

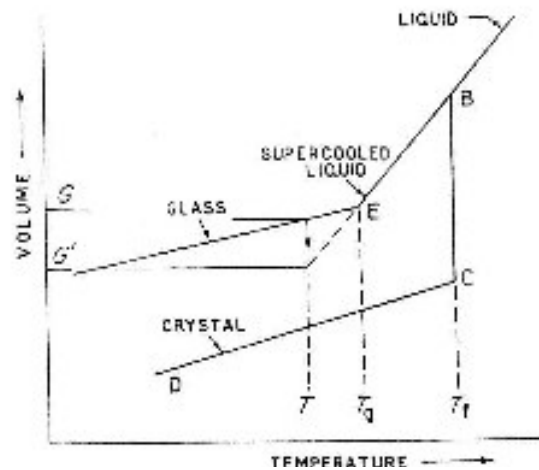
شیشه سرامیک ها - گذشته، حال و آینده

واهاک کاسپاری مارقوسیان

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۱- مقدمه

اگر بخواهیم تعریفی ساده و در عین حال گویا از شیشه سرامیک ها ارائه دهیم، باید بگوییم که شیشه سرامیک محصول تبلور کنترل شده و هدفمند یک شیشه است. هدفمندی و کنترل در تبلور به مفهوم استفاده از جوانه‌زاهای مناسب در مقادیر لازم و نیز بکارگیری برنامه عملیات حرارتی خاصی می باشد. پس منطقی است که شروع بحث ما با مروری بر اصول و مفاهیم علم شیشه باشد.



شکل ۱- ارتباط بین حالات مایع، بلور و شیشه

در شکل شماره ۱ منحنی حجم ویژه بر حسب دما را برای یک مذاب ملاحظه می کنیم. فرض کنیم این ترکیب تک جزئی بوده و ذوب مرحله ای ندارد. مذاب از نقطه A سرد می شود و الفبای ترمودینامیک به ما می آموزد که مذاب به صورت طبیعی مسیر ABCD را برمی گزیند و با طی این مسیر در زیر دمای T_f که دمای انجماد است، به یک جامد بلوری مبدل می شود. اما واقعیت این است که لزوماً همه مواد این مسیر را طی نمی کنند و بعضاً با طی مسیر ABE پیش می روند. مایع بدون این که انجماد حاصل کند تا نقطه E پیش می رود و مرتباً از سیالیت آن کاسته می شود. همان طور که ملاحظه می کنید در حد فاصل B تا E اصطلاحاً به مذاب Super cooled liquid اطلاق می شود. در نقطه E تغییر شیب محسوس در منحنی حاصل می شود و عملاً از این نقطه به بعد مایع صلب شده است و این در حالی است که انجماد به مفهوم علمی خودش رخ نداده است. این است که شیشه را جامد مجازی می نامند. البته به هر حال آن چه پس از نقطه E داریم جامد محسوب می شود زیرا می دانیم جامد یک تعریف علمی دارد و آن رسیدن به حالتی است که شکل و حجم ماده ثابت بماند. این حالت در بالای ویسکوزیته (گرانروی) ۱۰^{۱۳} پواز در شیشه حاصل می شود که همان دمای T_g یا انتقال به حالت شیشه ای است.

حال پس از بررسی مختصر مسیر شیشه به بحث اصلی یعنی شیشه سرامیک ها می پردازیم. باید گفت که تبلور به صورت یک آرزو در نهاد هر شیشه قرار دارد. در توضیحاتی که گذشت ملاحظه کردیم که ما مسیر ایده آل ترمودینامیکی را از مذابی که تمایل به تبلور و انجماد داشته است گرفتیم و به اجبار آن را به مسیر شیشه شدن هدایت کردیم. اما به تعبیر ساده باید گفت که یک شیشه برای حصول به آرمان خویش همیشه

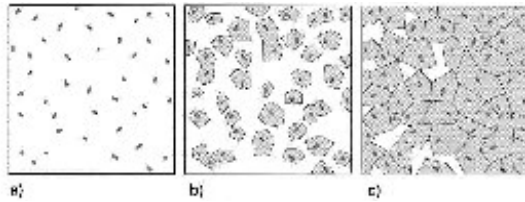


در انتظار فرصت است. این فرصت یک فرصت کنیتیکی است و اگر فراهم گردد هر شیشه ای کریستالیزه می شود. البته شاید در بعضی از سیستم های شیشه ای عمل تبلور به سختی انجام گیرد ولی به هر حال هر شیشه ای در صورت فراهم آمدن شرایط مناسب کریستالیزه خواهد شد. عموماً اگر در شیشه ای تبلور حاصل شود این یک نقص برای شیشه به حساب می آید اما علم بشر امروز این عیب را به حسن تبدیل کرده است و آن را به خدمت خود گرفته است. در این جا تذکر یک نکته لازم به نظر می رسد و آن این که در بسیاری موارد اصولاً سرد کردن یک مذاب به گونه ای که هیچ کریستالیزاسیونی در آن رخ ندهد ممکن نیست و محصول تا حدی کریستالیزه می شود.

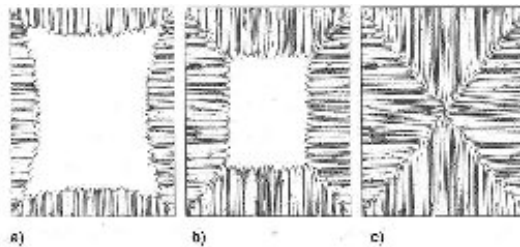
اما محصول مورد بحث ما این نیست بلکه در بحث شیشه سرامیک ها تبلور شیشه به صورت کنترل شده و آن طور که مدنظر ماست رخ می دهد و نه به هر صورتی که خود شیشه کریستالیزه شود. حد کریستالیزاسیون متغیر است ولی عموماً در شیشه سرامیک ها از ۵۰ تا ۱۰۰ درصد فاز بلوری وجود دارد. تا این جا متوجه شدیم که شیشه سرامیک ها محصولاتی هستند که در آن ها ابتدا ترکیب مورد نظر به شکل دلخواه به صورت قطعه شیشه ای ساخته می شود و سپس با عملیات حرارتی کنترل شده به محصول مطلوب می رسیم.

در این جا به بررسی پاره ای از نقاط قوت صنعت شیشه سرامیک می پردازیم: توانایی استفاده از روش های بسیار متنوع، سریع و اقتصادی شکل دهی شیشه ها نسبت به روش های بعضاً پیچیده تر، آهسته تر و غیر اقتصادی تر صنعت سرامیک. برای مثال می دانیم فرآیند ساخت تیغه های نازک، الیاف و... در صنعت شیشه بسیار اقتصادی تر و آسان تر نسبت به صنعت سرامیک انجام می گیرند.

- اتوماسیون بالا
- امکان بازیافت بیشتر در خط تولید شیشه نسبت به خط تولید سرامیک ها
- قابلیت کنترل بسیار دقیق نوع و مرفولوژی فازهای رسوب کننده و ریز ساختار مربوطه در مرحله کریستالیزاسیون شیشه سرامیک ها.



شکل ۲

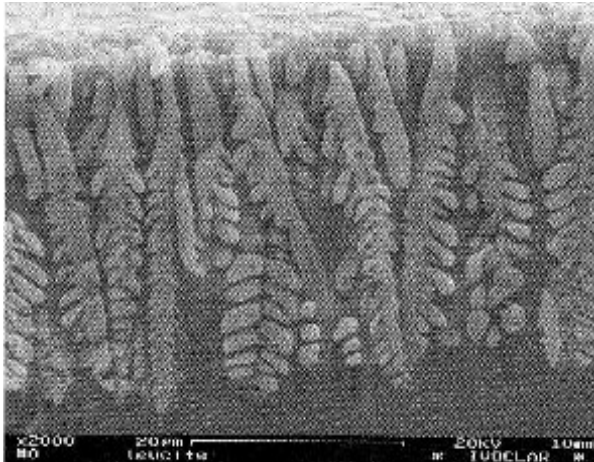


شکل ۳

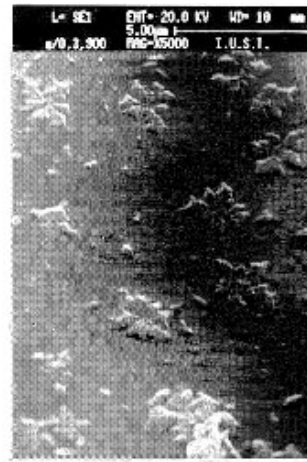
در شکل شماره ۲ شماتیکی از جوانه زنی در یک شیشه سرامیک را ملاحظه می کنید. توجه شود که برای یک تبلور موفق به جوانه های اولیه زیادی احتیاج داریم (مرحله a) و در مرحله b رشد انجام می شود و در مرحله c همزمان با به هم رسیدن دانه های رشد کرده توقف تبلور را داریم. همانطور که ملاحظه می شود مقداری فاز شیشه باقی مانده وجود دارد.

در تکمیل بحثی که پیرامون تبلور کنترل شده در شیشه سرامیک ها داشتیم به شکل شماره ۳ توجه می کنیم.

این شکل کریستالیزاسیون یک شیشه را بدون حضور جوانه‌زا و بدون عملیات حرارتی کنترل شده نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که به علت حضور مواضع مناسب تر جوانه زنی در سطح (که همواره وجود دارد)، کریستالیزاسیون از سطح شروع می‌شود که کریستال‌های درشت و جهت دار مشخصه این فرآیند هستند. در این فرآیند احتمال افت استحکام و دفرماسیون نمونه نیز وجود دارد. در زیر ساختارهای شکل ۴ و ۵ دو سیستم شیشه ای که در اولی جوانه زنی به همراه رشد مختصر و در دومی رشد کافی رخ داده است را ملاحظه می‌کنیم.



