگن و مصرف انرژی زیاد از محدودیت های این روش محسوب می شود [۱۲ و ۱۴].

۳- **روش هیدروترمال:** این فرایند شامل واکنش محلول مایع حاوی کلسیم و فسفر در دما و فشار بالا است و تهیه بلورهای مجزا با شکل هندسی کامل مزیت اصلی این روش است. از طرفی نیاز به تجهیزات پیچیده و پرهزینه استفاده از این روش را با دشواری روبه رو می کند [۱۳ و ۱۴].

۴- **روش مکانوشیمیایی:** اساس این فرایند، ایجاد یک واکنش شیمیایی بین مواد اولیه با استفاده از نیروی مکانیکی است. این روش نسبت به روش شیمی تر ساده تر است و نیاز به کنترل دقیق pH در حین واکنش نیست، ولی در عین حال هنوز روشی متداول برای تهیه هیدروکسی آپاتیت به شمار نمی رود [۱۴ و ۱۵].

۵- **روش مایکروویو:** روش جدیدی است که به وسیله آن می توان نانوذراتی خالص و همگن را به مقدار زیاد و در اثر انتقال انرژی بالا در زمان کوتاه تر به دست آورد و خواص مکانیکی را تا حدودی بهبود بخشید. در این روش حرارت در درون نمونه تولید می شود و به خارج از آن انتقال می یابد و دمای یکنواختی را در سرتاسر نمونه ایجاد می کند [۱۴ و ۱۵].

تهیه HA و TCP و همچنین کلسیم فسفات دوفازی مناسب برای مصارف پزشکی، با توجه به فراوانی مشتقات، بسیار سخت و سنتز آنها به شرایط واکنش وابسته است. از میان روش های توضیح داده شده، با توجه به اصول مایکروویو می توان بر مشکلاتی از جمله ضعف در کنترل کیفیت، وقت گیر بودن و تولید آلودگی های شیمیایی غلبه کرد و ذرات بسیار ریز و خالص را در مدت زمان کوتاه تر به دست آورد [۱۳-۱۵]. در ادامه اصول مایکروویو به صورت خلاصه آمده است.

## ۲- مبانی مایکروویو

پرتو مایکروویو در منطقه انتقالی میان پرتو فرسرخ و امواج رادیویی از طیف الکترومغناطیس قرار دارد و دارای طول موج ۱۰۰ الی ۱۰۰۰ میلی متر و بسامد ۰/۳ تا ۳۰۰ گیگاهرتز است. گرمایش توسط مایکروویو بر اساس ظرفیت جذب انرژی الکترومغناطیس ماده صورت می گیرد [۱۸ و ۱۹]. امواج مایکرو از میان ماده عبور می کند و سپس مولکول های موجود در ماده شبیه به آهنرباهای کوچک عمل کرده و شروع به همراستا شدن با میدان الکتریکی می کنند. در پی آن گرما در اثر اصطکاک بین ذرات، توسط نوسانات مولکولی در داخل جسم ایجاد می شود [۲۰].

میزان گرمایی که در داخل ماده ایجاد می‌شود به ضریب گذردهی کمپلکس ماده مورد نظر بستگی دارد که طبق رابطه (۱) نشان داده می‌شود.

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 (\varepsilon' - i\varepsilon'') \quad (1)$$

که در آن

$\varepsilon^*$ : ضریب گذردهی کمپلکس ماده

$\varepsilon_0$ : ضریب گذردهی خلا

$\varepsilon'$ : ثابت دی‌الکتریک، نشان‌دهنده قابلیت پلاریزاسیون ماده

$\varepsilon''$ : فاکتور اتلاف دی‌الکتریک، نشان‌دهنده میزان جذب امواج

است.

پارامتر موثر دیگر در فرایند مایکروویو تناژت دلتا است که توانایی ماده برای تبدیل انرژی الکترومغناطیس به گرما در یک فرکانس و دمای ثابت است و مطابق رابطه (۲) نشان داده می‌شود.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2)$$

به طور کلی استفاده از روش مایکروویو منجر به کاهش زمان سینتر کردن، مصرف انرژی و هزینه‌های مربوط، ایجاد یکنواختی بیشتر در قطعات، تکرارپذیری عالی، انتقال انرژی کافی و توزیع اندازه ذرات باریک در پودر حاصل می‌شود [۱۳].

### ۳- سنتز سرامیک کلسیم فسفات دوفازی به صورت درجا و به کمک مایکروویو

کلسیم فسفات‌های دوفازی بیوسرامیک‌های مشتمل بر هیدروکسی‌آپاتیت و تری‌کلسیم فسفات هستند که میزان جذب‌شوندگی آن در بدن با توجه به درصد فازهای تشکیل‌دهنده تعیین می‌شود. روش‌های زیادی برای سنتز کلسیم فسفات‌های دوفازی وجود دارد. گزارش Manjubala و Sivakumar برای سنتز کلسیم فسفات دوفازی با استفاده از روش شیمی‌تر و به کمک مایکروویو به شرحی است که در ادامه آورده شده است: ابتدا ۰/۲۴M از محلول دی‌آمونیم فسفات به صورت قطره‌قطره به ۰/۴M از سوسپانسیون هیدروکسید کلسیم در شرایط قلیایی اضافه شد. میزان نسبت کلسیم به فسفر برای تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت برابر با ۱/۶۷ تنظیم شد. مخلوط حاصل سریعاً به یک مایکروویو خانگی با توان ۸۰۰W و فرکانس ۲/۴۵GHz منتقل شد و محلول به مدت ۴۰ الی ۴۵ دقیقه تحت تابش مایکروویو قرار گرفت. برای جلوگیری از سرریز شدن محلول، توان عملکردی سیستم در حین واکنش کمتر از ۴۰۰W تنظیم شد. تابش مایکروویو تا پایان واکنش و تشکیل رسوب جامد سفیدرنگ ادامه یافت سپس محصول به دست آمده در آون خشک شد. سرامیک کلسیم فسفات دوفازی با اضافه کردن مقدار بیشتری محلول دی‌آمونیم فسفات به سوسپانسیون هیدروکسید کلسیم و دستیابی به نسبت کلسیم به فسفر حدود ۱/۵۲ تهیه شد. در جدول ۱ نمونه‌های کلسیم فسفات دوفازی با درصد‌های مختلف هیدروکسی‌آپاتیت و تری‌کلسیم فسفات آمده است [۲۱].

