

پراکنده‌سازی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه سرامیکی آلومینا- زیر کونیا به روش هتروکواگولاسیون

رقیه سلطانی، محمد علی فقیهی ثانی، سعید شاخصی

دانشگاه صنعتی شریف

samira_roso@yahoo.com

چکیده: هتروکواگولاسیون، روشی جدید و کارآمد در پراکنده‌سازی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه‌های سرامیکی محسوب می‌شود. در این پژوهش، جهت آماده‌سازی و آب دوست کردن نانولوله‌ها، عامل دار کردن کووالانسی آن‌ها با استفاده از اسید نیتریک و اسید سولفوریک، انجام شد. در مرحله بعدی، با افزودن سوسپانسیون پایدار شده از نانولوله‌های عامل دار به سوسپانسیون حاوی ذرات نانو کامپوزیت آلومینا-زیر کونیا در $PH=4/2$ و طی هم زدن اولتراسونیک، اتصالاتی قوی و برگشت ناپذیر، بین ذرات نانو کامپوزیت و نانولوله‌ها ایجاد شد. در نهایت، با شستشو، جدا نمودن و خشک کردن ترکیبات حاصل، پودر یکنواختی از نانو کامپوزیت آلومینا-زیر کونیا-نانولوله کربنی به دست آمد. در این بررسی، نحوه عامل دار شدن و پراکنده‌سازی توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آنالیزهای حرارتی (TGA و DTA)، طیف سنجی رامان و اندازه گیری پتانسیل زتا بررسی گردید.

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، نانولوله‌های کربنی با دارا بودن مدول یانگ بالا (~ 1500 GPa)، استحکام کششی بالا (~ 100 GPa)، نسبت طول به عرض بالا و هدایت حرارتی و الکتریکی مناسب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. با این حال، به دلیل وجود نیروهای قوی واندرالس بین این ذرات و آگلومراسیون شدید، پراکنده‌سازی موثر آنها به سختی امکان پذیر است. از سوی دیگر آب گریز بودن نانولوله‌های کربنی و قدرت ترشوندگی پایین آنها، امکان ایجاد سوسپانسیون پایدار و یکنواخت از آن‌ها را غیر ممکن می‌سازد. برای تبدیل نانولوله‌های کربنی از حالت آب گریز به آب دوست، عامل دار کردن آنها به روش‌های کووالانسی و غیر کووالانسی مطرح شده است. در روش کووالانسی، با ایجاد واکنش‌های افزایشی در دیواره نانولوله‌ها و اکسیداسیون آن‌ها، اتم‌ها یا مولکول‌های زنجیره‌ای به بدنه کربنی نانولوله‌ها می‌چسبند [۲]. در روش غیر کووالانسی، نانولوله‌ها می‌توانند از طریق اتصالات غیر کووالانسی و غیر مخرب با مولکول‌های فعال سطحی نظیر SDS^1 یا بنزیل آلکونیوم کلراید پوشانده شوند [۳].

علیرغم تحقیقات وسیعی که در مورد کامپوزیت‌های پلیمر - CNT^۲ صورت گرفته، در کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، نحوه پراکنده‌گی و اتصال نانولوله‌های کربنی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های مختلفی چون سنتز درجای نانولوله‌ها، فرآیند اختلاط در مقیاس مولکولی [۴]، کلئوئید آبی [۵] می‌توانند منجر به پراکنده‌گی یکنواخت نانولوله‌های کربنی و برقراری اتصال قوی در فصل مشترک نانو کامپوزیت‌های سرامیک - CNT شوند. سان^۳ و همکاران نانو کامپوزیت آلومینا - CNT را به روش کلئوئیدی و در محلول کاتیونی پلی اتیلن آمین (PEI) تولید کردند [۶]. در تحقیق دیگر، با پراکنده نمودن نانولوله‌های کربنی در محلول آنیونی دو دسیل سولفات (SDS) و در نتیجه ایجاد بارهای منفی بر سطح نانولوله‌های کربنی، سطوح نانو لوله‌ها در اثر جاذبه

¹ Sodium dodecil Sulfate

² Carbon nanotube

³ Sun



الکترواستاتیک با ذرات آلومینا پوشانده شد [۷]. محققان دیگری نیز از فرآیند کلونیدی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های آلومینا-CNT، در حضور پراکنده ساز SDS، استفاده کردند [۸ و ۹ و ۱۰]. استیلی^۱ و کاواساکی^۲ بدون استفاده از پراکنده ساز آلی، از تکنیک هتروکواگولاسیون برای تهیه نانوکامپوزیت‌های آلومینا-MWNT استفاده کردند [۱۱].

فرآیند هتروکواگولاسیون بر اساس جاذبه الکترواستاتیک و یا الکترواستریک بین سطوح عمل می‌کند [۱۲]. با این روش می‌توان مقادیر بیشتری از نانولوله‌ها را در زمینه سرامیکی پراکنده نمود، که از روش‌های سنتی قابل دستیابی نیست. به علاوه، پراکنده‌سازی نانولوله‌های کربنی در ماتریس‌های مختلف و با کاربردهای متنوع با این روش امکان پذیرتر است.

هدف از این تحقیق، تبدیل نانولوله‌های کربنی از حالت آب‌گریز به آب‌دوست و پراکنده‌سازی یکنواخت آنها در ماتریس آلومینا- زیرکونیا به روش هتروکواگولاسیون است.

۲- روش تحقیق

جهت عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی، مقدار ۱ گرم از آن به ۶۰ میلی لیتر مخلوط اسید نیتریک و اسید سولفوریک (با نسبت حجمی ۳ به ۱)، اضافه و به مدت ۳ ساعت با استفاده از التراسونیک پراکنده‌سازی گردید. پس از آن، مواد اسیدی با عملیات شستشو و استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۹۰۰۰rpm خارج شد تا pH خنثی حاصل شود. در نهایت نانولوله‌های عامل‌دار شده جمع‌آوری و در خشک‌کن خشک گردید.

برای انجام فرآیند هتروکواگولاسیون، ابتدا سوسپانسیون‌های آبی مجزایی از پودر نانو کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا (AZ) و نانولوله‌های کربنی در pH= ۴/۲ تهیه گردید. پودر نانو کامپوزیت AZ، حاوی ۱۵٪ مول زیرکونیا، به روش سنتز احتراقی محلول، توسط نویسندگان مقاله قبلاً تهیه گردید [۱۳]. هر یک از این سوسپانسیون‌ها به مدت ۱ ساعت تحت عملیات اولتراسونیک قرار گرفتند. پس از آن، سوسپانسیون حاوی نانولوله کربنی قطره قطره به سوسپانسیون حاوی نانو کامپوزیت AZ که به شدت در حال هم خوردن بود، اضافه شد. پس از این مرحله، سوسپانسیون حاصل به حال خود رها شد تا ذرات نانو کامپوزیت هتروکواگوله ته‌نشین شود. سپس آب کاملاً شفاف بالای رسوب خارج و رسوب حاصل آنقدر با آب مقطر شستشو داده شد تا به pH خنثی برسد. در نهایت پودر حاصل خشک و از الک مش ۲۰۰ عبور داده شد.

جهت بررسی نحوه عامل‌دار شدن نانولوله‌ها و کارآمدی فرآیند هتروکواگولاسیون جهت اختلاط نانو لوله‌ها در زمینه نانو پودر AZ، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و عبوری (TEM)، آنالیز طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آنالیزهای حرارتی (STA)، طیف سنجی رامان و اندازه‌گیری پتانسیل زتا استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی

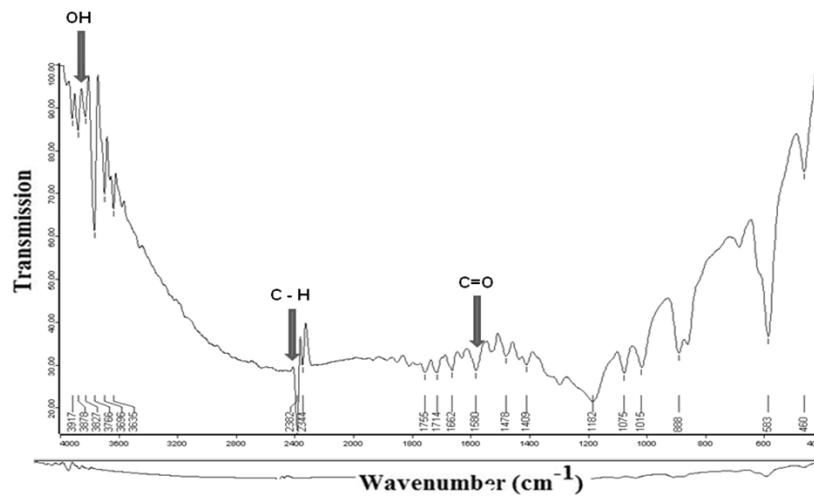
مطابق با نتایج FT-IR آورده شده در شکل ۱، و تحقیق موریشیتا [۱۴] پیک‌های برجسته قابل مشاهده در عدد موج 3766cm^{-1} مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل (OH) و در عدد موج 1580cm^{-1} مربوط به گروه عاملی کربونیل (C=O) هستند. همچنین پیک ضعیف‌تر مشاهده شده در عدد موج 2382cm^{-1} می‌تواند مربوط به پیوند (C-H) باشد.

نتایج آزمون TGA از نانولوله‌های عامل‌دار شده، تحت شرایط حرارت دهی در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ حرارت‌دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ و تحت اتمسفر هوا، در شکل ۲ ارائه شده است. نانولوله کربنی

¹ Estili

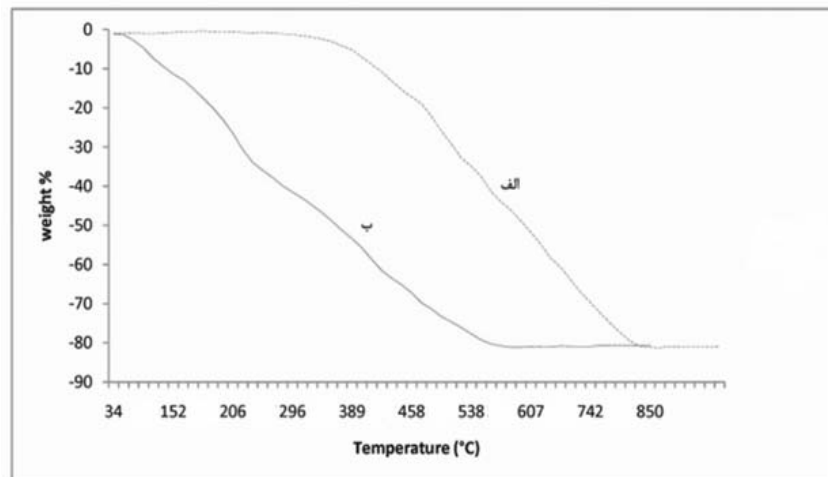
² Kawasaki

خالص از لحاظ دمایی در برابر تخریب اکسیداسیونی، پایدارتر از نانو لوله عامل دار است و تا دمای 500°C کاهش جرمی برای آن دیده نمی‌شود. از دمای 500°C تا 720°C یک کاهش جرم تدریجی ملاحظه می‌شود که ناشی از تجزیه دمایی نانو لوله‌ها در این بازه دمایی و خروج آنها به صورت CO و CO_2 است.