شکل ۵



شکل ۴

۲- تاریخچه شیشه سرامیک‌ها

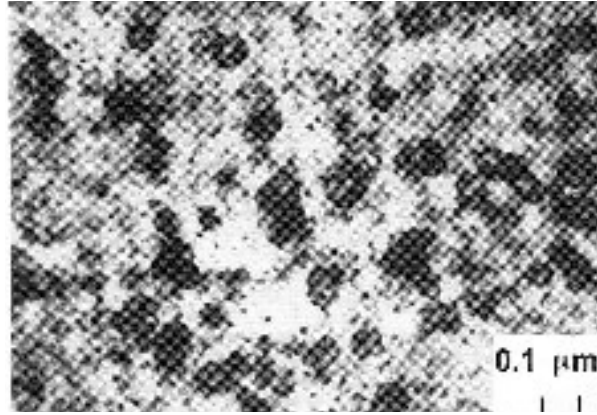
برای اولین بار در سال ۱۷۳۹ میلادی یک شیمیدان فرانسوی به نام Reamur به این فکر افتاد که بطری‌های شیشه ای را کریستالیزه کند (با قرار دادن آن‌ها در بستری از گچ و ماسه و حرارت دادن آنها). اما او تجربه موفق‌تری نداشت زیرا بطری‌ها دچار افت استحکام و دفرماسیون شدند. پس از Reamur نیز تا ۲۲۰ سال یعنی تا سال ۱۹۵۹ میلادی ظاهراً گزارش ثبت شده‌ای در جهت تکرار و اصلاح آزمایش به خطا رفته‌ای وجود ندارد. اما در این سال بود که در ایالات متحده آمریکا فردی به نام Stookey برای اولین بار در سیستم $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ شیشه سرامیک ساخت. این محصول چند سال بعد توسط کمپانی Corning به صورت ظروف شوک‌پذیر یعنی ظروفی که قابلیت تحمل شعله مستقیم را داشتند به بازار آمد. اما بر خلاف وقفه چند ساله در این مسیر در سال‌های اخیر سیر تحول شیشه سرامیک‌ها تحولات شگرفی را پشت سر گذاشته است که در ادامه مطالب به بخش‌هایی از آن پی خواهیم برد.

۳- مهمترین سیستم‌های شیشه سرامیکی

۳-۱- سیستم $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$

این سیستم که از بعد تاریخی هم در صدر قرار دارد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. عوامل جوانه‌زای مناسب برای این سیستم TiO_2 , ZrO_2 هستند.

نکته قابل توجه در بحث شیشه سرامیک‌ها این است که نوع و مقدار جوانه‌زا هم ریز ساختار و هم فاز کریستالیزه شده را کنترل می‌کند. بر این مبنا در این سیستم هر یک از سه فاز زیر می‌تواند کریستالیزه گردد: ۱- محلول جامد B- کوارتز ۲- Spodumene ۳- Eucryptite از جمله خواص این فازها به ضریب انبساط حرارتی بعضاً صفر و بعضاً منفی و نیز قابلیت کریستالیزه شدن به صورت بسیار ظریف و ریز می‌توان اشاره کرد. در شکل ۶ یک ریز ساختار مربوط به این سیستم ملاحظه می‌شود.



شکل ۶

خواصی که مشخصه های فازهای کریستالین مذکور به نمونه ها می بخشد، ضریب انبساط حرارتی بسیار پایین و در نتیجه شوک پذیری بسیار خوب و نیز امکان ساخت محصولات شفاف می باشند. شفافیت خاصه ای است که در سال های اخیر و در بحث شیشه سرامیک های اپتیکی و الکترواپتیکی بسیار مطرح می باشد. در جداول شماره ۱ و ۲ برخی خواص مربوط به این سیستم درج شده است.

جدول ۱

نوع ماده	۱	۲	۳	۴	۵
SiO ₂	50.0	45.0	40.0	35.0	30.0
Al ₂ O ₃	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
TiO ₂	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
ZnO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-
CaO	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
ZnO	-	-	-	-	-
مجموعه مواد	50.0 (100%)	50.0 (100%)	50.0 (100%)	50.0 (100%)	50.0 (100%)
ρ (g/cm ³)	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65
نوع ماده	شیشه	شیشه	شیشه	شیشه	شیشه
نوع ماده	سرامیک	سرامیک	سرامیک	سرامیک	سرامیک

جدول ۲

نوع ماده	۱	۲	۳	۴	۵
SiO ₂	50.0	45.0	40.0	35.0	30.0
Al ₂ O ₃	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0
TiO ₂	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
ZnO	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-
CaO	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
ZnO	-	-	-	-	-
مجموعه مواد	50.0 (100%)	50.0 (100%)	50.0 (100%)	50.0 (100%)	50.0 (100%)
ρ (g/cm ³)	2.65	2.65	2.65	2.65	2.65
نوع ماده	شیشه	شیشه	شیشه	شیشه	شیشه
نوع ماده	سرامیک	سرامیک	سرامیک	سرامیک	سرامیک

خواص مذکور شیشه سرامیک های فوق را برای کاربردهایی نظیر ظروف و صفحات شوک پذیر، radom ها،



آینه های تلسکوپ، لنزها و موارد دیگری مناسب گردانیده است. شکل شماره ۷ برخی از این کاربردها را نشان می دهد.



شکل ۷-۲



شکل ۷-۱

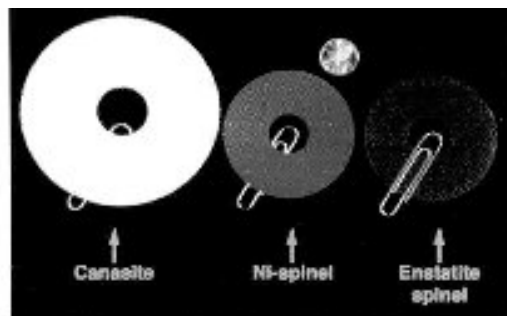
۳-۲-سیستم $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO (ZnO)}$

جوانه زاهای مؤثر در این سیستم نیز TiO_2 , ZrO_2 هستند فازهای بلورین مهمی که می توانند در این سیستم تبلور یابند محلول جامد B- کوارتز، کوردیریت، انستاتیت، گانیت، ویلمیت و اسپینل هستند. از جمله خواص مهمی که این فازها به محصول می بخشند استحکام مکانیکی و سختی بالا، دیرگدازی نسبی، ضریب انبساط حرارتی متوسط و پایین، عایق خوب الکتریسیته و هدایت حرارتی نسبتاً بالا را میتوان نام برد. در جدول ۳ برخی خواص و مشخصه های این سیستم درج گردیده است.

جدول ۳

خواص	۱	۲	۳	۴	۵
تراکم	۳۰۰۰	۳۰۰۰	۳۰۰۰	۳۰۰۰	۳۰۰۰
نقطه ذوب	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰
مدول	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
ضریب انبساط حرارتی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
ضریب هدایت حرارتی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
ضریب هدایت الکتریکی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
سختی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام کششی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام فشاری	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام خمشی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام ضربه ای	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام خستگی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام خوردگی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام سایش	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام تاب	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام حرارتی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام شیمیایی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام اکسیداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام سولفیداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام هیدروکسیداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام فلوریداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام نیتریداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام کلرایداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام برمیداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام یدیداسیون	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام اسیدهای معدنی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام اسیدهای آلی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام بازها	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام نمکها	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام گازها	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام مایعات	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام جامدات	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام پلاستیکها	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام چرمها	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام فلزات	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰
استحکام سایر مواد	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰

شیشه سرامیک های این سیستم در کاربردهایی چون زیر پایه های صنایع الکترونیک (Substrate)، radom ها و دیسک های حافظه های مغناطیسی مطرح هستند. در شکل ۸ تصاویری مربوط به برخی محصولات ساخته شده در این سیستم ارائه شده است.



شکل ۸

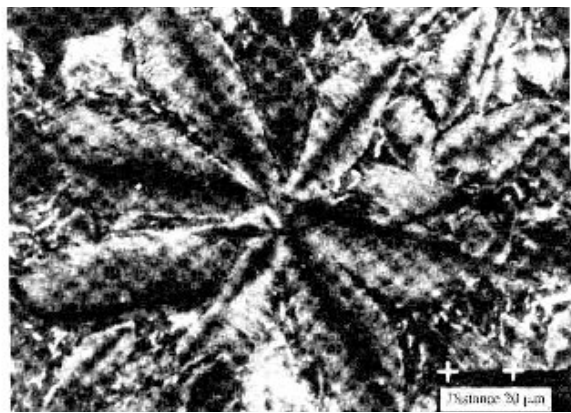
۳-۳- سیستم $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO (MgO)$

جوانه زاهای مؤثر در این سیستم Cr_2O_3 و سولفیدهای آهن و منگنز هستند. فازهای بلورین مهمی که در این سیستم کریستالیزه می شوند، وولاستونیت، آنورتیت و دایوپساید هستند.