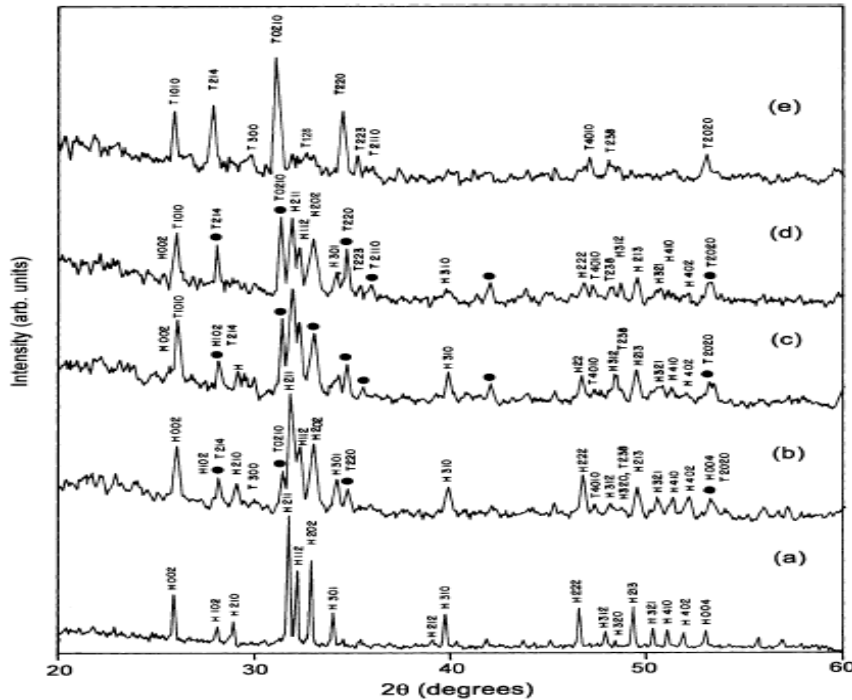
**جدول ۱- نمونه‌های پودری کلسیم فسفات دوفازی با غلظت‌های متفاوت محلول فسفر و کسر حجمی**

تری‌کلسیم فسفات تشکیل شده [۲۱].

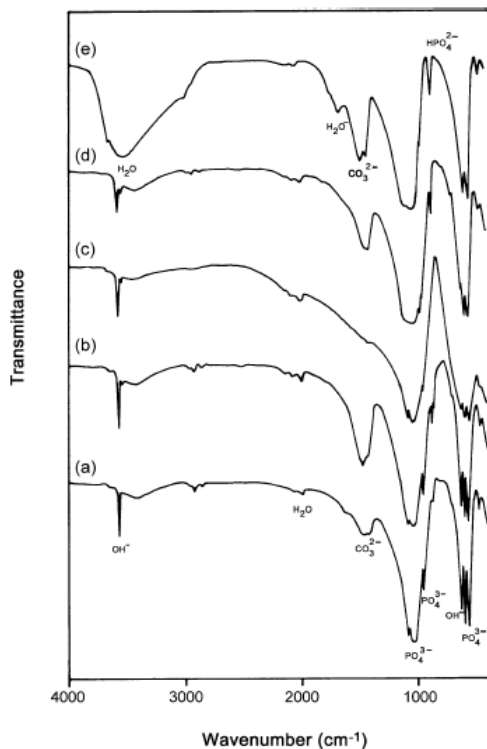
Sample code	Calcium solution (mol <sup>-1</sup> )	Phosphate solution (mol <sup>-1</sup> )	Ca/P ratio	Percentage of $\beta$ -TCP
BCP1	0.4	0.240	1.67	-
BCP2	0.4	0.248	1.61	30
BCP3	0.4	0.252	1.58	44
BCP4	0.4	0.256	1.56	55
BCP5	0.4	0.264	1.52	98

## ۴- نتایج

الگوی XRD نمونه های پودری BCP حرارت داده شده در  $900^{\circ}\text{C}$  در شکل ۱ نشان داده شده است. در الگوی a، پیک مشخصی از هیدروکسی آپاتیت خالص دیده می شود که مطابق با الگوی استاندارد است. برای نمونه های  $\text{BCP}_2$  الی  $\text{BCP}_4$  پیک های دیگر مربوط به TCP نیز در شکل دیده می شود. برای نمونه  $\text{BCP}_5$  نیز پیک مشخصی از TCP به همراه مقدار ناچیزی از HA دیده می شود [۲۱].



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های کلسیم فسفات دوفازی، (a):  $\text{BCP}_1$ ، HA، (b):  $\text{BCP}_2$ ، (c):  $\text{BCP}_3$ ، (d):  $\text{BCP}_4$ ، (e):  $\text{BCP}_5$  حرارت داده شده در  $900^{\circ}\text{C}$  در هوا [۲۱]



در شکل ۲ نیز نمودار FTIR نمونه های BCP و HA خالص نشان داده شده است. پیک مربوط به پیوند هیدروکسیل در  $3560\text{cm}^{-1}$  دیده می شود. در نمونه  $\text{BCP}_5$  در جایی که مقدار HA ناچیز است، پیک پیوند هیدروکسیل از بین رفته و محدوده پهنی در منطقه  $3800\text{--}3000\text{cm}^{-1}$  به وجود می آید. با تشکیل TCP پیک پیوند هیدروکسیل در  $633\text{cm}^{-1}$  کاهش می یابد. این نتایج حاکی از تجزیه HA به TCP و تشکیل BCP است. همچنین پیک مربوط به یون فسفات در تمام نمونه ها دیده می شود [۲۱].

شکل ۲- طیف FTIR نمونه های (a):  $\text{BCP}_1$ ، (b):  $\text{BCP}_2$ ، (c):  $\text{BCP}_3$ ، (d):  $\text{BCP}_4$ ، (e):  $\text{BCP}_5$  [۲۱]



## ۵- نتیجه گیری

با توجه به مطالب ذکر شده، سنتز به کمک مایکروویو دارای مزایایی از جمله انتقال انرژی و بازده حرارتی بالا در مدت زمان کمتر برای تولید بلورهای ریز است. HA و TCP به دلیل زیست سازگاری و خواص بیواکتیو در زمینه های پزشکی و دندان پزشکی کاربرد فراوانی دارند. سرامیک های BCP نیز با توجه به میزان HA و TCP جهت کنترل میزان تخریب پذیری، ایده آل ترین جایگزین استخوانی محسوب می شوند. می توان سرامیک های کلسیم فسفات دوفازی را به صورت درجا و به کمک مایکروویوهای خانگی تهیه کرد. تفاوت نسبت Ca/P در حین رسوب دهی منجر به نسبت های متفاوت HA/TCP می شود. مقدار فاز  $\beta$ -TCP نیز با کاهش میزان Ca/P از ۱/۶۷ به ۱/۵۲، افزایش می یابد. همچنین طیف FTIR نیز تشکیل BCP را نشان می دهد.