شکل ۱- آنالیز FT-IR نانو لوله‌های عامل دار شده

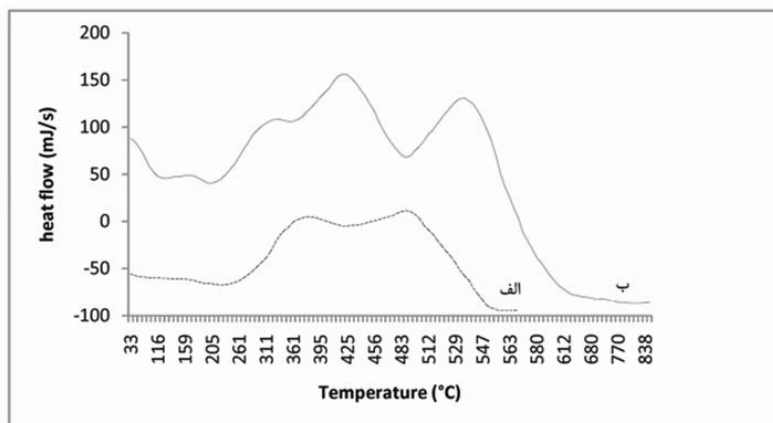
کربن آمورف نسبت به نانو لوله کربنی در دماهای کمتر و در محدوده دمایی 300 تا 500 درجه سانتیگراد تجزیه می‌گردد. اگر نانو لوله‌های کربنی با کربن آمورف پوشانده شده باشند، افت وزنی آنها از دماهای پایین‌تری آغاز می‌شود. این موضوع در مورد نانو لوله‌های عامل دار شده در شکل ۲ صدق می‌کند.



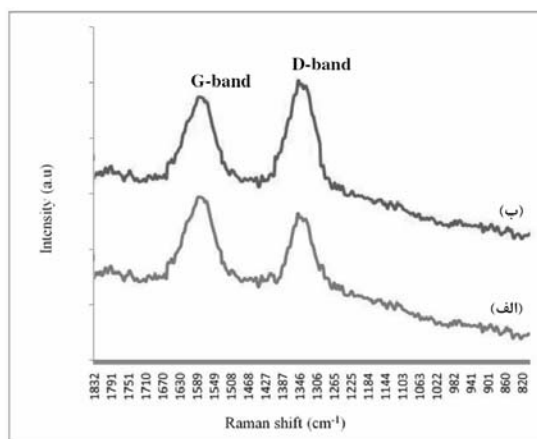
شکل ۲- نتایج نهایی آنالیز TG از نانو لوله‌های کربنی (الف) پیش از عامل دار شدن (ب) پس از عامل دار شدن

در نتایج آنالیز DTA از نانو لوله کربنی عامل دار شده (شکل ۳)، دو ناحیه عمده تخریبی دیده می‌شود. وجود پیک گرماگیر ضعیف و پهن زیر 150 درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به حذف آب موجود در سیستم باشد. در محدوده دمایی 350 تا 450 درجه سانتی‌گراد، تخریب گروه‌های کربوکسیلیک صورت پذیرفته و در محدوده دمایی 512 تا 580 درجه سانتی‌گراد، تجزیه گرمایی خود نانو لوله‌ها رخ می‌دهد [۱۵ و ۱۶]. آنالیز DTA مربوط به نانو لوله‌های کربنی پیش از عامل دار شدن نیز، دو پیک گرماگیر مربوط به تجزیه گرمایی اشکال مختلف کربنی و نانو لوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.

در نتایج حاصل از طیف سنجی رامان (شکل ۴)، افزایش پارامتر ID/IG از 0.71 (قبل از عامل دار شدن) به 1.01 (بعد از عامل دار شدن)، بیانگر بروز مقادیری نقص ساختاری در دیواره نانو لوله کربنی طی اکسیداسیون سطحی دیواره‌ها پس از عامل دار شدن است [۱۷].



شکل ۳- نتایج نهایی آنالیز DTA از نانولوله‌های کربنی (الف) پیش از عامل دار شدن (ب) پس از عامل دار شدن عامل دار کردن می‌تواند با اصلاح ساختار شیمیایی دیواره‌ها، شدت باند D را تقویت کند و در نتیجه نسبت ID/IG را افزایش دهد. اصلاح شیمیایی لایه‌های خارجی نانولوله‌ها در اثر افزودن عامل‌های ساختاری به دیواره، باعث به هم ریختن جزئی ساختمان آنها می‌شود [۱۸].



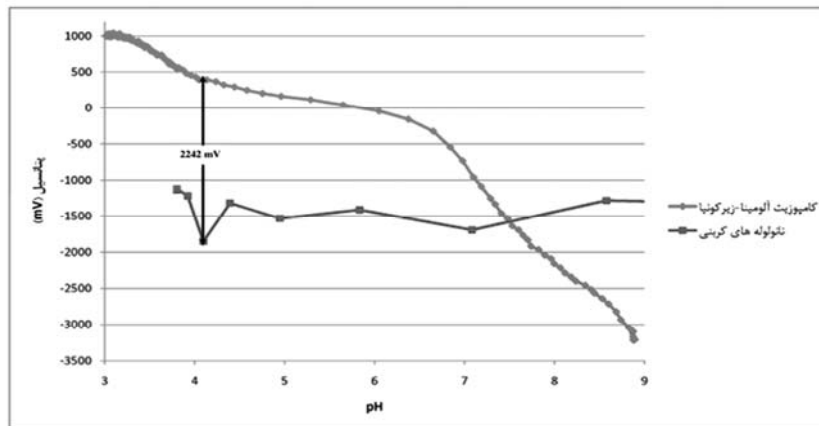
شکل ۴- آنالیز طیف سنجی رامان (الف) قبل از عامل دار شدن (ب) بعد از عامل دار شدن

۳-۲- بررسی پراکنده‌سازی نانولوله‌های عامل‌دار شده در نانوکامپوزیت AZ به روش هتروکواگولاسیون

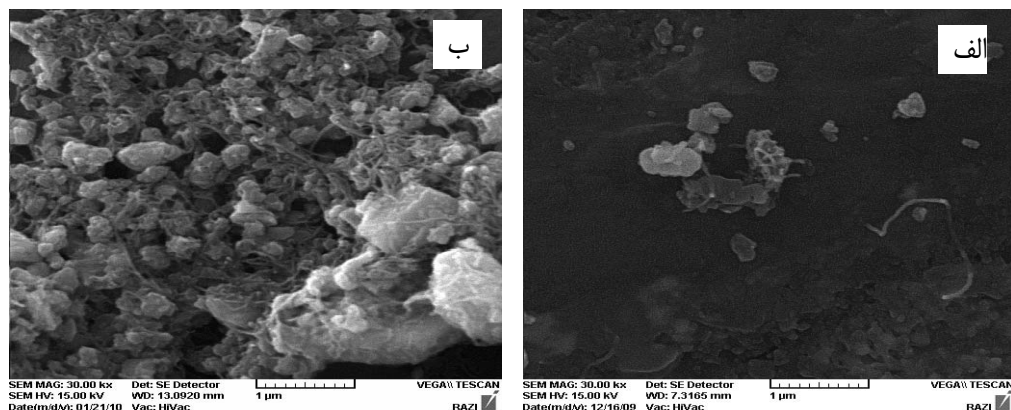
همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، گروه‌های عاملی موجود در سطح نانولوله‌های کربنی پس از تعویض یونی در حضور آب مقطر، بار سطحی منفی پیدا می‌کنند. از طرف دیگر، حضور گروه‌های هیدروکسیل آمفوتریک در سطوح اکسیدی، باعث می‌شود سطح ذرات آلومینا و زیرکونیا در محیط اسیدی دارای بار مثبت و در محیط قلیایی دارای بار منفی شود.

در pH=۴/۲ ماکزیمم اختلاف پتانسیل الکتریکی با علامت مخالف (۲۲۴۲mV) و در نتیجه ماکزیمم نیروی جاذبه بین ذرات CNT با بار منفی و ذرات آلومینا با بار مثبت ایجاد می‌شود که نهایتاً باعث ایجاد اتصال قوی و برگشت ناپذیر بین ذرات نانولوله و ذرات نانوکامپوزیت AZ می‌شود.

این اتصال قوی ناشی از جاذبه الکترواستاتیک موجود بین ذرات نانوکامپوزیت AZ و نانولوله‌های کربنی، می‌تواند منجر به توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی در ماتریس AZ شود. به عبارت دیگر ذرات CNT به عنوان پایه‌ای برای جذب ذرات آلومینا و زیرکونیا عمل می‌کنند و باعث یکنواختی توزیع آنها می‌شوند. بررسی‌های ریز ساختاری SEM از پودر حاصل از این روش اختلاط، در شکل ۶ (الف)، حاکی از پراکنده‌گی کامل ذرات CNT در زمینه ذرات AZ است.

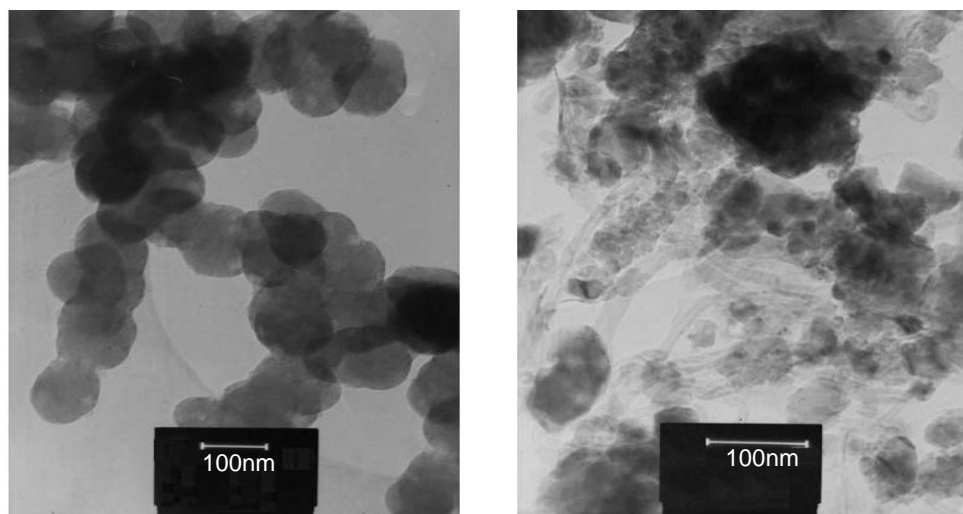


شکل ۵- اندازه گیری پتانسیل زتا در pHهای مختلف برای نانوکامپوزیت AZ و نانولوله‌های کربنی



شکل ۶- تصاویر SEM مربوط به پراکنده سازی نانولوله‌های کربنی در زمینه نانوکامپوزیت AZ (الف) به روش هتروکوآگولاسیون (ب) از طریق اختلاط مکانیکی

در شکل ۶ (ب) که از اختلاط مکانیکی نانولوله‌های کربنی با نانو کامپوزیت AZ بدست آمده است، اتصال نانولوله‌های کربنی اولیه با زمینه AZ قابل مشاهده نیست و نانولوله‌ها به صورت آگلومره تجمع یافته‌اند. این پدیده به ماهیت آب گریز و آگلومره شونده نانولوله‌های کربنی مربوط است که با سطوح آب دوست آلومینا و زیرکونیا ناسازگار هستند. همچنین در تصاویر TEM، از نمونه‌های تهیه شده به روش هتروکوآگولاسیون در شکل ۷ نیز چسبندگی ذرات به نانولوله‌های کربنی در اثر جاذبه الکترواستاتیک ایجاد شده بین آنها، و در نتیجه پراکندگی یکنواخت CNTها در ماتریس و عدم آگلومره شدن آنها کاملاً مشهود است.