جدول ۵

ترکیب	۱	۲	۳	۴	Slagsital
SiO_2	۶۷.۵۰	۶۶.۵۵	۶۶.۰۳	۶۶.۰۱	۶۶.۶۲
Al_2O_3	۲۵.۰۱	۲۳.۲۷	۲۳.۲۷	۲۳.۲۵	۲۳.۱۸
CaO	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰
TiO_2	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
MgO	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
Na_2O, K_2O	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
FeO	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
MnO	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
P_2O_5	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
S^{2-}	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
ZnO	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
مجموع	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰
جرمات	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰	۱۰۰.۰۰
CaO	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰	۱۰.۰۰
سولفات	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
سولفید	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
آهن	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
منگنز	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
کریستالین	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
کریستالین	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
(K_2O)	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰
(Na_2O)	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰	۰.۰۰

مقاومت سایش، مقاومت خوردگی و استحکام بالای محصولات شیشه‌سرامیکی این سیستم را برای کاربردهای زیر مناسب قرار داده است: مصالح ساختمانی با استحکام بالا، سنگ نما پوشش های کف و پوشش های مقاوم در برابر خوردگی و سایش. این محصولات از سال ها پیش در شوروی سابق تولید می شد و به کار بردن آن در محیط های پرترددی مثل فرودگاه ها قابلیت های فوق الذکر را به اثبات رسانده است طوری که در شرایط کاری مذکور عمر مفیدی در حدود ۵۰ سال می تواند داشته باشند. نکته بسیار مهم در بحث این سیستم این است که می توان از ضایعات صنعتی مثل سرباره ها یا از مواد طبیعی مثل بازالت ها و کلاً موادی که در طبیعت به وفور یافت می شوند ولی کم کاربرد هستند، محصولات این سیستم را ساخت.



شکل ۹

در جدول شماره ۴ پاره ای از خواص این سیستم را ملاحظه می کنیم. جدول شماره ۵ خواص نوع خاصی از این محصولات را نشان می دهد که منحصرأ از سرباره ها ساخته شده اند و به نام Slagsital مشهور هستند. در شکل شماره ۹ نیز ریزساختار بسیار جالبی از این سیستم ملاحظه می شود.



جدول ۴

خاصیت	واحد	محدوده	مقیاس
چگالی	g/cm^3	۲۶۰۰-۲۷۵۰	۲۶۰۰-۲۷۰۰
نقطه نرم شدن	C	۹۵۰-۱۰۰۰	۹۰۰
استحکام خمشی	MPa	۷۸/۵-۱۱۷/۵	۶۳/۸-۹۸/۱
استحکام کششی	MPa	۴۹-۵۸۸	۴۴۲-۵۳۹
استحکام کششی	MPa	۲۴/۵-۳۴/۵	-
استحکام در برابر ضربه	KJm^{-2}	۲/۷۵-۳/۹۲	۲/۹۲-۳/۷۲
مدول یانگ	$\text{MPa} \times 10^4$	۸/۵۳-۱۰/۲۸	۷/۴۵-۸/۸۳
تاب بولسون	-	۰/۲۹-۰/۳۸	۰/۴۱-۰/۴۶
میکر سختی	MPa	۶۳۸۰-۷۳۶۰	۵۸۸۰-۷۸۵۰
کاهش وزن در آزمون سایش	gcm^{-2}	۰/۰۱۵-۰/۰۵	۰/۰۳-۰/۰۶

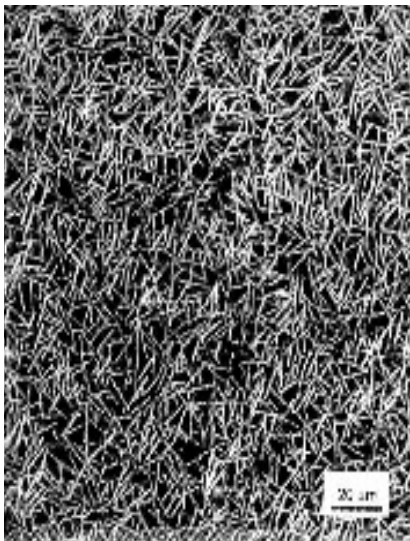
۳-۴-سیستم $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-R}_2\text{O-F}$

این دسته شیشه سرامیک های میکایی قابل تراشکاری هستند و جالب این که با ابزار تراش معمولی بر روی این محصولات کار می شود.

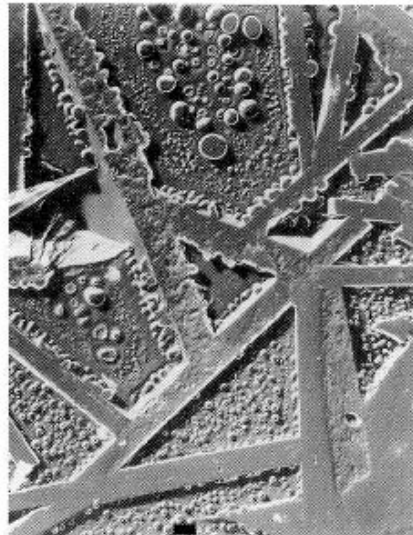
فازهای بلورین مهمی که در این سیستم کریستالیزه می شوند میکای فلوگوپیت و سایر فازهای میکایی هستند. از جمله خواص مهم این دسته می توان قابلیت تراشکاری، استحکام دی الکتریک بسیار بالا (عایق خوب الکتریسته) و نفوذ پذیری بسیار کم برای گازها را نام برد.

این خواص محصولات مذکور را برای کاربردهای زیر مناسب گردانیده است:

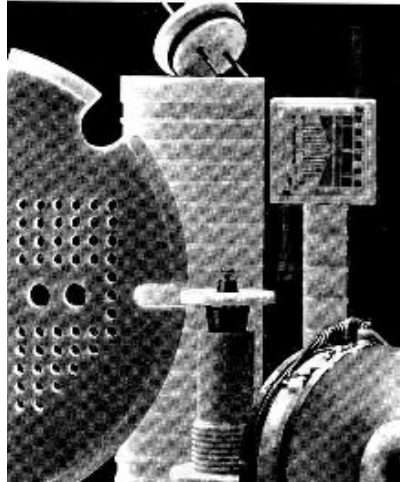
انواع عایق ها و مقره ها، صنایع هوا فضا، قطعات مختلف سیستم های خلاء، صنایع جوشکاری، صنایع هسته ای (مقاومت در برابر تشعشع)، صنایع پزشکی و دندانپزشکی. در شکل شماره ۱۰ دو ریز ساختار مربوط به این سیستم آورده شده است که حضور ورقه های میکا در آن مشهود است. یکی از عوامل افزایش چقرمگی (toughness) در این سیستم همین ورقه های میکا هستند. در شکل شماره ۱۱ برخی کاربردهای مربوط به شیشه سرامیک های این سیستم نمایش داده شده است.



شکل ۱۰-۲



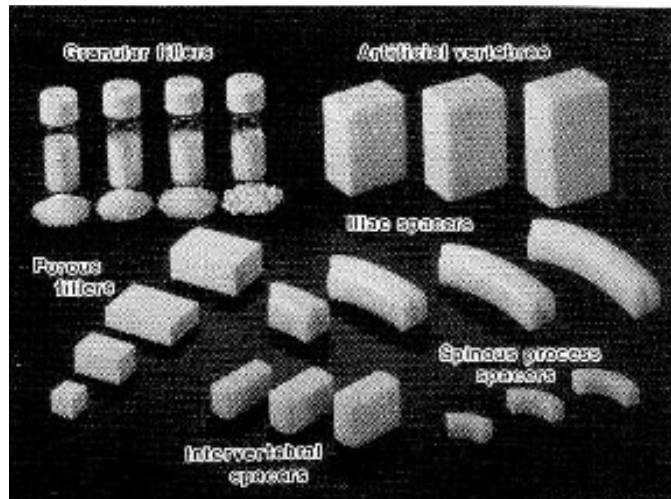
شکل ۱۰-۱



شکل ۱۱

۳-۵- سیستم $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$

این دسته عموماً سرامیک های AW خوانده می شوند و دارای کاربردهای پزشکی به عنوان مواد بایوکتیو هستند. فازهای بلورین مهم در این سیستم آپاتیت و وولاستونیت هستند. از جمله خواص قابل ذکر در این سیستم استحکام و چقرمگی بالا، بایوکتیو بودن و امکان اتصال یافتن با بافت های طبیعی بدن را می توان نام برد. این خواص کاشت های استخوانی در قسمت های مختلف بدن از جمله مهره های ستون فقرات را به کمک این شیشه سرامیک ها ممکن می سازد. در شکل شماره ۱۲ برخی محصولات ساخته شده در این سیستم ملاحظه می شوند.



شکل ۱۲

امروزه تمام سیستم های شیشه سرامیکی که تا این جا معرفی کردیم به صورت تجاری تولید می شوند و مورد مصرف قرار می گیرند. اما در این قسمت به دو سیستم شیشه سرامیکی مهم دیگر که در حال حاضر بیشتر مراحل تحقیقاتی را پشت سر می گذارند اشاره خواهیم کرد.

۴- سیستم های شیشه سرامیکی برای کاربردهای نوین و آینده

۴-۱- شیشه سرامیک های مغناطیسی سیستم $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$

فازهای کریستالین مهم: باریوم هگزا فرایت، فریت های گارنتی و اسپینلی کاربردهای مدنظر: کاربردهای

بسیار متنوع مغناطیسی به صورت پودر یا قطعات یک پارچه در صنایع الکتریکی و الکترونیکی و پزشکی.

۴-۲- شیشه سرامیک‌های نوع Perovskite در سیستم PbO (BaO)- TiO₂- Al₂O₃- SiO₂ (BaO)- Na₂O- Nb₂O₅

فازهای کریستالین مهم: تیتانات باریوم یا سرب، نایوبات سدیم.
خواص قابل توجه: ثابت دی الکتریک بسیار بالا و بعضاً همراه با شفافیت.
کاربردهای مهم مدنظر: کاربردهای خازنی به عنوان دی الکتریک به صورت لایه نازک یا لایه ضخیم، کاربردهای اپتوالکترونیکی.