## مراجع

۱. شهبها تمهیدی، "تهیه کلسیم فسفات های دوفازی هیدروکسی آپاتیت (HA) و بتاتری کلسیم فسفات ( $\beta$ -TCP)", پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی پزشکی-بیومتریال، دانشگاه آزاد اسلامی، ۱۳۸۴.
2. Mari'a Vallet-Regi' a, Jose' Mari'a Gonz'alez-Calbet, "Calcium phosphates as substitution of bone tissue", Progress in solid state chemistry 32 (2004) 1-31.
3. W. J. E. M. Habraken, J. G. C. Wolke, J. A. Jansen, "Ceramic composites as matrices and scaffolds for drug delivery in tissue engineering", Advanced Drug Delivery Reviews 59 (2007) 234-248.
۴. مهران صولتی هاشجین، "تاثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت، رساله دکتری مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۷۶.
5. Ashis Banerjee, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose, "Hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, densification and Hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, densification and", Materials Science and Engineering C (2006).
6. Samar J. Kalita, Abhilasha Bhardwaj, Himesh A. Bhatt, "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", Materials Science and Engineering C 27 (2007) 441-449.
7. Yanbao Li, Wenjian Weng, Kim Chiu Tam, "Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of  $\alpha$ -tricalcium phosphate and  $\beta$ -tricalcium phosphate", Acta Biomaterialia 3 (2007) 251-254.
8. T. V. Thamaraiselvi and S. Rajeswari, "Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review", Trends Biomater. Artif. Organs, Vol 18 (1), (2004), pp 9-17.
9. Xinlong Wang, Hongsong Fan, Yumei Xiao, Xingdong Zhang, "Fabrication and characterization of porous hydroxyapatite/ $\beta$ -tricalcium phosphate ceramics by microwave sintering", Materials Letters 60 (2006) 455-458.
10. S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas, "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders", Biomaterials 23 (2002) 1065-1072.
11. Borhane H. Fellah, Olivier Gauthier, Pierre Weiss, Daniel Chappard, Pierre Layrolle, "Osteogenicity of biphasic calcium phosphate ceramics and bone autograft in a goat model", Biomaterials 29 (2008) 1177e1188.
12. Onder Albayrak, Cinar Oncel, Mustafa Tefek and Sabri Altintas, "Effects of calcination on electrophoretic deposition of naturally derived and chemically synthesized hydroxyapatite", Rev. Adv. Mater. Sci. 15(2007) 10-15.
13. Jae-Kil Han, Ho-Yeon Song, Fumio Saito, Byong-Taek Lee, "Synthesis of high purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method, Materials Chemistry and Physics 99 (2006) 235-239.
14. Min-Ho Youn, Rajat Kanti Paul, Ho-Yeon Song, Byong-Taek Lee, "Fabrication of Porous Structure of BCP Sintered Bodies Using Microwave Assisted Synthesized HAp Nano Powder", Materials Science Forum Vols. 534-536 (2007) pp. 49-52.
15. A. Esin, N. Mahmutyazicioğlu, S. Altıntaş, "Drying and Sintering of Ceramic Based Parts Using Microwave Heating", Key Engineering Materials Vols. 264-268 (2004) pp. 731-734.
۱۶. رضا اتقیا، "فرآوری مواد سرامیکی با ماکروویو"، رشته مهندسی مواد (سرامیک)، دانشگاه آزاد اسلامی،

واحد علوم و تحقیقات، ۱۳۸۴.

17. S. Ramesh, C. Y. Tan, S. B. Bhaduri, W. D. Teng, "Rapid densification of nanocrystalline hydroxyapatite for biomedical applications", *Ceramics International* 33(2007) 1363-1367.
۱۸. مهران صولتی هاشجین، "پخت سرامیک‌ها با استفاده از مایکروویو"، مجموعه مقالات اولین سمینار هسته خودکفایی تحقیقاتی صنایع چینی و سرامیک، دفتر تحقیقات صنعتی، معاونت تحقیقات و آموزش وزارت صنایع، تهران، ۱۳۶۹، صص. ۱۵۶-۱۴۳.
19. Dinesh K Agrawal, "Microwave processing of ceramics", Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, USA; 1998.
۲۰. مهدیار والفی، "سنتز احتراقی پودر نانوکریستال YSZ-8 با استفاده از مایکروویو"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۸۵.
21. I. Manjubala, M. Sivakumar, "In-situ synthesis of biphasic calcium phosphate Ceramics using microwave irradiation", *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 272-278.



## ساخت شیشه بیواکتیو 45S5 متخلخل به روش تولید گاز در دمای بالا

ابوالفضل محمدی اشناری، امیر مقصودی پور، سعید حصارکی، زهره همبرد

پژوهشگاه مواد و انرژی

Abolfazi7722@yahoo.com

**چکیده:** شیشه بیواکتیو 45S5 ماده‌ای با پایه شیشه سیلیکاتی می‌باشد که در ترمیم آسیب‌های ایجاد شده در بافت سخت از جمله استخوان‌های بلند و استخوان گوش میانی به کار می‌رود. تاکنون روش‌های مختلفی برای ایجاد تخلخل‌های درشت در این نوع شیشه به کار گرفته شده است چرا که وجود این تخلخل‌ها برای حضور سلول‌های استخوانی، عروق، بیگانه خواران و سایر عواملی که در فرآیند بهبود دخیل هستند مناسب بوده و ضمن افزایش سرعت بازسازی بافت، سرعت تخریب ماده را نیز افزایش می‌دهند. در این تحقیق طی یک روش ساده و موثر تخلخل‌های درشت (macro porous) در ساختار شیشه از طریق ایجاد گاز در ترکیب شیشه در دمای بالا به دست آمد. پس از تهیه شیشه از روش ذوب، ماده حاصل به صورت پودر آسیاب شده با مقادیر مختلف کربنات کلسیم مخلوط گردید و به صورت قرص در فشار کم پرس گردید. نمونه‌ها در دمای 1150 درجه سانتیگراد قرار داده شدند که در آن دما در اثر تجزیه کربنات کلسیم و تولید گاز CO<sub>2</sub> و به دلیل نرم بودن شیشه ساختار متخلخل ایجاد می‌گردد. مورفولوژی تخلخل‌ها کروی شکل بوده و مقدار و سایز آن‌ها بستگی به مقدار کربنات کلسیم مورد استفاده دارد. در این روش با استفاده از 1/8 درصد وزنی کربنات کلسیم حدود 60 درصد تخلخل در شیشه ایجاد شد که تخلخل‌هایی با ابعاد حدود 60 میکرومتر نیز در آنها وجود داشت. عملیات حرارتی برای ایجاد تخلخل باعث تبلور شیشه گردید ولی در زیست فعالی آن تاثیری نداشت.