شکل ۷- تصاویر TEM مربوط به اختلاط نانولوله‌های کربنی به روش هتروکوآگولاسیون

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق، نانولوله‌های کربنی به روش هتروکوآگولاسیون، به صورت کاملاً یکنواخت در زمینه‌ای از ذرات نانوکامپوزیت آلومینا- زیرکونیا پراکنده شد. در مرحله اول، عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی با اسید و ایجاد پیوندهای کووالانسی و عامل‌های هیدروکسیلیک و کربوکسیلیک، بر روی دیواره بیرونی آنها و در نتیجه تغییر رفتار نانولوله‌ها از حالت آب‌گریز به حالت آب‌دوست، باعث پراکنده‌سازی یکنواخت نانولوله‌ها در محیط آبی و ایجاد سوسپانسیون پایدار از آنها گردید. در مرحله بعدی، با افزودن سوسپانسیون پایدار شده از نانولوله‌های عامل‌دار به سوسپانسیون حاوی ذرات نانوکامپوزیت آلومینا-زیرکونیا در $\text{PH}=4/2$ و طی هم‌زدن اولتراسونیک، اتصالی قوی و برگشت‌ناپذیر، بین ذرات نانوکامپوزیت و نانولوله‌ها ایجاد شد. در نهایت، با شستشو، جدا نمودن و خشک کردن ترکیبات حاصل، پودر یکنواختی از نانوکامپوزیت آلومینا-زیرکونیا- نانولوله کربنی به دست آمد.

مراجع

1. K. Tahmasebi, M. H. Paydar; material chemistry and physics 109, 156-163, 2008
2. A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, C. P. Bergmann, Applied Surface Science 255: 2485, 2008
3. J. Chen, MA. Hamon, H. Hu, Y. Chen, AM. Rao, PC. Eklund, RC. Haddon, Science, 282:95, 1998
4. S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, S. H. Hong, Scripta Materialia, 53, 793-797, 2005
5. J. Sun, L. Gao, X. Jin, Ceramics International, 31, 893-896, 2005
6. J. Sun, L. Gao, W. Li, Chemistry of Materials, 14, 5169-5172, 2002
7. J. Sun, L. Gao, Carbon, 41, 1063-1068, 2003
8. G. L. Hwang, K. C. Hwang, Journal of materials Chemistry
9. A. Lewis, Journal of American Ceramic Society, 83, 2342-2359, 2000
10. Y. Guo, H. Cho, D. Shi, J. Liang, Y. Song, J. Abot, B. Poudel, Z. Ren, L. Wang, R. C. Ewing, Applied Physics Letters, 92, 2619031- 2619033, 2007
11. K. Hernadi, E. Couteau, J. W. Seo, L. Forro, Langmuir, 19, 7026-7029, 2003
12. Mehdi Estili, Akira Kawasaki, Hiroki Sakamoto, Yutaka Mekuchi, Masaki Kuno, Takayuki Tsukada, Acta Materialia, 56, 4070-4079, 2008
۱۳. رقیه سلطانی، "ساخت قطعات نانوکامپوزیت آلومینا- زیرکونیا- نانولوله کربنی و بررسی خواص مکانیکی قطعات حاصل"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شریف، ۱۳۸۸
14. K. Morishita, T. Takarada, Journal of Material Science, 34:1169, 1994
15. D. Porwal, K. Mukhopadhyay, K. Ram, G. N. Mathur, Thermochimica Acta, 463 53-59, 2007
16. Gaixia Zhang, Shuhui Sun, Dequan Yang, Jean-Pol Dodelet, Edward Sacher, Carbon 46, 196- 205, 2008
17. J. Chen, MA. Hamon, H. Hu, Y. Chen, AM. Rao, PC. Eklund, RC. Haddon, Science, 282:95, 1998
18. Yu-Lin Hsin, Jyun-Yi Lai, Kuo Chu Hwang, Shen-Chuan Lo, Fu-Rong Chen, J. J. Kai, Carbon, 44, 3328-3335, 2006

تهیه نانوپودر زیر کونات تیتانات سرب با استفاده از فرایند سل ژل آلکوکسیدی

شهاب خامنه اصل، علی نعمتی، کاظم پورآذرنگ

دانشگاه صنعتی شریف

khameneh@merc.ac.ir

چکیده: الکتروسرامیک‌ها بویژه زیرکونات تیتانات سرب با ترکیب مورفوتروپیک دارای خواص ویژه و کاربردهای متنوعی هستند. در این تحقیق، ابتدا پودر ریز دانه $Pb_{1.1}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ با استفاده از روش سل-ژل از مواد اولیه زیرکونیوم ایزوپروپ اکساید، تیتانیوم پروپ اکساید، سرب استات تری هیدرات تهیه شده، در این مرحله تشکیل فاز پروسکایت و اندازه کریستالیت‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس و توزیع اندازه دانه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیزگر لیزری اندازه ذرات بررسی شده است. رفتار حرارتی نمونه‌ها نیز با استفاده از FT-IR و STM مورد ارزیابی قرار گرفت، در ادامه قرص‌هایی به قطر ۱۰ میلی‌متر از پودرها تهیه شده و تحت دماهای ۱۱۵۰-۱۴۰۰ درجه سانتیگراد زینتر شد. ریز ساختار و دانسیته نمونه‌ها در این مرحله بررسی شد و با الکتروگذارایی قطبی کردن ثوابت دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه‌ها به دست آمد. بدین ترتیب نمونه‌های نانوکریستالی با خواص الکتریکی مطلوب در دماهای به مراتب کمتر نسبت به روش‌های متداول بدست آمد، بدین ترتیب که تک فاز پروسکایت در دماهای $500^{\circ}C$ با اندازه کریستالیت‌های ۲۰-۳۰ نانومتر و اندازه آگلومره‌های ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر شکل گرفت. دانسیته نمونه‌ها نیز حدود ۹۸٪ مقدار تئوریک با اندازه دانه‌های ۱-۳ میکرومتر تحت چگالش یک ساعته در دمای $1250^{\circ}C$ بود که افزایش قابل ملاحظه زینتر پذیری نمونه‌ها مشهود است. مقدار ثابت دی الکتریکی، ثابت بار و ضریب کوپلینگ الکتریکی برای این نمونه قابل مقایسه با نمونه‌های تجاری موجود است.

کلمات کلیدی: پودرهای پیزوالکتریک، سل-ژل، دمای زینتر، خواص الکتریکی.

۱- مقدمه

امروزه تحقیقات فراوانی بر روی سرامیک‌های مهندسی مختلف از جمله، الکتروسرامیک زیرکونات تیتانات سرب با ترکیب مورفوتروپیک^۱ با نسبت زیرکونیوم به تیتانیوم ۵۳/۴۷ با ویژگی‌های مهم دی الکتریکی، پیزوالکتریکی و اپتیوالکتریکی صورت می‌گیرد. [۱-۲] این سرامیک‌ها به طور متداول از واکنش حالت جامد اکسیدهایشان تهیه می‌شوند که این روش سنتی نیازمند به کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه برای سنتز فاز پروسکایت می‌باشند. [۳] در نهایت پودرهای بدست آمده از این روش به دمای زینتر بالایی برای رسیدن به دانسیته مورد قبول نیازمندند، افزایش دمای زینتر با افزایش فراریت سرب همراه است. همچنین تشکیل فازهای میانی همچون PT و PZ در حین تشکیل PZT تاثیر نامطلوبی بر خواص پیزوالکتریکی نهایی دارد. به منظور افزایش زینتر پذیری از پودرهای ریزدانه بدست آمده از انواع روش‌های بر پایه شیمیایی تر از جمله هم رسوبی [۴]، سل-ژل [۵، ۶]، هیدروترمال [۷] و انواع روش‌های زینترینگ واکنشی [۸-۹] استفاده می‌کنند. استفاده از افزودنی‌های کمک زینتر و شیشه‌سازها نیز به کاهش دمای چگالش کمک می‌کنند لیکن این فازها فروالکتریک نبوده و خواص الکتریکی نمونه را تضعیف می‌کنند.

امروزه، روش‌های شیمیایی به خصوص روش سل ژل گسترش و اهمیت فراوانی یافته‌اند. اما هنوز مسائلی وجود دارد که استفاده از آنها را تحت الشعاع قرار می‌دهد، برای مثال، هزینه بالای مواد اولیه در این روش‌ها و نیز حساسیت به رطوبت و نور ترکیبات و مشکلات کار با آنها در مقیاس صنعتی از موانع گسترش

¹ MPB

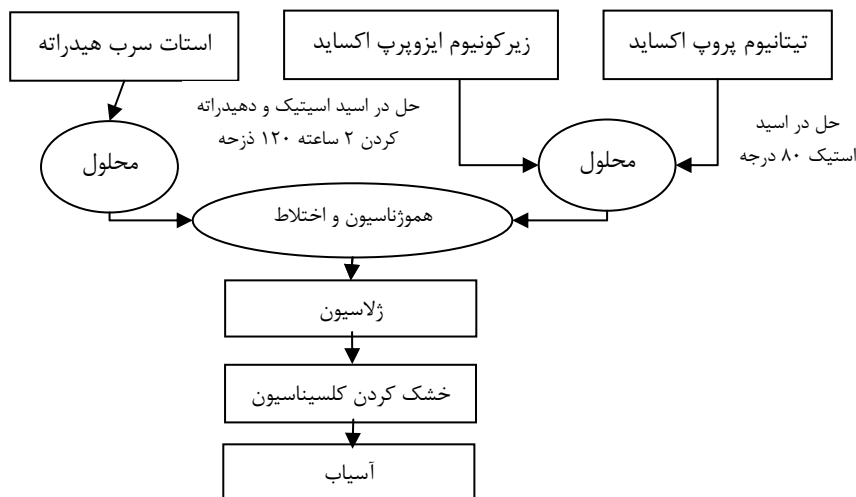


بکارگیری این روش‌ها است. جایگاه اصلی این روش در تهیه فیلم‌های نازک و چندلایه‌ای‌ها می‌باشد و کارهای ارزشمندی در زمینه سنتز، مواد و حلال‌های بکار رفته، عملیات حرارتی و شرایط کاری، اثر جوانه‌زا، تاثیر زیرپایه در چند ساله اخیر انجام گرفته است. اولین کارها در زمینه سل ژل PZT آلکوکسیدی توسط بادی [۱۰] و همکارانش انجام شد و امروزه در اغلب تحقیقات از این روش پیروی می‌کنند. در سال ۱۹۸۵ محققین استفاده از حلال اسیتانی را برای ساخت فیلم تجربه کرده‌اند [۱۱-۱۲]، لیکن، در زمینه تهیه پودر از سل ژل و مکانیکال و روش‌های شیمیایی کارهای محدودی انجام گرفته است [۱۳].

در این تحقیق، ساخت نمونه‌های PZT با ترکیب مورفوتروپیک با استفاده از روش سل ژل و بررسی تاثیر این روش در دمای کلسیناسیون و زینتر، اندازه دانه و خواص الکتریکی نمونه‌ها مورد نظر بوده است. استفاده از این روش به ایجاد فاز نانوکریستال منجر شد که در این ساختار درصد بیشتر فاز مرزی با آرایش باز نامنظم امکان نفوذ مدار کوتاه را هر چه بیشتر فراهم کرده و دمای کلسیناسیون را کاهش داد. اندازه کریستالیت‌ها بسیار ریز و با توزیع مناسب به دست آمد و از اتلاف اکسید سرب در دماهای بالا جلوگیری شد. تمامی این مؤلفه‌ها در چگالش نهایی قطعه و خواص الکتریکی نمونه تاثیر مثبتی داشته است.