۵- سایر کاربردهای مهم آینده برای شیشه سرامیک ها

۵-۱- شیشه سرامیک های متخلخل

کاربرد: الک های مولکولی، فیلترها و پایه کاتالیست ها، کاربردهای متنوع پزشکی

۵-۲- حسگرهای شیشه سرامیکی

کاربردها: اندازه گیری رطوبت، غلظت سنجی بعضی گازها، حسگرهای پیزوالکتریک
شیشه سرامیک ها جهت دفن زباله های هسته ای
شیشه سرامیک های نانوساختار با کاربردهای نظیر: شیشه سرامیک های شفاف با کاربردهای اپتیکی و اپتوالکتریکی و شیشه سرامیک های پزشکی.
در شکل ۱۰ یک شیشه سرامیک متخلخل را ملاحظه می کنیم.

۶- نتیجه گیری نهایی

- با بررسی تعدادی از تیتراهای پروژه های تحقیقاتی حوزه های زیر به ترتیب دارای اهمیت بیشتری تشخیص داده شدند که به نظر می رسد در آینده از نظر تولیدی و صنعتی نیز اهمیت روزافزونی را کسب کنند.
- شیشه سرامیک های مغناطیسی
- شیشه سرامیک های متخلخل با کاربردهای پزشکی و غیر پزشکی
- شیشه سرامیک های شفاف
- شیشه سرامیک های فروالکتریک
- شیشه سرامیک های قابل تراشکاری

جناب آقای دکتر مارقوسیان

انتخاب شایسته جنابعالی را به عنوان استاد نمونه دانشگاه علم و صنعت ایران تبریک عرض می نمایم. آرزومندیم در همه مراحل زندگی موفق و سربلند باشید.

انجمن سرامیک ایران

نگرشی بر وضعیت آموزش مهندسی سرامیک در ایران

حسین سربولکی - زهرا صالحپور
hsarpoolaky@iust.ac.ir

گروه سرامیک - دانشکده مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه علم و صنعت ایران

با گذشت بیش از بیست و دو سال از تاسیس رشته مهندسی سرامیک، مروری بر وضعیت آموزش در این رشته و همچنین پیشرفت های کمی-کیفی ایجاد شده طی این سالها ضروری بنظر میرسد. در مقاله حاضر با توجه به اطلاعات دریافتی از مراکز و موسسات آموزش عالی که آموزش رشته سرامیک را در مقاطع کاردانی، کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری بعهده دارند با نگاهی آماری، به بررسی پیشرفت آموزش سرامیک و چالش های موجود در این راه پرداخته و چشم اندازی از دیروز، امروز و آینده آموزش سرامیک برای خوانندگان محترم ارائه مینماید.

پیشگام آموزش مهندسی سرامیک در ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران می باشد که در نیمه دوم سال ۱۳۶۱ پس از انقلاب فرهنگی و همزمان با بازگشایی دانشگاه ها و به دنبال تفکیک رشته مهندسی مواد به پنج گرایش: آهن و فولاد، فلزات غیر آهنی، ریخته گری، شکل دادن فلزات و سرامیک اقدام به پذیرش دانشجو در این رشته نمود. با توجه به دستورالعمل صادره در خصوص تعیین گرایش مورد علاقه دانشجویان شاغل به تحصیل و پس از اینکه تعدادی از دانشجویان پیشین و پذیرفته شدگان سالهای قبل در رشته مهندسی مواد (متالورژی) از دانشگاه های سراسر کشور، علاقمندی خود را در ادامه تحصیل در گرایش سرامیک اعلام نمودند، اولین دوره آموزش مهندسی سرامیک با حضور دانشجویانی از دانشگاههای مختلف در دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران تاسیس شد. اولین دوره پذیرش دانشجو که دومین سری پذیرفته شدگان این رشته میباشند از طریق کنکور سراسری در سال ۱۳۶۲ و با ظرفیت ۳۵ نفر انجام پذیرفت.

دانشگاههای آزاد میبد، تبریز و قزوین بترتیب در سالهای بعد رشته سرامیک را در مقطع کارشناسی راه اندازی نمودند. جدول ۱ اطلاعات مربوط با تاسیس این رشته را ارائه نموده است.

جدول ۱- اطلاعات مربوط به تاسیس رشته کارشناسی سرامیک در دانشگاههای کشور

نام دانشگاه	علم و صنعت	آزاد میبد	قزوین	تبریز	آزاد مجلسی	آزاد ساوه	آزاد شهرضا	آزاد علوم تحقیقات
سال تاسیس	۱۳۶۲	۱۳۶۹	۱۳۷۲	۱۳۷۳	۱۳۸۰	۱۳۸۰	۱۳۸۰	۱۳۸۰
سال اول پذیرش	۳۵	؟	۲۵	۳۲	۵۰	۷۵	۷۵	۱۵۰
پذیرش ۸۳	۲۳	۱۶۲	۳۰	۳۲	۴۶	۵۹	۵۸	۱۵۰

با توجه به برنامه توسعه تحصیلات تکمیلی، اولین دوره کارشناسی ارشد سرامیک با پذیرش پنج دانشجو در سال ۱۳۶۵ در دانشگاه علم و صنعت آغاز بکار نمود. تلاش و کوشش مستمر پژوهشگاه مواد و انرژی در انجام موفقیت آمیز پروژه های پژوهشی سرامیک و همکاری نزدیک با دانشگاه علم و صنعت همراه با جذب فارغ التحصیلان این رشته سرامیک منجر به برنامه ریزی جهت تربیت دانشجو در مقطع کارشناسی ارشد



سرامیک و پذیرش دانشجو در سال ۱۳۷۲ در این پژوهشگاه گردید. سپس دانشگاههای تربیت مدرس، شریف و واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد نیز در سالهای بعد کارشناسی ارشد سرامیک را دایر نمودند (جدول ۲)

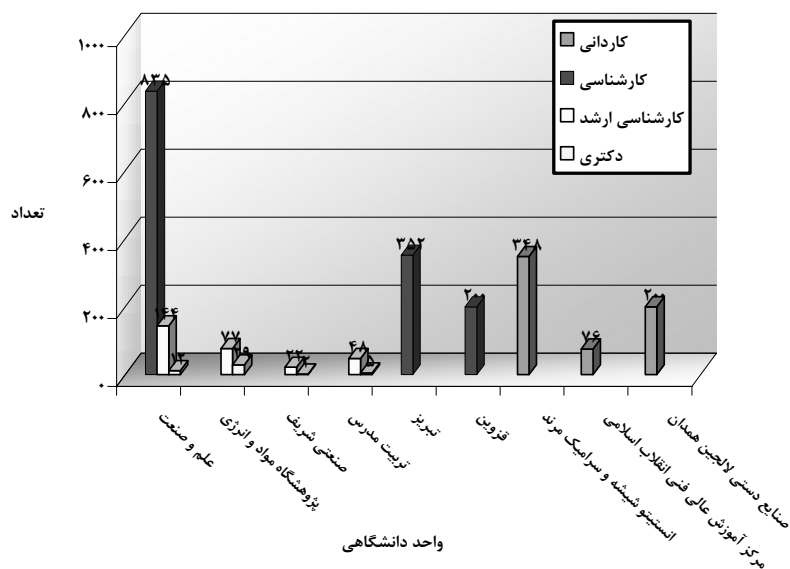
جدول ۲- تاسیس کارشناسی ارشد سرامیک در دانشگاههای کشور

دانشگاه	علم و صنعت	پژوهشگاه مواد و انرژی	تربیت مدرس	شریف	آزاد علوم تحقیقات
سال تاسیس	۱۳۶۵	۱۳۷۲	۱۳۷۳	۱۳۸۰	۱۳۷۳
پذیرش سال اول	۵	۵	۵	۵	۴
پذیرش ۸۳	۱۹	۱۵	۸	۵	۱۰

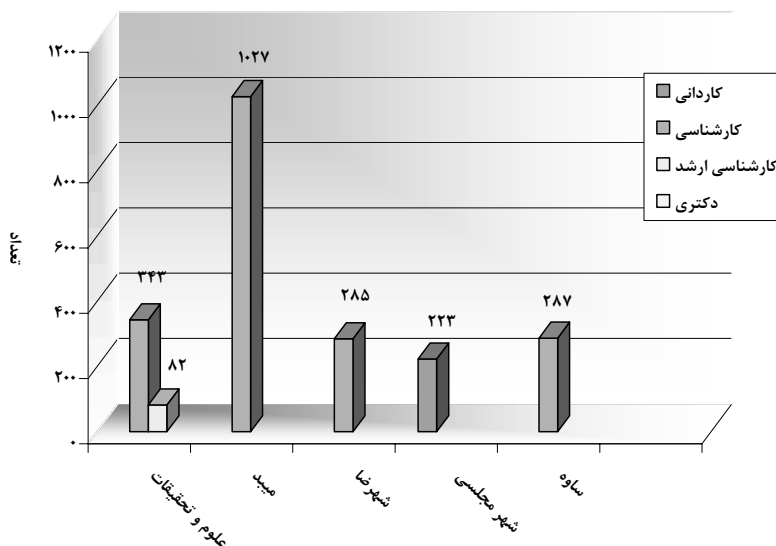
برنامه‌های آموزش تحصیلات تکمیلی در ایران با تاکید بر تاسیس مقاطع دکترای تخصصی بمنظور کاهش نیاز به اعزام دانشجو به خارج به تصویب رسید. در همین راستا برنامه‌ریزی دکترای مواد مهندسی در همه گرایش‌ها از جمله سرامیک در سال ۱۳۷۰ در دانشگاه علم و صنعت ایران انجام گرفت. پس از آن در پژوهشگاه مواد و انرژی نیز دکترای مهندسی مواد گرایش سرامیک آغاز بکار نمود. سپس دانشگاههای تربیت مدرس، علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد و دانشگاه شریف نیز سالهای بعد مبادرت به پذیرش دانشجویی دکترای در این رشته نمودند.