**کلمات کلیدی:** شیشه 45S5، شیشه متخلخل، بافت استخوانی، تخلخل.

### ۱- مقدمه

بازسازی آسیب‌های ایجاد شده در بافت سخت خصوصاً استخوان از جمله چالش‌های مهم در ارتوپدی است، چرا که این اندام از اهمیت ویژه‌ای در سلامت و کارایی افراد برخوردار است. یکی از روش‌های بازسازی بافت سخت آسیب دیده استفاده از داربست‌های مهندسی بافت به عنوان پرکننده استخوان است که در این روش داربست مورد استفاده به مرور زمان جذب شده و جای خویش را به بافت ترمیمی جدید می‌دهد [۱-۳]. داربست‌های مورد استفاده برای بازسازی بافت استخوانی از طریق مهندسی بافت باید دارای خصوصیات منحصر به فردی باشند که از جمله آنها می‌توان به قابلیت رشد سلول‌های استخوانی در داخل آنها، زیست سازگاری، امکان تخریب زیستی با گذشت زمان، خواص مکانیکی مناسب و ساختار متخلخل که امکان حضور سلول‌ها را در تمام نقاط داربست فراهم نمایند [۴]. اندازه، شکل و مورفولوژی تخلخل‌های داربست برای حصول چنین ویژگی‌هایی از اهمیت بالایی برخوردار است به طوری که اندازه تخلخل مناسب برای رشد سلول‌ها و تکثیر آن‌ها در داخل بالک داربست در محدوده ۵۰-۱۰۰۰ میکرومتر است [۵]. شیشه‌های زیست فعال از جمله ترکیبی به نام 45S5 که برای اولین بار توسط Hench و همکارانش معرفی گردید از جمله موادی هستند که برای بازسازی بافت سخت به کار برده می‌شوند. این شیشه ضمن این که از زیست فعالی مناسب جهت ایجاد پیوند شیمیایی با استخوان برخوردار است، قابلیت تشویق استخوان سازی داشته و زیست تخریب‌پذیر نیز می‌باشد و بنابراین به مرور زمان توسط استخوان جایگزین می‌شود [۶-۱۷].

اما برای رسیدن به ساختار متخلخل آن هم با تخلخل‌های درشت (اندازه بیشتر از ۵۰ میکرومتر) در این نوع شیشه زیست فعال تحقیقات مختلفی صورت پذیرفته است. چن و همکارانش در سال ۲۰۰۶ شیشه بیواکتیو متخلخلی از ترکیب 45S5 را از طریق پوشش دوغابی از شیشه بر روی اسفنج پلیمری متخلخل و عملیات حرارتی آن در دمای ۱۰۰۰°C تهیه و خواص آن را مورد بررسی قرار دادند [۱۸]. تبلور انجام شده در شیشه و ایجاد کریستال‌های  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  و تبدیل این فاز به فاز کلسیم فسفات‌ی بعد از غوطه‌وری نمونه‌های شیشه متخلخل در محلول شبیه سازی شده به مایعات بدن (SBF) از جمله یافته‌های مهم تحقیق این افراد بود. اگرچه در این روش می‌توان به یک توزیع تخلخل نسبتاً باریک دست یافت که تخلخل‌ها نیز دارای کانال‌های مرتبط به هم (راه به در) هستند اما پیچیدگی روش تولید از جمله ایجاد دوغاب پایدار از شیشه و کنترل عملیات حرارتی جهت جلوگیری از ترک و شکست قطعات در کوره از محدودیت‌های روش ذکر شده می‌باشد.

همچنین جهت ایجاد خواص مکانیکی اولیه مناسب جهت کاربرد و به عبارتی رسیدن به دانسیته حداکثر، لازم است تا فوم استفاده شده به عنوان الگو به طور کامل تبخیر شود که این عمل باعث کاهش استحکام به دلیل ایجاد اتصالات ضعیف در داربست و حتی تخریب نمونه به هنگام کاربرد می‌باشد. افزایش بیش از حد دما برای افزایش استحکام نیز منجر به کریستالیزاسیون شیشه و بر هم خوردن ترکیب شیشه و امکان کاهش زیست‌فعالی آن می‌گردد.

در روش دیگر برای ایجاد تخلخل بوکاجینی و همکارانش در سالهای ۲۰۰۲ تا ۲۰۰۴، پلیمر را در دی متیل کربنات حل نموده و پس از هم زدن به مدت یک شب محلولی یکنواخت از پلیمر را تهیه نمودند [۸، ۱۹]. مقداری از پودر شیشه را در داخل محلول حل نموده و پس از انتقال محلول به یک فلاسک آن را در داخل نیتروژن مایع به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۹۶°C - نگهداری نمودند. سپس با اتصال فلاسک به پمپ خلا، آن را در حمامی با دمای ۱۰°C - قرار دادند. با تکرار این عمل در دماهای ۰°C و دمای محیط محلول حاوی پلیمر را خارج و ساختاری کاملاً متخلخل به دست آوردند. در نهایت داربست حاصل سینتر می‌گردد. داربست حاصل بیش از ۹۷ درصد تخلخل با ابعادی در حدود ۱۰۰ میکرومتر خواهد داشت. این روش از نظر تکنیک ایجاد تخلخل با روش فوم متفاوت می‌باشد اما دارای خواص مشابهی می‌باشند.

لو و همکارانش در سال ۲۰۰۲ دانه‌های کروی شکل پودر شیشه بیواکتیو را به همراه پلیمری با روش تبخیر حلال/محلول سنتز نموده و پس از استحصال دانه‌های کروی شکل آنها را سینتر نمودند [۱۹]. آنها با این روش به تخلخلی با میانگین ۴۰ درصد و اندازه تخلخل‌هایی در حدود ۹۰ میکرومتر دست یافتند. هدف از انجام این تحقیق تهیه شیشه بیواکتیو 45S5 متخلخل با روشی متفاوت با روش‌های ذکر شده فوق و مبتنی بر ایجاد و خروج گاز  $\text{CO}_2$  در دمای بالای نقطه نرم شونده این شیشه است. برای ایجاد گاز  $\text{CO}_2$  از افزودنی کربنات کلسیم به ترکیب شیشه استفاده شده، ضمن این که اثر مقدار این افزودنی بر ساختار شیشه و همچنین زیست‌فعالی آن پس از ایجاد تخلخل مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش آزمایش

### ۲-۱- تهیه شیشه و ارزیابی خواص آن

ترکیب شیمیایی شیشه بیواکتیو 45S5 در جدول ۱ ارائه گردیده است. پس از کلسینه نمودن کربنات کلسیم (Art 2069) و کربنات سدیم (Art6398) به مدت ۴ ساعت در دمای ۷۰۰°C، اکسیدهای حاصل با مقادیر معین از سیلیس (Art 657) و پنتاکسید فسفر (Art 540) مخلوط و در بوتله پلاتینی ریخته و درون کوره Amalgams نوع CH45 با دمای ۱۳۵۰°C قرار داده شد. پس از ذوب مواد اولیه، مذاب حاصله به طور مستقیم داخل آب سرد ریخته شده و پس از خشک نمودن توسط آسیاب سیاره‌ای، به پودر شیشه تبدیل گردید.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی شیشه بیواکتیو 45S5 [۱۸]

ترکیب شیمیایی	SiO <sub>2</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
درصد وزنی	45	24/5	24/5	6

با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات (Laser Particle Size Analyzer, PSA) ساخت شرکت Fritsh آلمان، توزیع اندازه ذرات پودر مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت بررسی تغییرات طول نمونه بر حسب درجه حرارت، نمونه‌ای از شیشه مورد آزمایش قرار گرفت. پس از تهیه شیشه بیواکتیو، نمونه‌ای از آن در ابعاد 5\*5\*50mm برش داده شد. نمونه برش داده شده با دستگاه دیلاتومتر Misuri مدل 3.32 ODLT و با نرخ حرارت دادن ۱۰ °C/min مورد آزمایش قرار گرفت.

## ۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها و ایجاد تخلخل در آن‌ها

از کربنات کلسیم (Merck, 2069)، به مقدار ۰/۵ الی ۲ درصد (طبق جدول ۲)، به عنوان عامل حباب‌زا در دمای بالا استفاده شد. در ابتدا کربنات کلسیم با پودر شیشه مخلوط و داخل آسیاب هم‌وزن گردید و سپس عمل گرانول‌سازی از طریق مخلوط نمودن آن با چسب CMC و عبور دادن از الک ۱۸ مش صورت پذیرفت. گرانول‌های حاصل داخل قالب فولادی قرار گرفته و با استفاده از پرس هیدرولیک دستی تحت فشار ۲۰۰ کیلوگرم بر سانتیمتر مربع به صورت قرص با قطر ۴۰ میلی‌متر شکل دهی گردیدند. آنگاه نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک گردیدند.

جدول ۲- مقادیر استفاده شده از عوامل حباب‌زا

کربنات کلسیم	۰/۸	۱	۲	۳	۴	۵
	۱/۸	۱	۱/۲	۱/۵	۱/۸	۱/۸

برای ایجاد تخلخل، نمونه‌ها در داخل کوره‌ای با دمای ۱۱۵۰°C به مدت ۱۰ دقیقه نگهداری شده و به دنبال آن به طور مستقیم به کوره‌ای با دمای ۵۰۰°C انتقال یافته و به مدت یک ساعت نیز در این کوره حرارت‌دهی گردیدند. این کار به منظور تنش‌زدایی از نمونه‌ها می‌باشد.

## ۲-۳- ارزیابی خواص شیشه‌های متخلخل

### ۲-۳-۱- آنالیز فاز و ریز ساختار

برای تعیین نوع فازهای احتمالی تشکیل شده بعد از ایجاد تخلخل در شیشه از روش پراش اشعه XRD (Philips PW 3710) استفاده شد. مورفولوژی و ریز ساختار قطعات متخلخل توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Stereoscan S360 cambridge) مورد ارزیابی قرار گرفته با استفاده از EDXA آنالیز گردید. قبل از آنالیز و تصویربرداری، نمونه‌ها چندین بار توسط طلا پوشش داده شدند.

### ۲-۳-۲- دانسیته و تخلخل

میزان تخلخل و دانسیته نمونه‌ها توسط روش ارشمیدس، طبق استاندارد BS 1902:Part A: 1966 مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در داخل بشری حاوی آب، به مدت ۵ ساعت جوشانده شدند. پس از جوشانده شدن نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در داخل آب نگه داشته شده و سپس با استفاده از تجهیزات مربوط به آزمایش، وزن غوطه‌وری و وزن تر نمونه‌ها اندازه گرفته شدند. در خاتمه پس از قرار دادن نمونه‌ها در داخل آون با دمای ۷۰°C به مدت ۵ ساعت، وزن خشک نمونه‌ها نیز اندازه‌گیری شدند.

### ۲-۳-۳- بررسی زیست‌فعالی (بیواکتیویته)

بررسی زیست‌فعالی (bioactivity) نمونه‌های متخلخل از طریق غوطه‌ور نمودن آن‌ها در محلول شبیه‌سازی شده به مایعات بدن (SBF) صورت گرفت. این محلول با استفاده از مواد اولیه با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد

تهیه شد. این مواد شامل  $\text{NaCl}$ ،  $\text{NaHCO}_3$ ،  $\text{CaCl}_2$ ،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ،  $\text{MgSO}_4$  و تریس هیدروکسی متیل آمینومتان بود که همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. محلول SBF از طریق حل کردن مواد اشاره شده در آب مقطر تهیه و محلول مورد نظر توسط تریس بافر و pH آن توسط هیدروکلریک اسید در عدد ۷/۴ ثابت شد. در جدول ۳ غلظت شیمیایی یون‌های موجود در SBF آورده شده و با ترکیب همین یون‌ها در پلاسمای خون مقایسه گردیده است.

جدول ۳- غلظت شیمیایی یون‌های موجود در SBF در مقایسه با پلاسمای خون

	Na	K	Ma	Ca	Cl	HCO <sub>3</sub>	HPO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>
SBF	۱۴۲	۵	۱/۵	۲/۵	۱۴۷/۸	۴/۲	۱	۰/۵
Plasma	۱۴۲	۵	۱/۵	۲/۵	۱۰۳	۲۷	۱	۰/۵

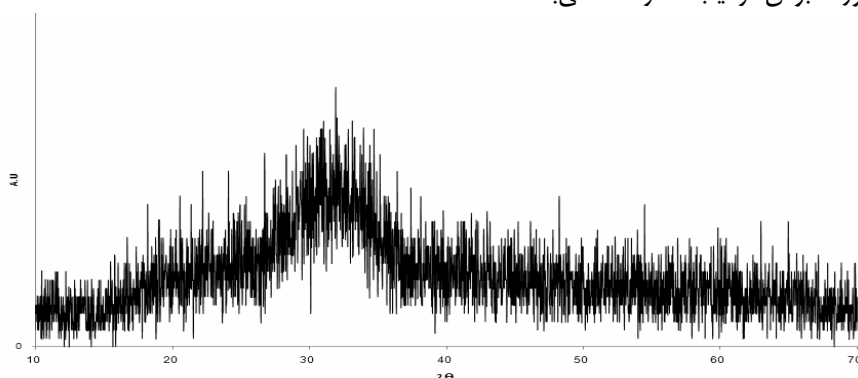
شیشه متخلخل با نسبت یک گرم در ۱۰۰۰ میلی لیتر SBF غوطه‌ور و در اینکوباتوری با دمای ثابت  $37^\circ\text{C}$  قرار داده شد. نمونه‌ها به مدت ۲۰ روز در محلول SBF، نگهداری شده و پس از آن از محلول خارج شده به آرامی ابتدا توسط اتانول و سپس توسط آب دی‌یونیزه شده شستشو داده شده و در در دمای محیط خشک شدند.

ریز ساختار نمونه‌ها قبل و بعد از غوطه‌وری در SBF توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز EDXA تصویر برداری شد. در این تکنیک عناصر موجود در سطح نمونه‌ها که در تصویر SEM دیده می‌شوند قابل شناسایی هستند.