۲- مواد و روش تحقیق

بمنظور تهیه پودر $Pb_{1.1}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ از ترکیبات آلکوکسیدی برپایه استات شامل مواد اصلی استات سرب تری هیدرات (۹۹/۵، مرک)، زیرکونیوم ایزوپروپ اکساید (محلول ۷۰٪ در پروپانول، فلوکا)، تیتانیوم پروپ اکساید (۹۹/۹، مرک) و حلال اسید استیک و آب مقطر و اتیلن استفاده شد. مقدار ترکیبات متناسب با ترکیب مورفوتروپیک با ۱۰٪ ترکیب سرب دار اضافی برای جبران اتلاف در دمای بالا انتخاب شد و مطابق روش شکل ۱ فرایند آماده سازی پودر انجام گرفت. نمونه‌های اولیه تحت دماهای مختلف از ۴۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت کلسینه شده و بررسی فازهای تشکیل شده و اندازه کریستالی و مقدار نسبی سرب با استفاده از پراش اشعه ایکس (زیمنس $K\alpha$ ۵۰۰ لامپ مس با فیلتر نیکل) بر روی پودرهای اولیه انجام شد. رفتار حرارتی پودر نیز توسط STM (شیماتزو ۶۰AH) با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه و اسپکتروسکوپی FT-IR انجام شد. به منظور بررسی توزیع اندازه ذرات هم از آنالیزگر لیزری (Zetasizer3000HS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده شد. در ادامه برای بررسی ریز ساختار و اندازه‌گیری‌های مولفه‌های الکتریکی، نمونه‌هایی به شکل قرص ساخته شد. پودرهای اولیه با ۵٪ محلول چسب پی وی ای تحت فشار تک محوره ۲۵۰ مگاپاسکال به قطر ۱۰ میلی‌متر و ارتفاع ۳ میلی‌متر شکل داده شد و در دمای $1100^{\circ}C$ تا $1300^{\circ}C$ زینتر شد. زمان نکه داری در این دما ۱ ساعت بود. سپس نمونه‌ها در محیط کوره خنک گردیدند.



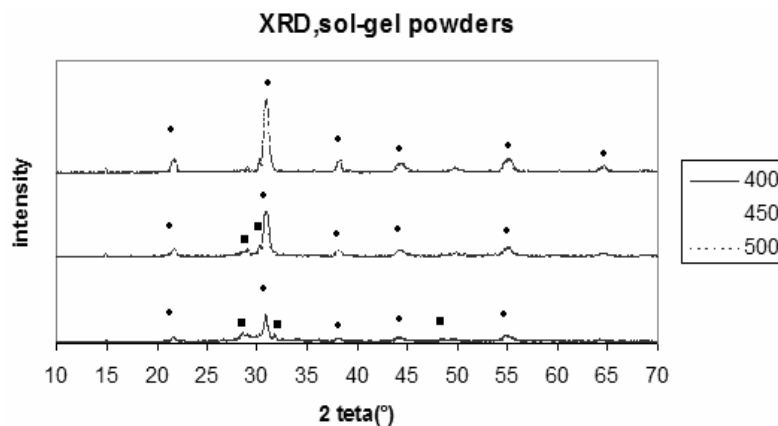
شکل ۱- طرح شماتیک فرایند سل ژل

دانشیته قرص‌ها نیز به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. ساختار مورفولوژیکی و ریز ساختاری نمونه‌های تهیه شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (LEO440i) به دست آمد. برای اندازه‌گیری خواص دی‌الکتریکی نمونه‌ها مراحل آماده‌سازی شامل تمام کاری، پولیش کاری و الکتروود گذاری با خمیر نقره بر روی دو سطح نمونه انجام گرفت. سپس نمونه‌ها در حمام سیلیکونی در 110°C تحت میدان مستقیم ۳۵ کیلو ولت بر میلی‌متر به مدت ۶۰ دقیقه قطبیده شدند. ثابت دی‌الکتریکی نمونه‌ها در ۱ تا ۱۰۰ کیلوهرتز اندازه‌گیری شد و خواصی همچون فرکانس تشدید و ضد تشدید، فاکتور جفت شونده، کیفیت الکترومکانیکی و ضریب پیزوالکتریک مطابق استاندارد IRE اندازه‌گیری شد. [۱]

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تهیه پودر

نتایج پراش اشعه ایکس ژل خشک شده نشان می‌دهد که فاز اولیه کاملاً آمورف بوده و با افزایش دما از 400°C فاز پروسکایت با پیک بسیار پهنی از زمینه آمورفی شروع به رشد می‌کند و با افزایش دمای کلسیناسیون و رشد کریستالیت‌های فاز پروسکایت این پیک‌ها مشهودتر می‌شود، مرحله تشکیل فاز پروسکایت تا دمای 500°C ادامه یافته و پس از این دما تنها تغییرات اندازه کریستالی و نسبت فازهای تتراگونال و مونوکلینیک رخ می‌دهد. مقایسه پیک‌های مربوطه با نمونه‌های استاندارد^۱ نشان می‌دهد که افزایش دما با افزایش نسبت فاز تتراگونال همراه است، علت آن را می‌توان در تغییرات ناشی از خروج سرب و جابجاشدن مرز مورفوتروپیک در دیگرام فازی جستجو کرد. به دلیل پایه آلی ترکیبات و نیز شروع واکنش دما پایین تشکیل پروسکایت خروج سرب در این روش بسیار کمتر از روش سنتی می‌باشد بدین ترتیب مقدار سرب اضافی کمتری - حدود ۱۰٪ مولی - برای حفظ استوکیومتری بکار رفت.



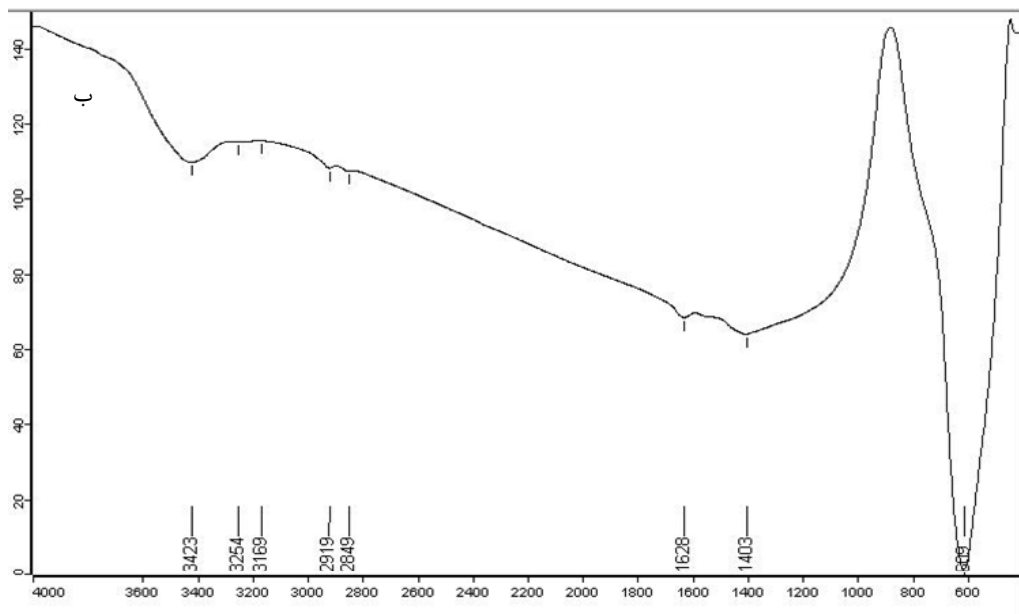
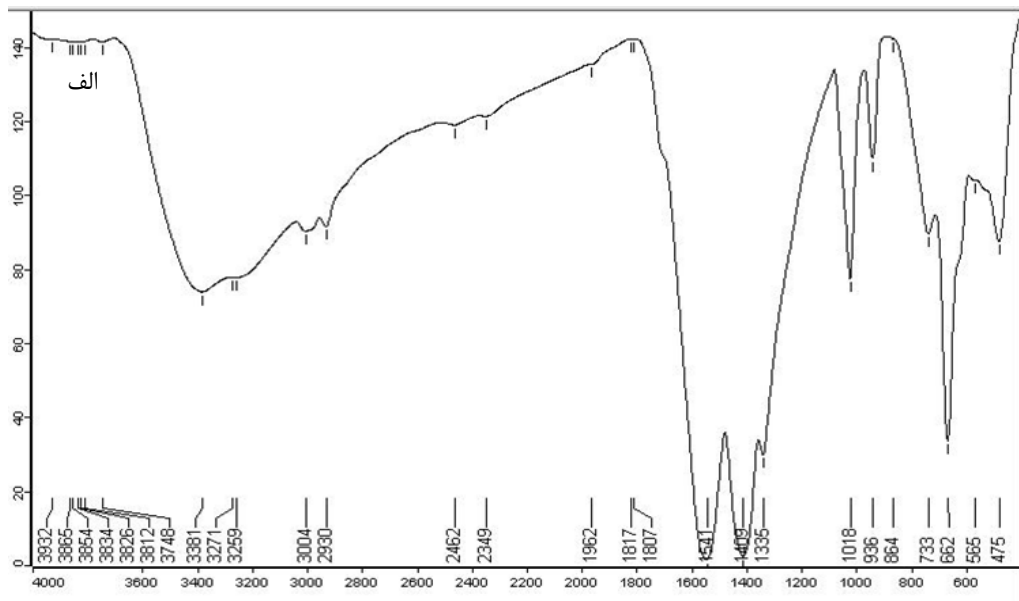
شکل ۲- پراش اشعه ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دماهای مختلف

علاوه بر این در مورد روش سنتی تشکیل فازهای میانی مفروض است [۱] که در مورد نمونه‌های به دست آمده از روش سل ژل این فازهای میانی نقشی نداشته بدین ترتیب فازهایی با خواص پیزوالکتریکی مطلوب‌تر ایجاد می‌شود. از مقایسه عرض پیک‌ها و فرمول شرودر [۱۴] اندازه کریستالیت‌های پودر تک فاز بدست آمد. بدین ترتیب دمای 500°C ، دمای مناسب برای کلسینه کردن پودر با کمینه اندازه کریستالیت‌ها انتخاب شد.