در آیین نامه مصوب آموزش عالی رشته‌های تحت عنوان "دکترای سرامیک" تعریف نشده است و در صورتی که پروژه دکترای دانشجویی در مورد سرامیک باشد، نهایتاً تحت عنوان "مهندسی مواد (سرامیک)" می باشد. شایان ذکر است که تعداد ورودی گرایش سرامیک در مقطع دکترای بسته به تعداد دانشجویانی که که نمره قبولی را در آزمون ورودی مقطع دکتری کسب می کنند همچنین تعداد دانشجویان علاقمندی که پروژه تحصیلی خود را در زمینه سرامیک انتخاب مینمایند متفاوت می باشد.

آمار دانشجویان ورودی دانشگاههای دولتی



نمودار ۱- تعداد کل دانشجویان ورودی کارشناسی سرامیک به دانشگاههای دولتی



نمودار ۲- تعداد کل دانشجویان ورودی کارشناسی سرامیک به دانشگاه آزاد

توسعه کمی آموزش سرامیک در دو دهه اخیر منجر به افزایش تعداد فارغ التحصیلان کارشناسی گردیده است که در این میان بخشی از این کارشناسان در دوره های تحصیلات تکمیلی مشغول به تحصیل شده و قسمتی نیز جذب بازار کار شده اند که از این میان همانند سایر رشته ها تعدادی از فارغ التحصیلان در کارهای غیر تخصصی مشغول بکار گردیده اند.

نمودارهای ۱ و ۲ تعداد دانشجویان ورودی رشته سرامیک به دانشگاه های دولتی و آزاد در مقاطع تحصیلی مختلف را نشان می دهد. تعداد پذیرفته شدگان دانشگاه های دولتی در بخش کارشناسی حدود ۱۵۰۰ دانشجو می باشد که قابل مقایسه با پذیرفته شدگان کارشناسی سرامیک در دانشگاه های آزاد بایش از ۲۰۰۰ نفر میبد می باشد. با توجه به این که هنوز هیچ دانشجویی از واحدهای شهرضا، علوم و تحقیقات، شهرضا و ساوه دانش اموخته نشده اند این تعداد فارغ التحصیل تنها متعلق به واحد میبد دانشگاه آزاد تعلق دارد. هم اکنون واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد و دانشگاه آزاد میبد هر کدام با ظرفیت پذیرش سالانه حدود ۱۵۰ دانشجوی کارشناسی سرامیک نقش بسیار موثری در افزایش سریع و کمی کارشناسان سرامیک در آینده خواهند داشت. این درحالیست که برخی دانشگاه های دولتی با درک مشکلات توسعه کمی آموزش در سالهای اخیر اقدام به تثبیت و حتی کاهش پذیرش در مقطع کارشناسی را در برنامه خود قرار داده اند بگونه ای که دانشگاه علم و صنعت ایران در سال تحصیلی ۸۳-۸۴ با کاهش تقریبی چهل درصدی ورودی کارشناسی سرامیک این تعداد را از ۳۵ به ۲۲ نفر تقلیل داده است.

همانطور که گفته شد بر اساس تصمیم دولت مبنی بر تصحیح هرم آموزشی، کاهش ظرفیت پذیرش دانشجو در مقطع کارشناسی و افزایش ظرفیت در مقطع کارشناسی ارشد در نظر گرفته شده است. اکنون در دانشگاه علم و صنعت ایران مجموع دانشجویان نوبت اول و دوم کارشناسی ارشد (۴۰٪) اضافه ظرفیت با عنوان نوبت دوم یا دوره شبانه برای کارشناسی ارشد در نظر گرفته می شود) در تمامی گرایش ها از مجموع دانشجویان سه گرایش مقطع کارشناسی مواد و متالورژی بیشتر است.

گرچه در آمارهای ارائه شده اصلاح هرم آموزشی به سمت مقاطع بالاتر (کارشناسی ارشد و دکتری) در دانشگاه های دولتی نشانه هایی از کنترل نسبی رشد تعداد دانش آموزان سرامیک طی سالهای آینده می باشد اما بی توجهی به آموزش در مقطع کاردانی منجر به کاهش تعداد تکنیسین های آموزش دیده و به تبع آن در آینده باعث بروز مشکلاتی در بخش صنعت خواهد گردید. شاید این مساله ناشی از دیدگاهی باشد که در آن

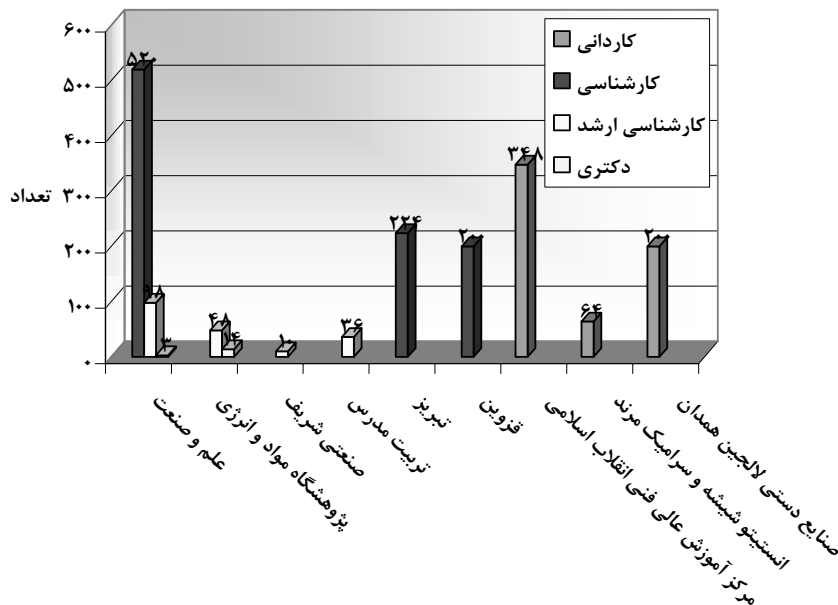
با پرورش مهندسين سرمايک ، افزون بر حد نياز ، برخی از مهندسين ملزم به انجام وظايف یک تکنيسين در واحد صنعتی می گردند .

از سویی ديگر امکان تربيت تکنيسين سرمايک در بسياری از شهرهای کشور وجود دارد ، بگونه ای که نيروهای بومی پس از طی دوره آموزشی در واحد توليدی نزديک محل سکونت خود مشغول به کار می شوند . اين مساله در هنرستان های "جوار" (مانند هنرستان های مجاور کارخانه پارس سرام، مقره سازی و...) مشاهده می شود و دست کم نیمی از نيروهای آموزش ديده در همان واحد صنعتی مشغول به کار می شوند . متاسفانه عدم توجه کافی به اين بخش از آموزش عالی سبب تضعيف اين فرايند ثمر بخش در صنعت سرمايک ايران شده است.

در سالهای اخير آموزش و پرورش نقش بسيار برجسته ای در تربيت تکنيسين های فنی سرمايک در مجتمع فنی انقلاب اسلامی لويزان داشته است. کسب مجوز تبديل اين واحد آموزشی به دانشگاه شهيد رجایی مشروط به تاسيس و توسعه آموزش در مقاطع متنوع تحصيلی کارشناسی بوده است که متاسفانه منجر به توقف یکی از موفق ترين برنامه های آموزشی فنی يعنی تربيت دبیر و تکنيسين های فنی رشته سرمايک به همراه ديگر رشته های فنی گرديده است.

توسعه کمی در مقطع کارشناسی سرمايک بصورت فزاينده ای انجام شده است و به ويژه با حضور دانشگاه آزاد اسلامی نه تنها از بعد کمی هيچ کمبودی احساس نمی شود، بلکه اين افزايش کميت خطر کاهش کيفيت را به ويژه در واحد های تازه تاسيس گوشزد می نمايد. همانگونه که بيان شد رشد کمی برای رفع نياز و حتی بيشتر از آن صورت گرفته است و اکنون در مرحله ای قرار داريم که بايد به دنبال افزايش کيفيت و حفظ آن بود .

آمار فارغ التحصيلان دانشگاه های دولتی



نمودار ۳- تعداد دانش اموخگان مقاطع مختلف سرمايک دانشگاه های دولتی

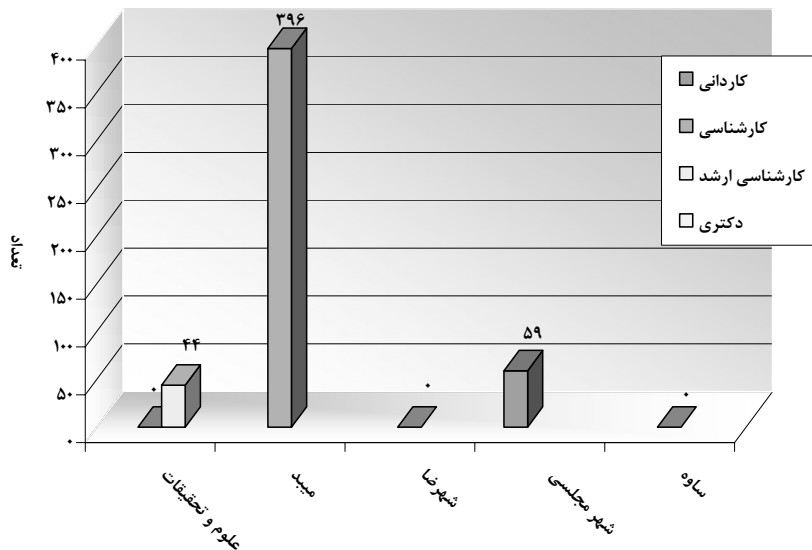
نمودارهای ۳ و ۴ نشان ميدهند که توجه به افزايش کمی فارغ التحصيلان رشته سرمايک بخصوص در دانشگاه آزاد، نگرانی ها را در مورد کاهش کيفيت فزونی می بخشد . سياست های کلان آموزشی در دانشگاه های دولتی ميبايستی به دنبال کاهش ظرفيت در مقطع کارشناسی و توجه به تحصيلات تکمیلی متمرکز

گردد. این در حالی است که برخی از فارغ التحصیلان دانشگاه های دولتی نیز در واحدهای دانشگاه آزاد به دنبال افزایش ظرفیت برای توسعه پایگاه شغلی خویش هستند. شاید این مشکل خود نیز به نوعی مرتبط با عدم جذب نیروهای دانش آموخته در واحدهای تولیدی باشد.