### ۳- یافته‌ها و بحث

اندازه دانه‌های پودر شیشه نقشی کنترل کننده بر اندازه و توزیع تخلخل‌ها ایفا می‌نمایند زیرا با کاهش اندازه ذرات، به دلیل افزایش سطح به هنگام عملیات حرارتی جهت ایجاد تخلخل، ذرات با انرژی بیشتری می‌توانند در واکنش شرکت می‌نمایند. همچنین با کاهش اندازه ذرات پودر شیشه اندازه تخلخل‌ها نیز کاهش می‌یابند [۱۸].

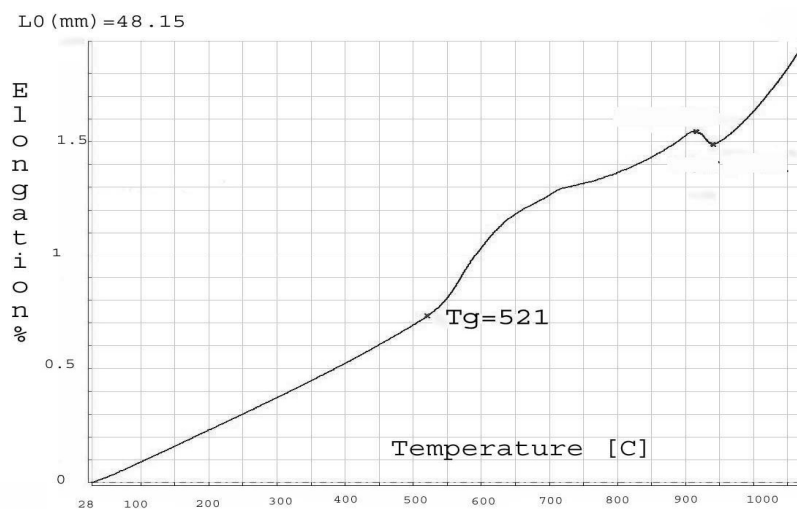
الگوی پراش اشعه X پودر شیشه سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. عدم وجود پیک در این الگو بیانگر آمورف بودن ترکیب سنتز شده می‌باشد.



شکل ۱- نمودار پراش اشعه X پودر شیشه

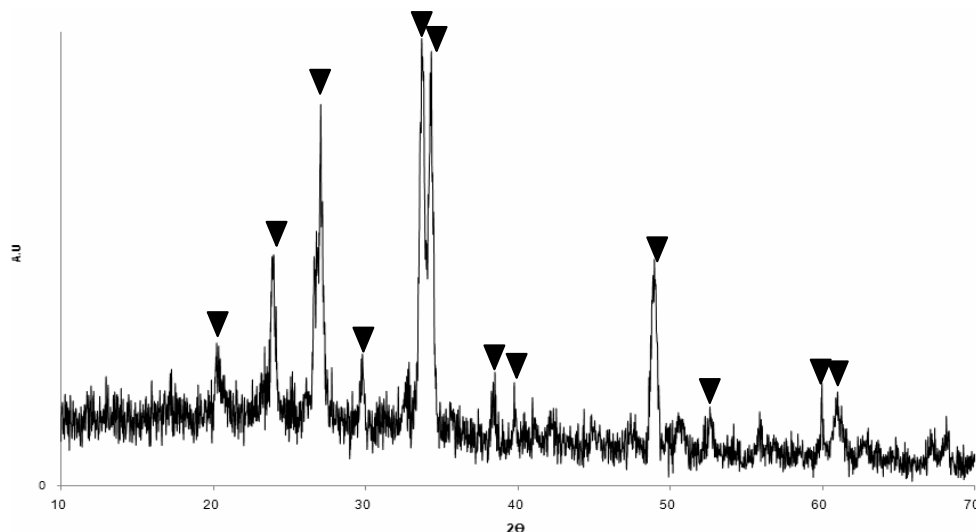
شکل ۲ نمودار دیلاتومتری شیشه 45S5 را نشان می‌دهد. این شیشه در دمای  $521^\circ\text{C}$  انتقال شیشه‌ای (Tg) را انجام می‌دهد. برای تعیین دمای انجام عملیات حرارتی تعدادی نمونه تهیه و در دماهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند. از دمای  $600^\circ\text{C}$  شروع و در هر مرحله دما به اندازه  $100^\circ\text{C}$  افزایش داده شد. این عمل تا دمای  $1100^\circ\text{C}$  انجام و برای اطمینان بیشتر، هر نمونه در حدود یک ساعت در دمای تعیین شده نگه داشته

شد. سپس با توجه به نزدیک شدن به دمای ذوب نمونه در مراحل بعدی دمای عملیات حرارتی به اندازه  $50^{\circ}\text{C}$  افزایش داده شد. در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  سطح نمونه ذوب و با توجه به فاصله کم تا دمای ذوب شیشه در زمانی در حدود ۱۰ دقیقه ماده حبابزا عمل و نمونه پف نموده و متخلخل گردید.



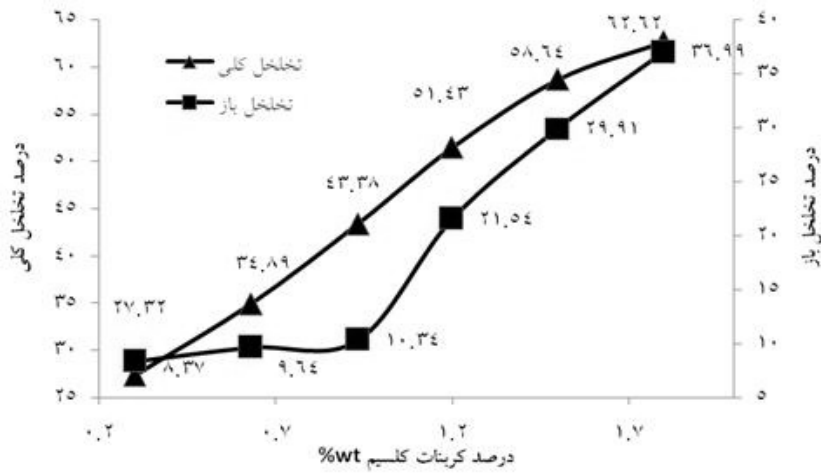
شکل ۲- نمودار دیلاتومتری شیشه بیواکتیو 45S5 ریخته‌گری و ذوب شده

شکل ۳ الگوی تفرق اشعه X نمونه شیشه متخلخل شده در دمای  $1150^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. تبلور فازهای کریستالین با نمایان شدن پیک‌های شدید در نمونه حرارت‌دهی شده کاملاً مشهود است. پیک‌های به دست آمده با پیک‌های مربوط به فاز  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (JCPDS# 22.1455) تطابق کامل دارند.