روند تشکیل فاز با نتایج اسپکتروسکوپی شکل ۳ نیز تایید شد. نتایج جذب FT-IR برای پودر خشک شده، جذب‌هایی را در فرکانس‌های ۱۵۴۰ و ۱۴۰۸ مربوط به لیکاندهای اسیتات-فلز و جذب‌هایی در فرکانس

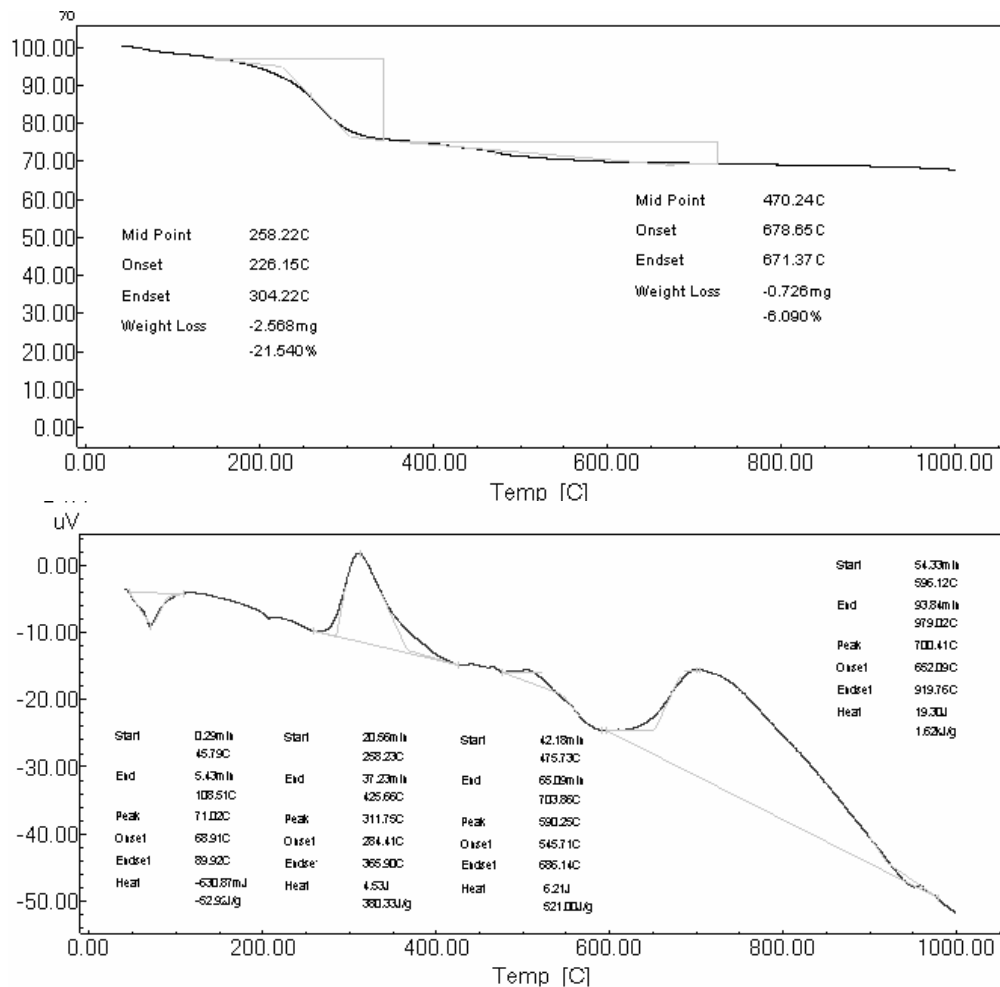
¹ JCPDS FILE NO. 78-2022,50-0346

۱۲۵۰ و ۱۵۶۰ مربوط به پیوندهای کربن-کربن و کربن-اکسیژن و نیز جذبی در ۱۰۱۸ مربوط کربنات‌ها را نشان می‌دهد که به تدریج در دماهای بالاتر تغییر یافته که در طرح مربوط به نمونه کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C، تنها جذب شدید در محدوده ۵۰۰-۶۰۰ مربوط به یک فاز معدنی مشاهده می‌شود.



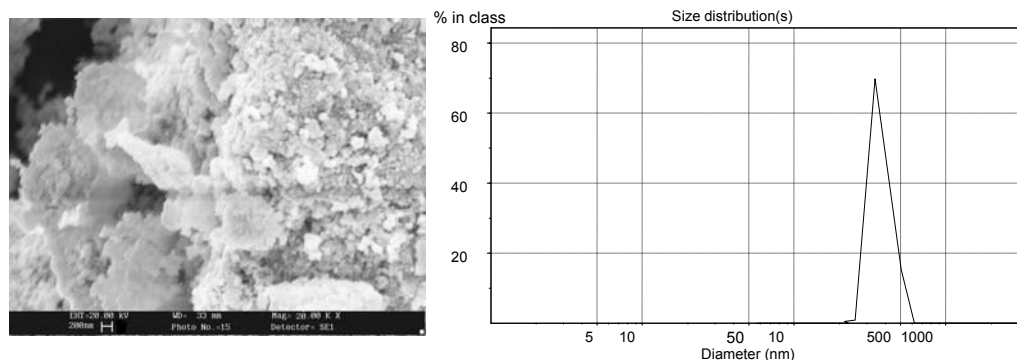
شکل ۳- طیف FT IR ژل خشک شده و کلسینه شده در دمای ۵۰۰ درجه

شکل ۴ داده‌های حرارت سنجی شامل DTA و TGA با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه را نشان می‌دهد. سرعت گرمایش بالا و عدم زمان نگه داری در دمای بیشینه، روند تشکیل فاز را به دماهای بالاتر انتقال داده است. وجود پیک گرماگیر در الگوی DTA در دمای ۱۱۰°C مربوط به خروج حلال بوده در ادامه در دمای ۳۰۰°C با سوختن اسیتات پیک گرماده کوچکی ظاهر شده است، پیک دیگری نیز به سوختن کربنات‌ها مربوط بوده و در نهایت در ۷۰۰°C پیک گرماده نشانگر تشکیل فاز می‌باشد. این پیک از ۶۰۰°C شروع شده و تا ۸۰۰°C ادامه می‌یابد. تصویر TGA نیز نشان از کاهش وزن ۲۱٪ در دماهای کمتر مربوط به سوختن و تبخیر مواد آلی و کاهش پیوسته وزنی در حدود ۴۰۰°C مربوط به تکمیل احتراق و خروج سرب از ترکیب می‌باشد.



شکل ۴- نتایج TGA و DTA ژل خشک شده از دمای اتاق تا ۱۰۰۰ درجه با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه

نتایج بررسی‌های توزیع اندازه ذرات در شکل ۵ نشان می‌دهد که کریستالیت‌ها به صورت کلوخه در آمده‌اند، این یکی از ویژگی‌های روش سل ژل می‌باشد که به فشارش مناسب ذرات کمک می‌کند. توزیع ریز کریستالیت‌ها و واکنش اتم به اتم سازنده‌ها و فرار کم سرب به هموزنیت بهتر ترکیب کمک کرده است. توزیع اندازه ذرات در این محدوده نسبتاً پهن نیز در افزایش چگالی خام تاثیر مثبتی دارد. تصاویر به دست آمده از SEM نیز همین محدوده دانه‌بندی را نشان می‌دهد.



شکل ۵- توزیع اندازه ذرات با آنالیز گر لیزری و SEM

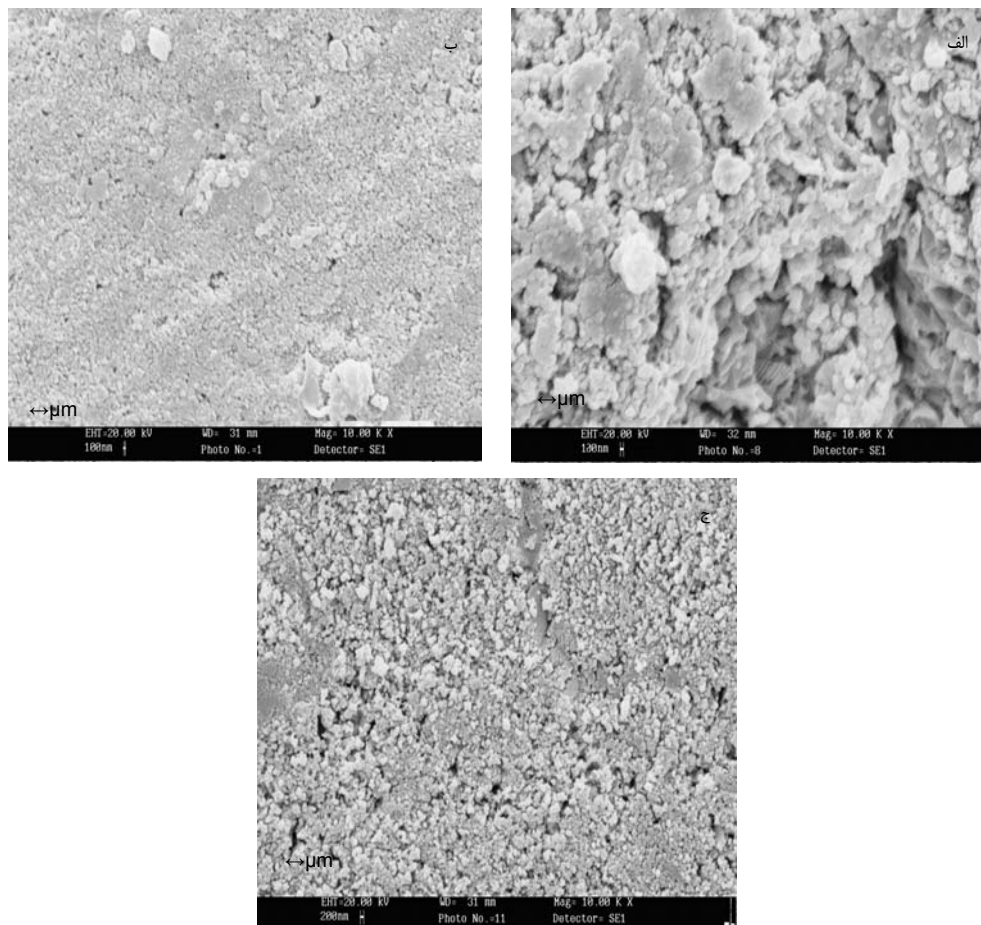
۳-۲- تهیه قطعه

پس از شکل‌دهی نمونه‌ها تحت شرایط بهینه، زینتر نمونه‌ها در دماهای مختلف تحت اتمسفر کنترل شده انجام شد. بررسی‌های دانسیته سنجی نشان داد که با افزایش دما تا ۱۲۵۰°C دانسیته نمونه‌ها افزایش



می‌یابد. با افزایش بیشتر دما چگالی ثابت و حتی کم می‌شود. علت این پدیده خروج سرب و رشد اندازه دانه‌ها می‌باشد. افزایش زینترپذیری نمونه‌ها نسبت به روش سنتی را می‌توان در کاهش اندازه دانه‌ها و تاثیر انرژی سطحی و وجود عیب جای خالی خروج سرب که مکانیزیم نفوذ، نیروی محرکه و نیز سرعت آن را تحت تاثیر قرار می‌دهد دانست. تاثیر اندازه ذرات در سرعت چگالش در مراحل آغازین زینتر بیشتر بوده ولی مراحل نهایی زینتر با به تله افتادن میکرو حفره‌ها بین ذرات و جای خالی خروج سرب بسیار کند است. محققین فراوانی در مکانیسم‌های زینتر برای مواد نانوساختار متفاوت از مکانیسم‌های زینتر همان مواد در حالت معمول می‌دانند و عده‌ای دیگر به ارائه تعاریف جدید در این زمینه پرداخته‌اند. در این سیستم می‌توان افزایش زینترپذیری را ناشی از تغییر نفوذ از حجمی به مرزدانه‌ای فرض کرد، این فرض با تغییر نسبت مرز به حجم دانه‌ها در مواد ریزدانه دور از انتظار نیست.

شکل ۶ تصویر SEM نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف می‌باشد که روند کاهش حجم تخلخل‌ها و نوع آن‌ها از بین ذره‌ای بزرگ به میان ذره‌ای ریز و در ادامه رشد ذرات و تخلخل‌ها را نشان می‌دهد. دمای زینتر حدود 1250°C ساختار ریز و هموژنی را نتیجه می‌دهد که متوسط اندازه دانه‌های آن ۱-۴ میکرومتر می‌باشد. مقایسه نتایج ریزساختار و دانسیته نمونه‌های سل ژل با نمونه‌های به دست آمده از روش سنتی نشان داد (جدول ۱) که در مورد نمونه‌های با شرایط برابر، در دماهای کم اندازه و نوع تخلخل‌ها بسیار بزرگتر بوده و عملاً دمای چگالش مناسب برای آن‌ها ۱۰۰-۲۰۰ درجه بیشتر است و در دماهای بیشتر که چگالی هر دو نمونه به مقدار ثابتی می‌رسد. اندازه دانه‌های نمونه سل ژل بیشتر می‌شود، علت آن در رشد افراطی اندازه ذرات در اثر انرژی سطحی بالا و دمای پایین چگالش و معرفی عیوب جای خالی بیشتر به سیستم برای نفوذ می‌باشد. تنظیم این دو عامل اندازه دانه‌ها و چگالی در فاکتورهای پیروالکتریکی نقش مهمی دارند.