بنظر میرسد راهکار مقابله با این مشکلات با افزایش آموزش های کارآفرینی به دانشجویان، منجر به بازده بیشتر و مفیدتری از توان علمی و عملی آنها خواهد گردید به طوری که برخی از دانشجویان بتوانند با ایجاد یک واحد تولیدی کوچک و یا تاسیس یک سازمان خدماتی سرامیک را به عنوان یکی از گزینه های اشتغال خود مدنظر خود داشته باشد.

دانش آموختگان سرامیک میبایستی از هم اکنون خود را برای مقابله با مشکلات کاریابی در آینده آماده کنند. به بیان ساده، استفاده از عنصر نبوغ می تواند راهگشای آینده شغلی و زندگی یک دانش آموخته سرامیک برای ارضای شغلی و احساس لذت از یک کار مفید در کنار تامین اقتصادی معیشت وی باشد. از این رو ذهن خلاق دانشجویان و دانش آموختگان می بایست دائماً فعال بوده و در خصوص قابلیت های موجود در صنعت سرامیک و خدمات جانبی آن بدنال نوآوری و کارآفرینی های جدید باشند و بعنوان یک گزینه طرح خوداشتغالی در رشته سرامیک و خدمات جنبی آنرا مدنظر داشته باشند و هرگز نباید صرفاً به کارهای مفید دیگران اکتفا نمود.

آمار فارغ التحصیلان سرامیک دانشگاه آزاد اسلامی



نمودار ۶- تعداد دانش آموختگان مقاطع مختلف سرامیک دانشگاه آزاد

در پایان با طرح دو سوال مهم از خوانندگان گرامی تقاضای تامل بیشتر در این زمینه را دارم: آیا سیاست گذاری مشخص و تدوین شدهای برای توسعه کمی آموزش سرامیک (به طور کلی آموزش) در نظام آموزشی وجود دارد؟ آیا نگرانی نسبت به توسعه بی رویه و افزایش تعریف نشده دانش آموختگان سرامیک بی مورد است؟

مراجع و منابع:

1. Sarpoolaky, "Refractories Education and Research Potential in Iran", Proceedings of Tehran International Conference on Refractories, 4-6 May 2004, Iran
2. اطلاعات آماری ارسالی از دانشگاهها، مراکز آموزش عالی و پژوهشگاهها
3. مذاکرات شفاهی با مدیران گروه سرامیک مراکز آموزشی و پژوهشی

ساخت سیمان استخوان آپاتیتی و بررسی خواص کاربردی آن

مهران صولتی هاشجین ، رقیه نعمتی
m-solati@merc.ac.ir, n-nemati@merc.ac.ir

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده: استخوان انسان، کامپوزیتی متشکل از یک فاز پیوسته از جنس کلاژن است که بلورهای ریز کلسیم فسفات (عمدتاً هیدروکسی آپاتیت) در آن توزیع شده‌اند. از این رو، سیمان‌های کلسیم فسفات که خانواده بسیار بزرگی از ترکیبات را در بر می‌گیرند، می‌توانند به عنوان جایگزین و یا پرکننده عیوب استخوانی مورد استفاده قرار گیرند.

در پژوهش حاضر، نوعی سیمان کلسیم فسفات تهیه و ویژگی‌های آن ارزیابی شد. بخش جامد این سیمان شامل $CaCO_3$ ، $CaHPO_4$ ، TCP و HA و بخش مایع آن، محلول Na_2HPO_4 با غلظت معین است. این دو بخش برای به دست آوردن خمیری یکنواخت با نسبت مایع به پودر مشخص (L/P)، با هم ترکیب شدند.

استحکام فشاری سیمان پس از نگهداری در محلول فیزیولوژیک و در دمای $37^\circ C$ اندازه‌گیری شد. میزان تزریق پذیری نیز مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین فازهای نهایی تشکیل شده، آنالیزهای FTIR و XRD بر روی پودرهای سیمان، بعد از قراردادن آنها در محلول فیزیولوژیک در مدت زمان‌های مختلف، انجام شد.

افزایش غلظت Na_2HPO_4 در فاز مایع این سیمان، افزایش استحکام آن را به دنبال داشت. افزایش مدت زمان ماندگاری در محلول فیزیولوژیک، استحکام این نوع سیمان را افزایش داد. افزایش نسبت مایع به پودر در سیمان، باعث تزریق پذیری بهتر این سیمان شد. آزمایش‌های FTIR و XRD، بعد از قرار دادن سیمان آماده شده در محلول فیزیولوژیک، حضور فاز HA را به عنوان فاز نهایی (فاز غالب) تأیید کردند. هر چه مدت زمان نگهداری در محلول فیزیولوژیک افزایش یافت، بر مقدار هیدروکسی آپاتیت افزوده شد.

۱- مقدمه

سیمان استخوان، یکی از جدیدترین موادی است که در سه دهه اخیر در مهندسی پزشکی مورد توجه خاصی قرار گرفته است.

سیمان‌های استخوان به عنوان تثبیت کننده پروتزاها و مواد کاشتنی یا به عنوان پرکننده در جراحی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

سیمان‌های استخوان عموماً بر دو پایه پلی‌مری و سرامیکی هستند که از معروفترین نوع پلی‌مری آن می‌توان به PMMA (پلی متیل متا اکریلات) اشاره کرد که برای تثبیت مفصل لگن خاصره بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. با وجود تعداد زیاد جراحی‌های لگن و زانو که در حال حاضر، در دنیا سالانه در حدود ۷۰۰/۰۰۰ می‌باشد، تا چندی قبل PMMA، بهترین سیمان استخوان به شمار می‌آمد [۱]. اما از نکات منفی این سیمان می‌توان به ایجاد حرارتی در حدود ۹۰ درجه سانتی‌گراد، در حین گیرش اشاره کرد که می‌تواند موجب آسیب برای بافت زنده باشد.

در دو دهه اخیر، سیمان‌های سرامیکی با خواص جالب بیولوژیکی خود به طور روزافزونی جایگزین سیمان‌های پلیمری، به ویژه در کاربردهایی نظیر تثبیت ایمپلنت‌ها و پروتزاها، پرکردن حفرات استخوانی و ترمیم بافت استخوانی شده‌اند. سیمان استخوان سرامیکی، پودر یا مخلوط پودری است که با آب و یا محلول آبی در دمای اتاق یا بدن مخلوط و به منظور پرکردن حفرات استخوان یا تثبیت ماده کاشتنی در بدن به کار

برده می‌شوند. بر اثر واکنش انجام شده، بلورهای کلسیم فسفات در فصل مشترک سیمان و استخوان طبیعی رسوب و رشد می‌کنند [۲].

دسته‌ای از این سیمان‌ها شامل ترکیبات کلسیم فسفاتی می‌باشند که از خواص زیست‌سازگاری بسیار خوبی برخوردارند. علت آن، وجود عناصری همچون کلسیم، فسفر، سدیم و پتاسیم در ترکیب آنها می‌باشد. از آنجا که این عناصر به وفور در محیط فیزیولوژیک بدن وجود دارند، این سیمان‌ها از سازگاری مناسبی با بدن برخوردار می‌باشند [۱].

سیمان‌های استخوان از دو بخش پودری و مایع تشکیل شده‌اند. قسمت پودری، معمولاً شامل ترکیباتی نظیر تترا کلسیم فسفات (TTCP)، تری کلسیم فسفات (TCP)، دی کلسیم فسفات دی هیدرات (DCPD)، دی کلسیم فسفات بی آب (DCPA) و $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$ می‌باشد. فاز مایع، اغلب شامل محلول‌های آبی نظیر $NaOH, NaH_2PO_4, 2H_2O$ یا Na_2HPO_4 است. برای تهیه سیمان، این دو بخش با هم مخلوط می‌شوند تا خمیری یکنواخت به دست آید [۳].

اولین سیمان سرامیکی از نوع آپاتیتی بود که از اختلاط تتراکلسیم فسفات و فسفات دی کلسیم تهیه شد و اثرات سمیت و موتاسیون زایی در آن دیده نشد [۴].

واکنش سیمان با سلول‌های داخل و سطح استخوان، بسیار جالب است. استئوبلاست‌ها در کشت سلولی، سیمان استخوان از نوع آپاتیتی را جذب کرده، سپس رشد می‌کنند و آنگاه سطوح سیمان استخوان را پوشانده و کلاژن را دفع می‌کنند. از این رو، انتظار می‌رود که سیمان‌های آپاتیتی که به منظور بازسازی بافت سخت آسیب‌دیده استفاده می‌شوند، در داخل استخوان جذب گردند [۴].

سیمان‌های کلسیم فسفاتی، اغلب برای ثابت کردن ابزار جراحی در مورد کاربردهای پزشکی نظیر ارتوپدی و دندان‌پزشکی، به کار برده می‌شوند. بعضی از کاربردهای جدید این مواد، شامل سیستم‌های انتقال و رهایش دارو، مهندسی بافت و پرکننده‌های استخوان به منظور استخوان سازی می‌باشند [۵ و ۶].

یکی از راه‌های دسته‌بندی سیمان‌های کلسیم فسفاتی براساس نوع کلسیم فسفات تشکیل شده در حین گیرش سیمان می‌باشد. از این رو می‌توان این سیمان‌ها را به چهار گروه دسته بندی کرد [۷ و ۸]:

۱. برایشیت، دی کلسیم فسفات دی هیدرات (DCPD).
۲. هیدروکسی آپاتیت $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA).
۳. هیدروکسی آپاتیت فقیر از کلسیم (CDHA), $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$.
۴. فسفات کلسیم آمورف ACP که نسبت استوکیومتری ثابتی ندارد.