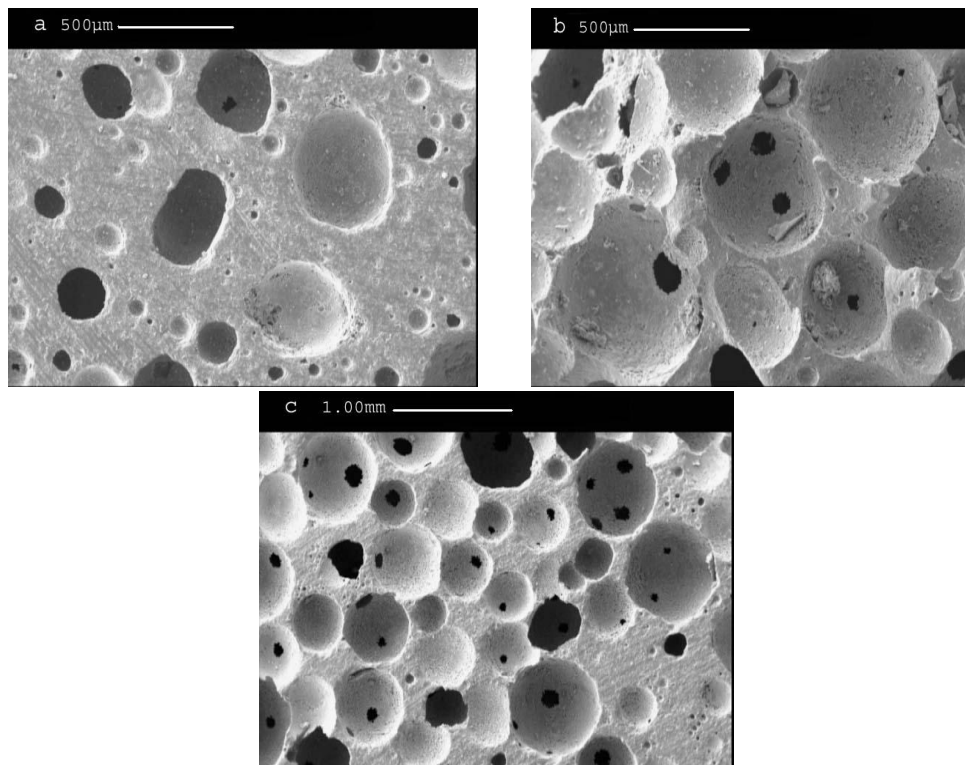
شکل ۳- نمودار اشعه X نمونه متخلخل پس از عملیات حرارتی ▼ (فاز  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  با شماره استاندارد JCPDS# 22.1455 می‌باشد)

در شکل ۴ تاثیر مقدار کربنات کلسیم بر تخلخل و تخلخل باز ارائه گردیده است. افزایش مقدار کربنات باعث افزایش میزان تخلخل می‌گردد زیرا متناسب با مقدار فاز گازی ایجاد می‌شود در نمونه‌ها تخلخل به وجود می‌آید. در نمودار تخلخل کلی در نقطه ۱/۵ درصد وزنی از کربنات کلسیم تغییر شیبی به وجود آمده است. با افزایش بیشتر عامل حباب‌زا در این مقدار، درصد تخلخل کلی نسبت به درصد‌های پایین‌تر افزایش کمتری یافته و بر مقدار تخلخل‌های باز افزوده خواهد شد. در نمودار تخلخل باز تا مقدار ۰/۹ درصد وزنی تخلخل باز افزایشی ناچیز و بسیار کم دارد. در این درصد وزنی نمودار دچار تغییر شیب گردیده و پس از آن تخلخل باز با شدت بیشتری افزایش می‌یابد.



شکل ۴- تاثیر افزایش میزان کربنات کلسیم بر تخلخل (۱۲۰۰°C، ۵ min)

در شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه شیشه متخلخل شده با درصد مختلف کربنات کلسیم نشان داده شده است. شکل تخلخل‌های به وجود آمده کروی و توزیع آنها نسبتاً یکنواخت می‌باشد. اندازه حفرات و تخلخل‌های حاصل در محدوده ۱۰ الی ۶۰ میکرومتر می‌باشد. درصد تخلخل‌های باز در حالتی که کربنات کلسیم کمتری به کار رفته است (a) اندک و ناچیز می‌باشد. فاصله بین حفرات نیز زیاد می‌باشد. مقدار تخلخل‌ها با افزایش مقدار کربنات کلسیم افزایش یافته که علت آن می‌تواند تولید حباب‌های گاز بیشتر در این ترکیب باشد.

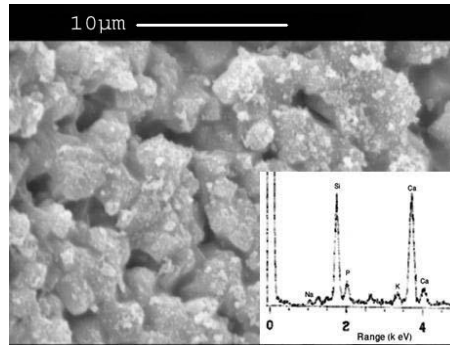


شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شیشه‌های متخلخل شده توسط کربنات کلسیم

(a) ۱/۲ %wt (b) ۱/۵ %wt (c) ۱/۸ %wt

شکل ۶ ریز ساختار شیشه متخلخل قبل از غوطه‌وری در SBF را نشان می‌دهد. این ریز ساختار شامل ذرات نسبتاً متحدالشکل از شیشه متبلور می‌باشد که به نظر می‌رسد دچار فرایند تف جوشی (زینترینگ) گردیده‌اند. حضور میکرو تخلخل‌ها نیز در ریزساختار مشهود است الگوی آنالیز EDXA این تصویر نیز وجود یون‌های Si

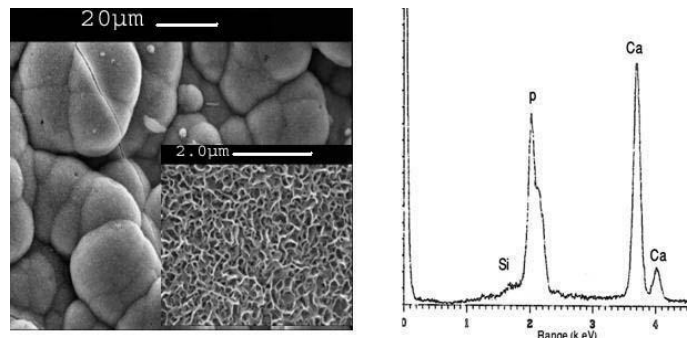
و Ca با غلظت بالا همراه با یون‌های سدیم و فسفر را نشان می‌دهد. همانطور که در این تصویر ملاحظه می‌شود شیشه به صورت دانه‌های گوشه‌دار می‌باشند. این دانه‌ها در کنار یکدیگر سینتر شده و با حبس گاز در درون خود کشیده شده و باعث ایجاد تخلخل در نمونه گردیده‌اند.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه شیشه متخلخل قبل از غوطه‌ور شدن در مایع شبیه سازی شده محیطی بدن (بزرگنمایی ۴۰۰۰) همراه با الگوی آنالیز EDXA مربوطه.