شکل ۶- تصویر SEM نمونه‌های زینتر شده در دماهای الف ۱۱۵۰، ب ۱۲۵۰ و ج 1350°C

جدول ۱- دانسیته نمونه‌های کلسینه شده و زینتر شده در دماهای مختلف

دانسیته g/cm ³ sintered at 1200C	دانسیته g/cm ³ sintered at 1150C	دانسیته g/cm ³ sintered at 1100C	Powder type, calcinations temperature
6.56	7.47	6.05	Sol,450
7.77	7.76	6.8	Sol,500
7.39	7.41	6.43	Sol,550
7.24	6.71	6.52	Sol,600
6.53	6.35	5.34	Con,850

ثابت دی الکتریکی نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف تحت میدان‌های ۱، ۱۰ و ۱۰۰ کیلوهرتز در دمای اتاق و کوری در جدول ۲ خلاصه شده است. همچنانکه مشاهده می‌شود. این ضریب در دمای اتاق و کوری با افزایش فرکانس میدان افزایش یافته است، که این امر در نتیجه اینرسی دومین‌ها در تعقیب میدان می‌باشد و انتظار بر این است که مقدار اتلاف هم زیاد شود. در مقایسه با نمونه‌های متعارف مقادیر ضریب بخصوص برای دمای کوری افزایش چشمگیری داشته است. با افزایش دما تا ۱۳۰۰°C و افزایش دانسیته ثابت دی الکتریکی نیز افزایش یافته است. در ادامه با کاهش دانسیته و افزایش اندازه دانه این ثابت نیز کمی کاهش یافته است. مقایسه این نمونه‌ها با نمونه‌های سنتی با اندازه دانه متفاوت و دانسیته برابر نشان می‌دهد که در این محدوده اندازه دانه تاثیری بر حرکت دومین‌ها نداشته و برخلاف نظر راندال و کیم [۱۲] کاهش اندازه دانه با هموزنیتته بهتر به افزایش ثابت دی الکتریکی کمک می‌کند. همچنین اندازه دانه و دمای زینتر تاثیر محسوسی بر دمای کوری نداشته و می‌توان از تغییرات آن چشم پوشی کرد. مقادیر Kp نمونه‌ها نیز نشان می‌دهد که افزایش دمای زینتر منجر به افزایش ضریب کوپلینگ نمونه‌ها می‌شود. همچنین ترکیب هموزن در مرز مورفوتروپیک و ساختار ریز و یکدست باعث شده است که این مقدار در مقایسه با نمونه سنتی افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. در مورد ثابت بار پیزوالکتریک هم افزایش فاز پروسکایت، کاهش درصد تخلخل و اندازه دانه منجر به افزایش این ضریب شده است. نتایج اندازه‌گیری ثوابت پیزوالکتریکی در جدول ۲ خلاصه شده است.

جدول ۲- خواص دی الکتریکی و پیزوالکتریکی نمونه‌های مختلف

K _p	d ₃₃ (PC/N)	ε (100KHz) RT-CT*10 ²		ε (10KHz) RT-CT*10 ²		ε (1KHz) RT-CT*10 ²		Sintered sample
۰/۲۳	۱۵۸	۴۶۹	۳۳۳	۵۱۵	۳۵۴	۵۰۳	۳۷۷	Con-1200
۰/۴۲	۲۴۲	۸۶۵	۶۰۲	۸۸۲	۶۳۹	۸۹۵	۶۷۵	Sol-1200
۰/۶۶	۳۳۷	۹۹۴	۷۵۱	۱۰۱۷	۷۹۹	۱۰۲۷	۸۰۴	Sol-1250
۰/۶۷	۲۸۹	۹۹۰	۷۴۴	۱۰۲۰	۷۶۵	۱۰۲۶	۸۱۴	Sol-1300

۴- نتیجه گیری

نانو کریستال‌های PZT با استفاده از فرایند سل ژل تحت کلسیناسیون ۵۰۰°C به دست آمد. این پودرها با زینترینگ دو ساعته در دمای ۱۲۵۰°C به چگالی ۹۸٪ دانسیته تئوریک رسیدند. ریزساختار ریز و هموزن نهایی تاثیر مطلوبی در افزایش ثابت دی الکتریکی بخصوص در دمای کوری دارد. خواص پیزوالکتریکی

نمونه‌های زینتر شده در دمای 1250°C نیز در حالت بهینه‌ای قرار داشته و کنترل عواملی همچون اندازه دانه، دانسیته بالا، استوکیومتری ترکیب، عدم اتلاف سرب، مورفولوژی تخلخل‌ها در این روش به بهبود خواص نهایی منجر شده است.

مراجع

1. Moulson A. J., Herbert J. M., *Electroceramics*, Second Ed., Wiley Press, 2003.
2. Jaffe B., Cook W. R., *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, Ohio, 1971.
3. L. S. Ee, J. Wang, S. C. Ng, and L. M. Gan, *Materials Research Bulletin*, Vol. 33, No. 7, pp. 1045–1055, 1998.
4. Hammer Marianne, Hoffmann M., Sintering model for mixed oxide derived lead zirconate titanate ceramics, *Journal of the American Ceramic Soc.* Vol.81 (Dec. 1998), Iss. 12; pp. 3277-3285.
5. Pramanik P., Das R. N., Structure property relations of chemically synthesized nanocrystalline PZT powders, *Materials Science and Engineering A304–306* (2001), 775–779.
6. Wu Aiyong, Vilarinho Paula M., Salvado Isabel M. Miranda, Baptista J. L., Sol-gel preparation of lead zirconate titanate powders and ceramics: effects of Alkoxide stabilizers and lead precursors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(2000), 6, 1379-1385.
7. Deng Yuan, Cheng Yue, Nan Ce-Wen, Zhao Shu-Jing, Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders, *Materials Letters*(2003), 1675- 1678.
8. Brankovic Z., Brankovic G., Jovalekic C., Maniette Y., Cilense M., Varela J. A., Mechanochemical synthesis of PZT powders, *Materials Science and Engineering*, A345 (2003) 243- 248.
9. Lee S. E., Xue J. M., Wan D. M., Wang J., *Acta mater.* Vol. 47(1999), No. 9, pp. 2633-2639.
10. Budd, S. K. Dey, D. A. Payne, *Br. Ceram. Proc.* 36 (1985) 71.
11. Guarghua Yi, Zheng Wu, Sayer Michael, Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films by sol gel processing, *J. App. Phys.* 64 (1988), 2717-2724.
12. Yang Wein-Duo, PZT/PLZT ceramics prepared by hydrolysis and condensation of acetate precursors, *Ceramic International*, 27 (2001) 373-384.
13. Huang C. L., Chen B. H., Wu L., Application feasibility of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics fabricated from sol-gel derived powders using titanium and zirconium alkoxides, *Materials Research Bulletin*, 39(2004), 523- 532.
14. Suryanarayana c., Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Sci. USA*, 46(2001) 1-184.



بررسی و تعیین شرایط بهینه ریخته‌گری دوغابی پودر هیدروکسی آپاتیت با استفاده از روانساز تاپرون

تورج نویزی، اسماعیل صلاحی، اصغر کاظم‌زاده، مهران غفاری، ایمان مباشرپور

پژوهشگاه مواد و انرژی

Kesalahi@yahoo.com

چکیده: در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای تهیه بدنه‌های بیو سرامیکی با قابلیت ضریب اطمینان بالا شده است. هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک ماده زیستی به طور گسترده به عنوان جایگزین استخوان و بافت‌های سخت بدن انسان استفاده شده است. ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت از روش‌های مناسب ساخت قطعات با اشکال پیچیده با قابلیت ضریب اطمینان بالا می‌باشد. در این کار پژوهشی، با استفاده از پودر هیدروکسی آپاتیت با دانه‌بندی و ویژگی‌های مشخص، خواص جریانی هیدروکسی آپاتیت در اثر افزودن پراکنده‌ساز تاپرون با درصد‌های وزنی گوناگون توسط ویسکومتر ریزشی و رئومتر بررسی شد. ویژگی مورد توجه در این مرحله، رفتار بارهای سطحی در سوسپانسیون کلوییدی تشکیل شده می‌باشد که با اندازه‌گیری پتانسیل زتا در pH‌های مختلف، درصد بهینه پراکنده ساز و pH بهینه تعیین گردید. با توجه به نتایج به دست آمده ساخت دوغاب هیدروکسی آپاتیتی با غلظت ۵۰ درصد وزنی ماده جامد با ۲/۲۵ درصد وزنی تاپرون به عنوان پراکنده ساز در محدوده pH بازی برای ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت در قالب گچی پیشنهاد می‌شود.

کلمات کلیدی: ریخته‌گری دوغابی، هیدروکسی آپاتیت، پراکنده ساز، رئولوژی و گرانبوی.

۱- مروری بر منابع مطالعاتی

فاز بلورین استخوان طبیعی هیدروکسی آپاتیت (HAP) می‌باشد. در دهه‌های اخیر، استفاده از بیوسرامیک‌های هیدروکسی آپاتیتی در پزشکی و دندان پزشکی بسیار متداول شده و به طور گسترده به عنوان جانشین در پیوندهای استخوانی به کار می‌روند. هیدروکسی آپاتیت، به دلیل شیمی سطح خاص خود، استعداد جذب فیزیکی و شیمیایی داشته و به همین دلیل قابلیت استفاده از هیدروکسی آپاتیت به عنوان کاتالیست نیز وجود دارد. این سرامیک‌ها به صورت متراکم یا متخلخل و به شکل‌های گرانوله یا بلوکی موجود می‌باشند [۱-۳]. تکنیک‌های مختلفی برای ساخت بدنه‌های سرامیکی هیدروکسی آپاتیت استفاده می‌شود. ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت یکی از روش‌های مناسب برای ساخت بدنه‌های بیو سرامیکی با شکل‌های پیچیده می‌باشد. کنترل دوغاب ریختگی در این فرایند بسیار اهمیت دارد [۴]. به کمک بررسی رئولوژی دوغاب‌ها (رفتار ذرات جامد در محیط مایع، پایداری و...) می‌توان به شرایط بهینه کنترل دوغاب و در نتیجه محصول نهایی دست یافت [۵]. در ساخت دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیتی، آگلومره شدن ذرات پودر، به شدت به چشم می‌خورد که باعث غیر یکنواختی در ریزساختار مواد سینتر شده می‌شود و این امر سبب کاهش بیش از پیش خواص مکانیکی خواهد شد. در مراحل ساخت این دوغاب‌ها، سعی بر این است که حتی الامکان با استفاده از نیروهای دافعه الکترواستاتیکی، استریک یا الکترواستریک بین ذرات از آگلومره شدن آن‌ها اجتناب شود. پراکنده‌سازهای پلیمری برای جلوگیری از آگلومره شدن پودرهای سرامیکی از طریق ساز کار پایدارسازی الکترواستاتیکی موثر می‌باشند. پلی الکترولیت‌های آنیونی نیز از پراکنده‌سازهای موثر در رسیدن به توزیع یکنواخت پودر هیدروکسی آپاتیت است [۶-۸]. بهینه سازی نوع و مقدار پراکنده ساز، درصد ماده جامد، تعیین pH مناسب به همراه خواص رئولوژی دوغاب از پارامترهای مورد مطالعه می‌باشد. در این پژوهش با استفاده

از پراکنده ساز مناسب، پراکندگی ذرات هیدروکسی آپاتیت در آب و همچنین رفتار بارهای سطحی سوسپانسیون تشکیل شده، مورد بررسی قرار گرفته و در حقیقت هدف از انجام این تحقیق بررسی و مطالعه خواص ریخته‌گری دوغابی پودر هیدروکسی آپاتیت برای تهیه قطعاتی با حداقل خواص مورد نیاز و شکل‌های پیچیده می‌باشد.