۲- فعالیت‌های تجربی

بخش پودری این سیمان شامل، ۶۱٪ بتا تری کلسیم فسفات، ۲۶٪ دی کلسیم هیدروژن فسفات (مونتیت) (Merck No.2144)، ۱۰٪ کربنات کلسیم (Merck No.2069)، و ۳٪ هیدروکسی آپاتیت (Merck No.2196) بود.

نسبت Ca/P مخلوط پودری برابر با ۱/۵ در نظر گرفته شد. این مواد برای اختلاط بهتر و یکنواخت‌تر، به مدت ۳ ساعت در آسیاب ماهواره‌ای با سرعت ۶۰ دور در دقیقه، مخلوط گردیدند. ماده اصلی سیمان، بتا تری کلسیم فسفات می‌باشد که از مخلوط کردن کربنات کلسیم و مونتیت با نسبت مولی ۱ به ۲ و حرارت‌دهی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت به دست آمد.

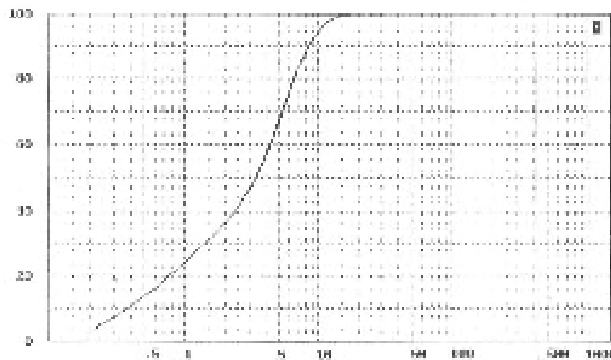
قسمت مایع سیمان که برای تشکیل یک خمیر مناسب با قسمت پودری سیمان مخلوط می‌گردد، از حل کردن پودر Na_2HPO_4 در آب مقطر به دست آمد. محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از ۱٪ تا ۸٪ آماده گردید.

سیمان‌های مختلفی با نسبت‌های L/P (نسبت مایع به پودر cc/g) مختلف ۰/۲۳، ۰/۲۵، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۴۵ و ۰/۵ ساخته شد.

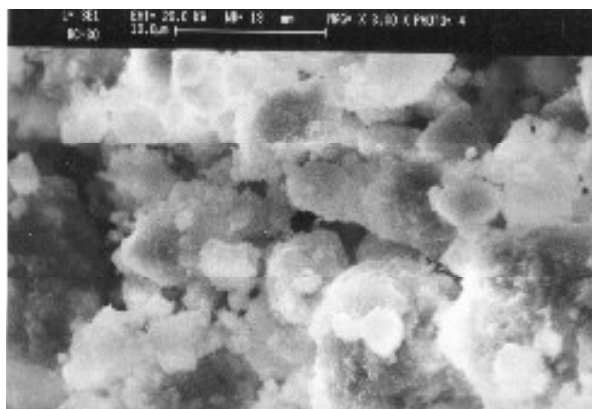
خواص فیزیکی پودرها نظیر سطح ویژه، با روش BET از طریق جذب گاز نیتروژن و با استفاده از دستگاه Micromeritic Gemini و توزیع اندازه ذرات با دستگاه PSA, fritsch, Analysete 22 اندازه‌گیری شد. نسبت Ca/P با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی (ICP)، تعیین گردید. آنالیز فازی مواد اولیه و سیمان تهیه شده پس از گیرش، توسط پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی فروسرخ (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری تزریق پذیری سیمان‌ها از سرنگ‌های تجاری استفاده شد. برای این منظور پس از مخلوط شدن کامل قسمت پودر و مایع، سیمان داخل سرنگ شد و پس از گذشت ۳ دقیقه با نیروی دست (به حالت تزریق) به بیرون رانده شد. بررسی‌های میکروسکوپی ریزساختار بر روی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Stereo scan 360-Leica Cambridge انجام گرفت. میزان استحکام فشاری با استفاده از دستگاه Instron Universal Testing Machine مدل ۱۱۹۶، بر روی نمونه‌هایی به قطر ۱۳ و ارتفاع ۲۶ میلی‌متر اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

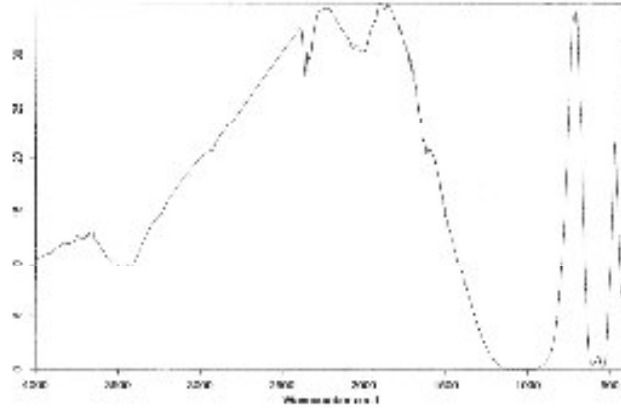
توزیع اندازه ذرات بخش پودری سیمان، تصویر میکروسکوپ الکترونی و طیف فرو سرخ آن، پس از آن‌که به طور کامل در آسیاب ماهواره‌ای مخلوط شد، به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۳ آورده شده‌است.



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات بخش پودری سیمان قبل از مخلوط شدن با فاز مایع



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی بخش پودری سیمان قبل از مخلوط شدن با فاز مایع



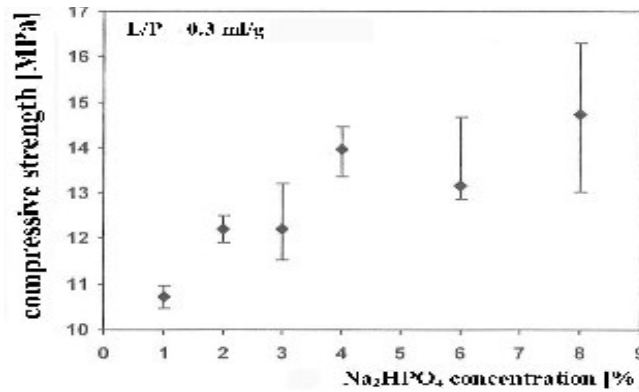
شکل ۳- طیف فروسرخ بخش پودری سیمان قبل از مخلوط شدن با فاز مایع

جدول ۱، pH فاز مایع سیمان با غلظت‌های مختلف Na_2HPO_4 را نشان می‌دهد. افزایش غلظت Na_2HPO_4 بر روی خواص کاربردی سیمان از جمله استحکام فشاری اثر می‌گذارد

جدول ۱- pH فاز مایع سیمان

pH	غلظت Na_2HPO_4 (%)
۸	۱
۸/۳	۳
۸/۹	۴
۹/۳	۶
۱۰	۸

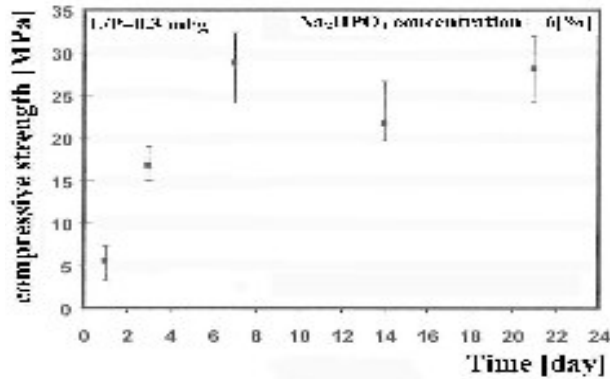
شکل ۴ تأثیر غلظت فاز مایع بر استحکام فشاری سیمان را نشان می‌دهد. این سیمان‌ها با ۰/۳ L/P =، به مدت ۷۲ ساعت در محلول رینگر و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد نگهداری شدند. نتایج نشان می‌دهد که افزایش غلظت، افزایش استحکام فشاری را به دنبال دارد.



شکل ۴- اثر غلظت فاز مایع بر استحکام فشاری سیمان

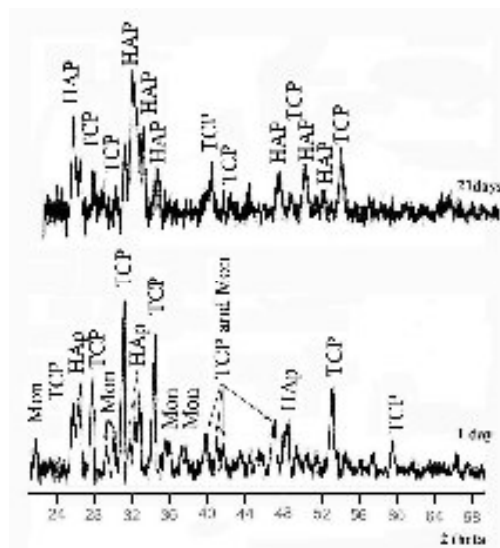
ترکیبات کلسیم فسفاتی، عمدتاً بسته به میزان اسیدی یا بازی بودنشان، در ساختار خود دارای مقادیر مختلفی از یون‌های فسفات اسیدی یا بازی هستند و در صورت افزایش یا کاهش یون‌های OH^- و H^+ و یا به عبارت دیگر تغییر pH، میزان تشکیل یا تجزیه نوعی خاص از کلسیم فسفات‌ها افزایش یا کاهش می‌یابد [۳]. در $9 < \text{pH} < 7$ رسوب‌های تشکیل شده در ترکیبات کلسیم فسفاتی دارای نسبت Ca/P بیشتر از یک هستند و ترکیب، از دی کلسیم فسفات‌ها به هیدروکسی آپاتیت

نزدیک می‌شود، به طوری که در $pH=9/5$ نسبت Ca/P به طور جهشی افزایش می‌یابد. در $pH=10$ رسوب‌های تشکیل شده، غالباً آپاتیتی هستند [۹ و ۳]. افزایش غلظت Na_2HPO_4 در فاز مایع این نوع سیمان، باعث افزایش pH محلول می‌گردد (جدول ۱). با افزایش غلظت فاز مایع و به تبع آن افزایش pH تا مقدار ۱۰، تشکیل بلورهای آپاتیتی سریع‌تر و بیشتر می‌شود. از آنجا که تشکیل بلورهای هیدروکسی‌آپاتیت باعث افزایش استحکام می‌گردند [۱۰]، پس می‌توان افزایش استحکام ناشی از افزایش غلظت فاز مایع سیمان را با دلایل توضیح داده شده، مربوط به تبدیل بتا تری کلسیم فسفات (فاز نیمه پایدار کلسیم فسفاتی) به فاز پایدار هیدروکسی آپاتیت دانست.