شکل ۷ ریز ساختار شیشه متخلخل پس از ۲۰ روز نگهداری در محلول SBF را نشان می‌دهد. این ریزساختار با آنچه در مورد نمونه قبل از غوطه‌وری مشاهده شد، کاملاً متفاوت است. مورفولوژی فاز هیدروکسی آپاتیت تشکیلی بر روی سطح نمونه‌ها به صورت تیغه‌های پولکی شکل می‌باشد که به شدت در هم فرورفته‌اند. این مورفولوژی بیانگر شباهت فاز تشکیل شده بر روی سطح با فاز مینرالی استخوان است. به دلیل حضور فازهای بلورین ردیابی نوع فاز رسوب کرده بر روی سطح با تکنیک‌های XRD مرسوم امکان پذیر نیست ضمن اینکه بلورینگی این نوع فاز بسیار کم بوده و این نکته خود به عدم ردیابی فاز با XRD کمک می‌کند اما آنالیز EDXA که نوعی آنالیز سطحی است نوع عناصر موجود در سطح نمونه را همراه با نسبت آن‌ها به یکدیگر نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۷ (سمت راست) دیده می‌شود، عناصر تشکیل دهنده فاز تیغه‌ای شکل عمدتاً کلسیم و فسفر می‌باشند که نسبت Ca/P در آن حدود ۱/۵ است و غلظت Si در این الگو به شدت نسبت به شکل قبل کاهش یافته‌است. این نسبت نمایانگر تشکیل فاز آپاتیت غیر استوکیومتری (شبه به آپاتیت استخوان‌ها) در سطح است. وجود چنین کریستال‌هایی در سطح نمونه نشان‌دهنده زیست‌فعالی شیشه متخلخل و عدم تاثیرپذیری این ویژگی با ایجاد تخلخل و تبلور در شیشه است.

با توجه به این که نمونه بیواکتیو است و مکانیسم تشکیل لایه آپاتیته روی سطح از طریق انحلال-رسوب صورت می‌پذیرد، ابتدا ذرات شیشه یا شیشه سرامیک باید دچار انحلال شده و سپس محلول SBF نسبت به آپاتیت در حالت فوق اشباع قرار گیرد و در ادامه بر روی سطح رسوب نماید. با توجه به این که حلالیت در نقاط گوشه‌دار بیشتر از سایر نقاط می‌باشد، لذا مورفولوژی ذرات پس از قرار گیری در محلول به صورت کروی (Bed-like) تبدیل می‌گردد.



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های غوطه‌ور شده در مایع شبیه سازی شده محیطی بدن پس از ۲۰ روز همراه با الگوی آنالیز EDXA مربوطه.

## ۴- نتیجه گیری

نمونه‌های شیشه بیواکتیو 45S5 را می‌توان با استفاده از ترکیبات تولید کننده گاز مانند کربنات کلسیم در دمای بالای نقطه نرم‌شوندگی‌شان متخلخل نمود. مقدار و مورفولوژی تخلخل‌ها به مقدار عامل به وجودآورنده گاز وابسته است. اثر عملیات حرارتی برای تولید گاز و ایجاد تخلخل در شیشه باعث تبلور شیشه می‌شود اما تأثیری بر زیست‌فعالی آن ندارد.

## مراجع

1. Temenoff J. S., Lu L., Mikos A. G., "Bone tissue engineering using synthetic biodegradable polymer scaffolds". In: Davies JE, editor. Bone engineering. 2nd ed. Toronto: EM Squared; 2000. p. 455–62.
2. Bruder S. P., Caplan A. I., "Bone regeneration through cellular engineering". In: Lanza R.P., Langer R., Vacanti J., editors. Principles of tissue engineering. 2nd ed. California: Academic Press; 2000. p. 683–96.
3. Jones J. R., Boccaccini A. R., "Cellular ceramics in biomedical applications: tissue engineering". In: Scheffler M., Colombo P., editors. "Cellular ceramics: structure, manufacturing, processing and applications". 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. p. 550–73.
4. Freyman T. M., Yannas I. V., Gibson L. J., "Cellular materials as porous scaffolds for tissue engineering". Prog Mater Sci 2001; 46:272–82.
5. Hutmacher D. W., "Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage". Biomaterials 2000; 21:2529–43.
6. Wilson J., Pigot G. H., Schoen F. J., Hench L. L., "Toxicology and biocompatibility of bioglass". J Biomed Mater Res 1981; 15:805–11.
7. Oonishi H., Kutrshitani S., Yasukawa E., Iwaki H., Hench L. L., Wilson J., Tsuji E., et al. "Particulate bioglass compared with hydroxyapatite as a bone graft substitute". Clin Orthop Relat Res 1997; 334:316–25.
8. Hench L. L., Splinter R. J., Allen W. C., "Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials". J Biomed Mater Res Symp 1971; 2(part 1):117–41.
9. Hench L. L., Paschall H. A., "Direct chemical bond of bioactive glass–ceramic materials to bone and muscle". J Biomed Mater Res Symp 1973; 4:25–42.
10. Hench L. L., Paschall H. A., "Histochemical response at a biomaterial's interface". J Biomed Mater Res Symp 1974; 5(part 1):49–64.
11. Gatti A. M., Valdre G., Andersson O. H., "Analysis of the in vivo reactions of a bioactive glass in soft and hard tissue". Biomaterials 1994; 15:208–12.
12. Clark A. E., Hench L. L., "Calcium phosphate formation on sol–gel derived bioactive glasses". J Biomed Mater Res 1994; 28:693–8.
13. Hench L. L., "Sol–gel materials for bioceramic applications". Curr Opin Solid State Mater Sci 1997; 2:604–10.
14. Hench L. L., Wilson J., "Surface-active biomaterials". Science 1984; 226:630–6.
15. Laurencin C. T., Lu H. H., Khan Y., "Processing of polymer scaffolds: polymer–ceramic composite foams". In: Atala A., Lanza R. P., editors. Methods of tissue engineering. 3th ed. California: Academic Press; 2002. p. 705–14.
16. Jones J. R., Hench L. L., "Regeneration of trabecular bone using porous ceramics". Curr Opin Solid State Mater Sci. 2003; 7:301–7.
17. Boccaccini A. R., "Bioresorbable and bioactive composite materials based on polylactide foams filled with and coated by Bioglass particles for tissue engineering applications". J Mater Sci: Mater Med 2003; 14:350–443.
18. Qizhi Z. Chen, Thompson I. D., Boccaccini A. R., "45S5 Bioglass-derived glass–ceramic scaffolds for bone tissue engineering". Biomaterials 27 (2006) 2414–2425.
19. Rezwani K., Chen Q. Z., Blaker J. J., "Boccaccini AR. Review Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering". Biomaterials 27 (2006) 3413–3431.