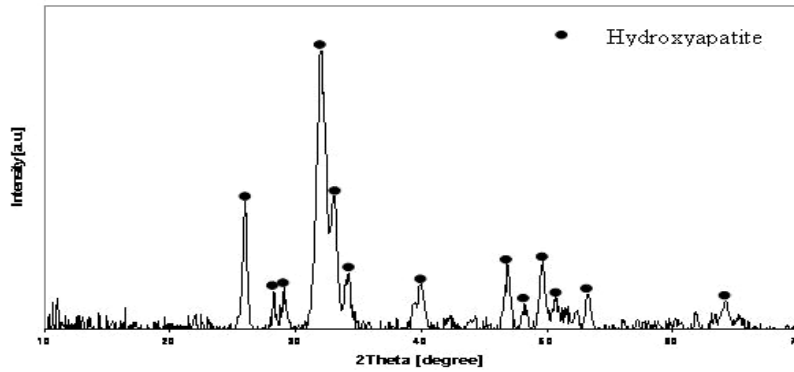
۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت عبارتند از:

- پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده از شرکت (MERCK(Art No.2196).
 - تایرون به عنوان عامل پراکنده ساز برای پایدار کردن دوغاب هیدروکسی آپاتیت، به کار رفت. تایرون دارای فرمول شیمیایی $(C_6H_4Na_2O_8S_2)$ بوده، توسط شرکت BDH تولید شده است.
- اولین گام جهت انجام این پژوهش، بررسی ساختار فازی و توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت تهیه شده بود. بدین منظور به ترتیب از روش‌های پراش پرتو ایکس و اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات با استفاده از لیزر استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس با دستگاه پراش پرتو ایکس Siemens تحت ولتاژ ۳۰Kv و جریان ۲۵mA صورت گرفت. در تمام آزمایش از پرتو ایکس با طول موج $1/5405 \text{ \AA}$ استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام $0/02$ درجه و محدوده روبش $60-10$ درجه انتخاب شد. فازهای موجود با مقایسه زاویه پراش پیک‌های XRD و میزان شدت مربوط با مقادیر ارائه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند. جهت بررسی توزیع اندازه ذرات، مقداری از پودر خریداری شده، به صورت سوسپانسیون تهیه شده در محفظه دستگاه Frisch Partical Sizer ریخته شده و توزیع اندازه ذرات پودر اولیه به صورت منحنی رسم شد. جهت بررسی رفتار رئولوژی دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت، دوغاب‌هایی مختلف از هیدروکسی آپاتیت و مقادیر متفاوت تایرون تهیه شد. میزان تایرون در محدوده $1/75$ تا $2/75$ درصد وزنی بود. پس از حل کردن تایرون در آب مقطر، هیدروکسی آپاتیت به آن اضافه شده و به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از یک همزن سریع عمل اختلاط صورت گرفت. در این مرحله درصد بهینه تایرون جهت روانسازی تعیین گردید. در نهایت پتانسیل زتای دوغاب هیدروکسی آپاتیت بدون تایرون و نیز دوغاب با مقدار بهینه تایرون در pH های مختلف اندازه‌گیری شد. در ادامه، دوغاب‌هایی متفاوت با درصد وزنی از جامد و مقادیر مختلف تایرون ($1/57-2/75$ درصد وزنی جامد) در ۹، ۱۰، ۱۱، pH تهیه شد. ۲۰ میلی لیتر از دوغاب هیدروکسی آپاتیت تهیه شده درون محفظه رئومتر ریخته شد. در هر مورد، ارتباط سرعت برش به گرانشی با استفاده از دستگاه ویسکومتر Brookfield LV DV II Pro و با کمک نرم‌افزار Rheocalc 32، و در سرعت‌های برش از $0/11/Sec$ تا $561/Sec$ و در دمای $25 \pm 2^\circ C$ ترسیم شد. نرم افزار مزبور به گونه‌ای برنامه ریزی شد که هر پنج ثانیه یکبار سرعت RPM دستگاه به طور صعودی افزایش یابد و داده‌های مربوط به گرانشی و سرعت برش هر پنج ثانیه، پس از ثابت شدن این عدد به طور خودکار ثبت شود.

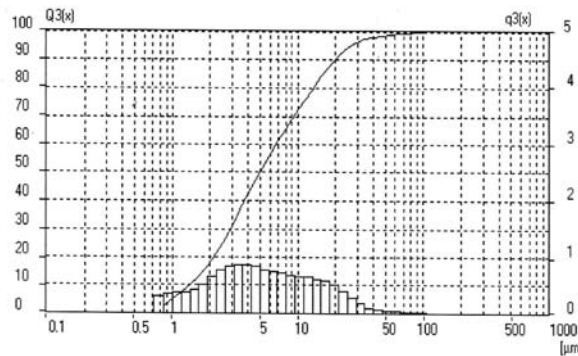
۳- نتایج و بحث

الگوی پراش پرتو ایکس پودر تهیه شده در دمای محیط در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی پراش این پودر قبل از هرگونه عملیات حرارت دهی و سینتر کردن بوده که مشابه با الگوی پراش پرتو X هیدروکسی آپاتیت استوکیومتری است، اما پهن و ناواضح بودن نسبی پیک‌ها، نشانه آشکاری از میزان بلورینگی کمتر این ترکیب است. توزیع اندازه ذرات هیدروکسی آپاتیت تهیه شده نیز در شکل ۲ نشان داده شده است که بر اساس آن اندازه ذرات در محدوده $d_{100} \leq 105.520 \mu m$ و $d_{10} \leq 1.374 \mu m$ بوده و متوسط اندازه ذرات بر اساس نمودار در حدود $d_{50} \leq 4.979 \mu m$ می‌باشد.



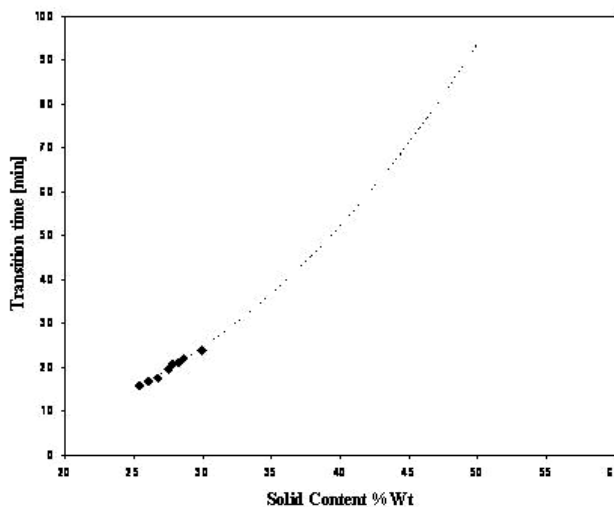
شکل ۱- الگوی پراش پرتو X پودر هیدروکسی آپاتیت در دمای محیط

برای تعیین درصد بهینه ماده جامد، از آزمایش پیش روانسازی استفاده شد. بدین منظور، دوغابی با ۲۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت تهیه و زمان عبور آن از ویسکومتر ریزشی اندازه‌گیری شد. در ادامه، با افزودن میزان جامد، درصد وزنی افزایش یافته و به تناوب زمان عبور دوغاب جدید از ویسکومتر ریزشی اندازه‌گیری می‌شد. پس از تعیین ۸ نقطه، نموداری بر حسب زمان عبور از ویسکومتر ریزشی بر حسب درصد ماده جامد، رسم و بر طبق استاندارد، درصد ماده جامد حدود ۵۰ درصد وزنی معادل با زمان عبور ۹۰ ثانیه به عنوان درصد بهینه ماده جامد تعیین شد.



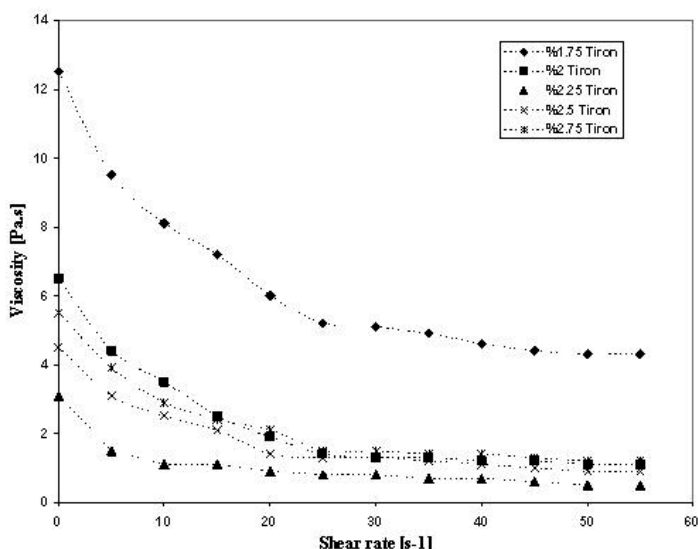
شکل ۲- منحنی توزیع اندازه ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت

در شکل ۳ نمودار تعیین درصد بهینه ماده جامد دیده می‌شود. به منظور تعیین درصد بهینه پراکنده ساز، افزایش تدریجی تایرون بر حسب هیدروکسی آپاتیت در نظر قرار گرفت. دوغاب شامل ۵۰ درصد وزنی

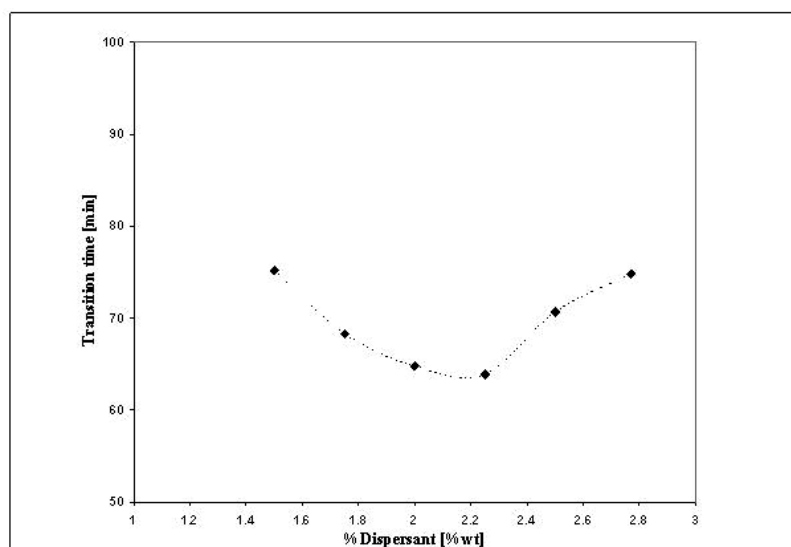


هیدروکسی آپاتیت بود. بر اساس منحنی‌های گرانی بر حسب سرعت برشی و زمان عبور در ویسکومتر ریزشی که در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است، میزان بهینه تایرون برای دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت ۲/۲۵ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت می‌باشد. با مقایسه شکل‌های ۴ و ۵ مشاهده می‌شود که میزان تایرون بهینه به دست آمده از هر دو آزمایش ویسکومتر ریزشی و رئومتر تطابق خوبی با یکدیگر دارند.

شکل ۳- نمودار تعیین درصد بهینه ماده جامد برای ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت



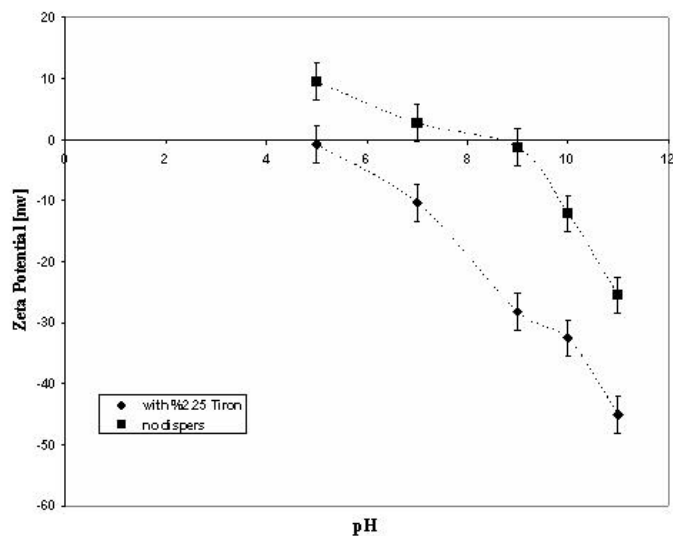
شکل ۴- تاثیر میزان پراکنده ساز بر رفتار رئولوژی دوغاب ۵۰ درصد وزنی هیدروکسی آپاتیت



شکل ۵- نمودار زمان عبور از ویسکومتر ریزشی برحسب درصد پراکنده ساز ۵۰ درصد وزنی دوغاب هیدروکسی آپاتیت

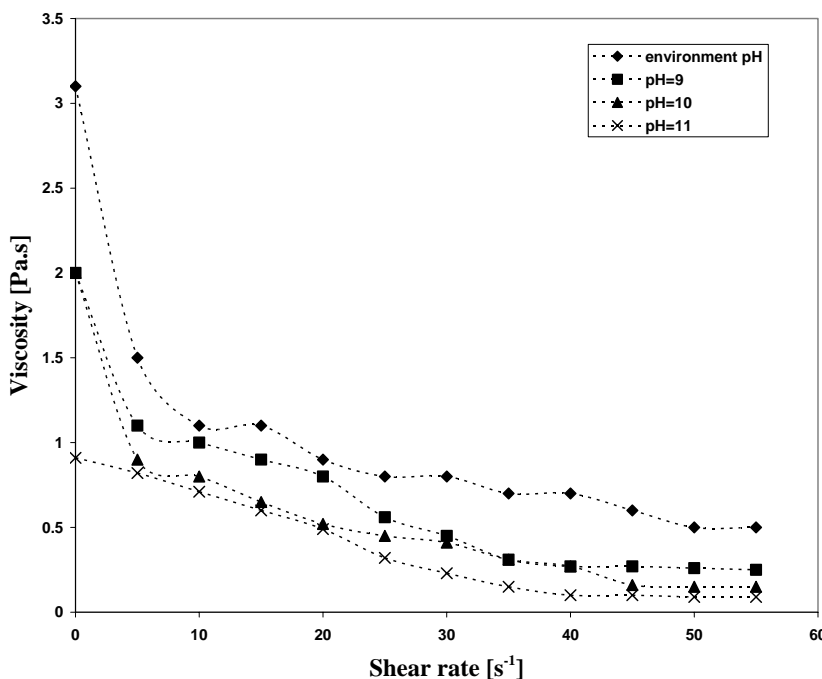
با افزایش میزان تایرون تا درصد بهینه، گرانروی دوغاب کاهش یافته و با افزایش بیشتر آن گرانروی به تدریج افزایش می‌یابد. در دوغاب با میزان تایرون کمتر از بهینه، میزان پراکنده ساز برای پوشش‌دهی سطح ذرات کافی نبوده و جاذبه بین ذرات موجب تشکیل آگلومره درون دوغاب می‌شود. در این حالت، مقداری از آب سیستم درون آگلومرها حبس شده و گرانروی بالا می‌رود. چنانچه از میزان پراکنده‌ساز بیشتر از مقدار بهینه استفاده شود، تایرون اضافی به عنوان الکترولیت عمل کرده و ضخامت لایه دوگانه الکتریکی کاهش می‌یابد. در این صورت نیز نیروی جاذبه بین ذره‌ای موجب تشکیل ساختارهایی در درون دوغاب شده و گرانروی افزایش می‌یابد. در شکل ۴ گرانروی دوغاب بر حسب سرعت برشی در غلظت‌های مختلف تایرون بررسی شده است. این شکل نشان می‌دهد که در غلظت‌های کمتر از ۲ درصد وزنی تایرون، سوسپانسیون رفتار تیکسوتروپی دارد. این موضوع می‌تواند با حالت فلوکوله شدن دوغاب مرتبط شود که ممکن است ناشی از عدم چسبندگی کافی ماده پراکنده‌ساز باشد. هنگامی که میزان پراکنده‌ساز به بیش از ۲ درصد وزنی افزایش پیدا می‌کند، پایداری دوغاب بهبود یافته و رفتار دوغاب از حالت تیکسوتروپی به شبه نیوتنی میل می‌کند و این امر می‌تواند دلیلی بر دستیابی به دوغاب پایدار باشد. شکل ۵ نمودار زمان عبور دوغاب

هیدروکسی آپاتیتی از ویسکومتر ریزشی بر حسب درصد پراکنده ساز را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار تایرون تا درصد بهینه، گرانروی دوغاب کاهش یافته و با افزایش بیشتر آن گرانروی به تدریج افزایش می‌یابد. در شکل ۶ تغییرات پتانسیل زتا بر حسب pH برای دو نوع دوغاب بدون پراکنده ساز و دوغاب با درصد بهینه پراکنده ساز نشان داده شده است. در نقطه IEP¹ (pH=۹) میزان بار بر روی سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت صفر است. در این نقطه هیچ دافعه‌ای بین ذرات وجود نداشته و جاذبه وان در والس موجب چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود. با دور شدن از IEP، پتانسیل زتا افزایش یافته و در نتیجه سد انرژی لازم جهت فلوکوله شدن، بیشتر می‌شود. pH محیط پراکنده‌گی تاثیر زیادی بر روی پایداری دوغاب دارد. زیرا یون‌های هیدروژن و هیدروکسی قابلیت جذب بالایی بر روی سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت داشته و شعاع کوچک آن‌ها، شرایط نزدیک شدن و در نتیجه اتصال آن‌ها به سطح را فراهم می‌سازد. با توجه به شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که تایرون باعث انتقال IEP از pH حدود ۹ به ۵ می‌شود. این بدان معناست که در pH=۵ بار مثبت سطح هیدروکسی آپاتیت با بار منفی تایرون خنثی می‌شود. تایرون، یک پراکنده ساز آنیونی است که با ایجاد بار منفی بر سطح ذرات هیدروکسی آپاتیت مانع از آگلومره شدن آن‌ها می‌شود. مقدار گروه‌های فعال سطحی باز شده پراکنده ساز تابعی از pH محیط، شرایط ماده و حلال است. به محض اینکه گروه‌های سطحی تایرون از هم جدا شود، بار سطحی آن از حالت خنثی به منفی تغییر می‌یابد. ذرات باردار منفی تایرون، بر روی سطوح ذرات هیدروکسی آپاتیت، جذب شده و مقدار بار سطحی آن را تغییر می‌دهد. همچنین در محدوده pH ۹ تا ۱۱ دوغاب از پایداری بالایی برخوردار می‌باشد که این پایداری به علت ایجاد بار سطحی بالا بر روی ذرات هیدروکسی آپاتیت و پایداری از طریق سازکار الکترواستاتیک می‌باشد. در محدوده pH اسیدی مولکول‌های تایرون، به خوبی در سطح دوغاب توزیع نشده‌اند و بار سطحی ذرات بالا نمی‌باشد. ضمن این که در pHهای کمتر از ۵، به دلیل انحلال هیدروکسی آپاتیت در سوسپانسیون، دوغاب ناپایدار است. مقدار جذب پراکنده ساز در پودرهای سرامیکی تابعی از pH است. به عبارت دیگر مقدار گروه‌های از هم باز شده ماده پراکنده ساز تابعی از pH است. به همین دلیل رفتار رئولوژی دوغاب با درصد بهینه تایرون در محیط‌های، بازی و خنثی بررسی شد تا pH مناسب تعیین شود. در شکل ۷ تاثیر pHهای مختلف محیط بازی بر گرانروی دوغاب دارای درصد بهینه تایرون نشان داده شده است. به طور کلی در حضور تایرون، با افزایش pH پایداری دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت افزایش می‌یابد.



شکل ۶- نمودار پتانسیل زتا بر حسب pH برای دو دوغاب بدون پراکنده‌ساز و دارای درصد بهینه ماده پراکنده‌ساز

¹ Isoelectric Point



شکل ۷- اثر pH بر خواص رئولوژی دوغاب هیدروکسی آپاتیت با درصد بهینه پراکنده‌ساز تایرون

۴- نتیجه گیری

در ریخته‌گری دوغابی هیدروکسی آپاتیت، میزان ماده جامد در دوغاب از اهمیت بالایی برخوردار است، افزودن ماده جامد در دوغاب، بیش از مقدار بهینه باعث تیکسوتروپی شدید در دوغاب می‌شود، به همین جهت با توجه به نتایج بیشینه درصد جامد برای دوغاب هیدروکسی آپاتیت با اندازه ذرات در محدوده $d_{10} \leq 1.374 \mu\text{m}$ و $d_{50} \leq 4.979 \mu\text{m}$ حدود ۵۰ درصد وزنی جامد است. از سوی دیگر تایرون به عنوان پراکنده‌ساز در محدوده pH بازی برای پایدار کردن دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیتی با ۲۵ درصد حجمی جامد استفاده شد و مشخص شد با افزودن ۲/۲۵ درصد وزنی تایرون به دوغاب هیدروکسی آپاتیت در اطراف pH=۱۱ می‌توان دوغاب پایداری تهیه کرد. همچنین مشاهده گردید که پایداری دوغاب‌های هیدروکسی آپاتیت در حضور تایرون با افزایش pH افزایش می‌یابد. این پایداری از طریق سازوکار الکترواستاتیکی صورت می‌گیرد و افزودن تایرون در حالت بهینه باعث انتقال نقطه IEP از pH ۹ به ۵ می‌گردد.

مراجع

1. M. Yaszemski, "Biomaterials in Orthopedics", Mayo Clinic Rochester Minnesota, U.S.A., 2004.
2. "ساخت قطعات هیدروکسی آپاتیت به روش ریخته‌گری دوغابی"، تورج نویزی، پروژه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی (۱۳۸۷).
3. "بررسی اثر عامل PH بر تهیه پودر بیوسرامیک کلسیم فسفاتی" اسماعیل صلاحی، پروژه کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی (۱۳۷۵).
4. U.S. Patent. No.3, 175, 919.
5. Annual Book, More solution to sticky problem, Brookfield Engineering Labs, Inc. (2005).
6. C. R. Masson, S. G. Whiteway, and C. A. Collings, "Slip Casting Calcium Fluoride and Lime- Stabilized Zirconia", American Ceramic Society. Bull., Vol. 42, No. 12, pp. 745-47, (1963).
7. J. A. Lewis, "Colloidal processing of ceramic", American Ceramic Society, publisher, 2004.
8. S. Voyutsky, "Colloid Chemistry", Mir Publishers, 1978.