شکل ۵- استحکام فشاری سیمان در برابر زمان ماندگاری در محلول فیزیولوژیک

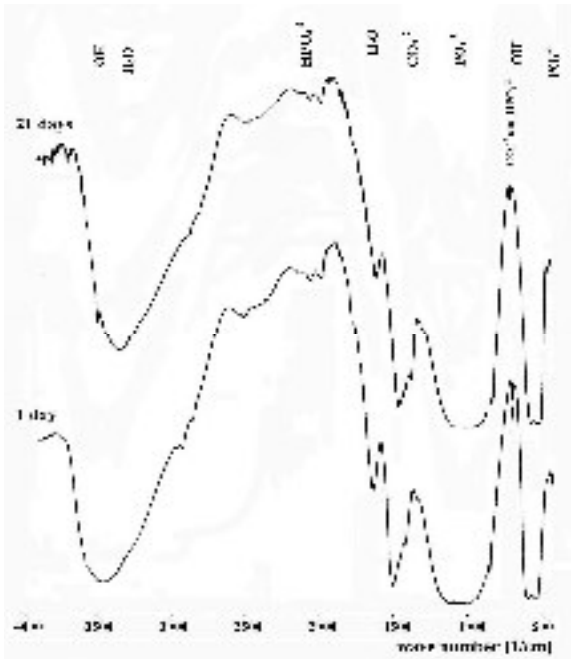
تغییرات استحکام فشاری سیمان استخوان بعد از اتمام عمل جراحی و گذشت زمان، بسیار مورد توجه جراحان قرار دارد. در شکل ۵، روند تغییرات استحکام بر حسب زمان ماندگاری در محلول فیزیولوژیک را می‌توان مشاهده کرد. استحکام سیمان پس از قرار گرفتن در محلول فیزیولوژیک افزایش می‌یابد و این روند ادامه دارد تا این‌که پس از یک هفته به سطح نسبتاً ثابتی می‌رسد. به طور کلی با گذشت زمان، واکنش تبدیل تری کلسیم فسفات به هیدروکسی آپاتیت و تشکیل بلورهای HA باعث افزایش استحکام فشاری می‌گردد [۱۰، ۱۱ و ۱۲].



شکل ۶- الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های سیمان ($L/P=0.3, 6\% Na_2HPO_4$) بعد از ۱ و ۲۱ روز نگهداری در محلول فیزیولوژیک



بررسی پژوهشگران نشان داده‌است که هیدروکسی‌آپاتیت، فاز غالب نهایی اکثر سیمان‌های کلسیم فسفاتی می‌باشد [۱۱۴]. در تحقیق حاضر نیز، الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سیمان مورد بحث بعد از یک و ۲۱ روز قرار گرفتن در محلول فیزیولوژیک و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد (شکل ۶) و آنالیز FTIR نمونه‌ها (شکل ۷)، روند تکمیل واکنش و تشکیل هیدروکسی‌آپاتیت را به عنوان فاز نهایی تأیید می‌کنند. پس از گذشت سه هفته، فازهای حاضر، هیدروکسی‌آپاتیت و بتاتری کلسیم فسفات می‌باشند که نسبت این دو فاز با گذشت زمان تغییر می‌کند. به طوری که از الگوهای پرتو ایکس نمونه‌های سیمان مشخص می‌شود، در حین واکنش‌های رخ داده، بتا تری کلسیم فسفات به هیدروکسی‌آپاتیت تبدیل می‌شود. با مقایسه طیف‌های فرو سرخ (شکل ۷) مشاهده می‌شود که طیف واقع در حدود 3600 cm^{-1} که مشخصه حضور OH^- (معرف هیدروکسی‌آپاتیت) می‌باشد، در ترکیب سیمان قبل از واکنش با فاز مایع (شکل ۳) وجود ندارد. اما پس از مخلوط شدن سیمان با فاز مایع و گذشت زمان (شکل ۷)، طیف 3600 cm^{-1} ظاهر می‌شود و در پایان ۲۱ روز، آشکارا قابل مشاهده می‌باشد. پس از ۲۱ روز، در طیف فروسرخ سیمان (شکل ۷) باندهای جذبی واقع در 600 و 3600 cm^{-1} که نشانگر حضور OH^- در ساختار هستند به وضوح دیده می‌شوند. این بدان مفهوم است که با گذشت زمان، بر مقدار هیدروکسی‌آپاتیت افزوده شده‌است.



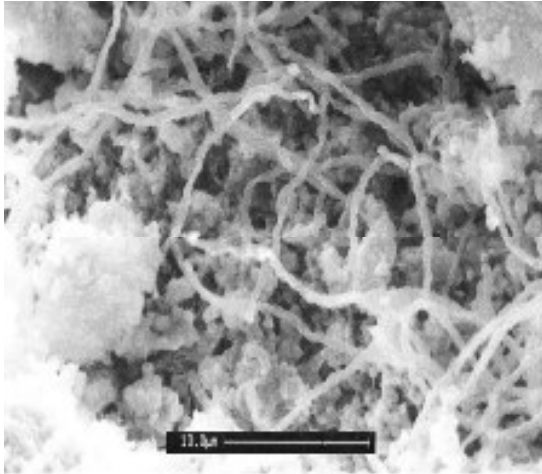
شکل ۷- طیف های فروسرخ نمونه‌های سیمان ($L/P=0.3, 6\% \text{Na}_2\text{HPO}_4$)، بعد از ۱ و ۲۱ روز نگهداری در محلول فیزیولوژیک

با توجه به نتایج نسبت های Ca/P به دست آمده از نمونه‌های مختلف سیمان (جدول ۲) و آنالیز EDAX سیمان بعد از سه هفته (شکل ۸)، که حضور عناصر کلسیم و فسفر و مقداری سدیم و کلر را نشان می‌دهد و با توجه به مشاهدات و نتیجه‌گیری از الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های سیمان (شکل ۶) و آنالیز FTIR نمونه‌های سیمان (شکل‌های ۳ و ۷)، می‌توان نتیجه گرفت که روند تکاملی تبدیل ترکیب سیمان به سمت هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد.

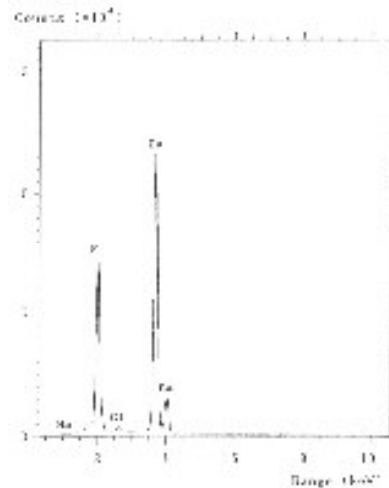
جدول ۲- نسبت Ca/P نمونه‌های سیمان

کد نمونه	مشخصات نمونه سیمان	نسبت Ca/P
BC	قبل از مخلوط شدن با فاز مایع	۱/۵۱
BC-3	۳روز در محلول فیزیولوژیک نگهداری شده	۱/۵۹
BC-21	۲۱روز در محلول فیزیولوژیک نگهداری شده	۱/۶۲

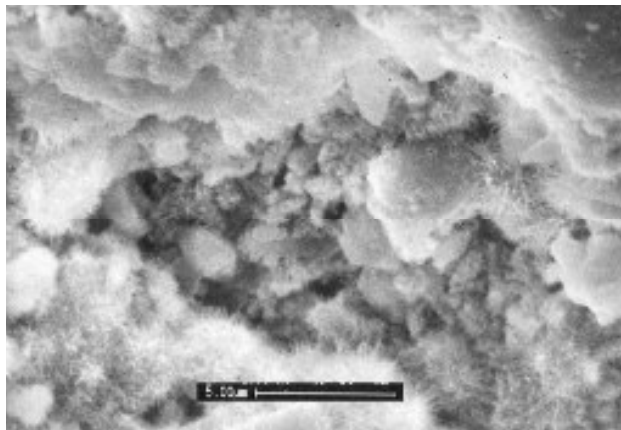
همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی سیمان بعد از ۲۱ روز قرار گرفتن نمونه‌ها در محلول فیزیولوژیک، حضور فاز هیدروکسی آپاتیت با ساختارهای سوزنی و الیافی را تأیید کردند (شکل‌های ۹ و ۱۰).



شکل ۹- تصویر SEM از سیمان بعد از ۲۱ روز نگهداری در محلول فیزیولوژیک



شکل ۸- آنالیز EDAX سیمان (L/P=0.3, 6% Na₂HPO₄) بعد از ۲۱ روز نگهداری در محلول فیزیولوژیک

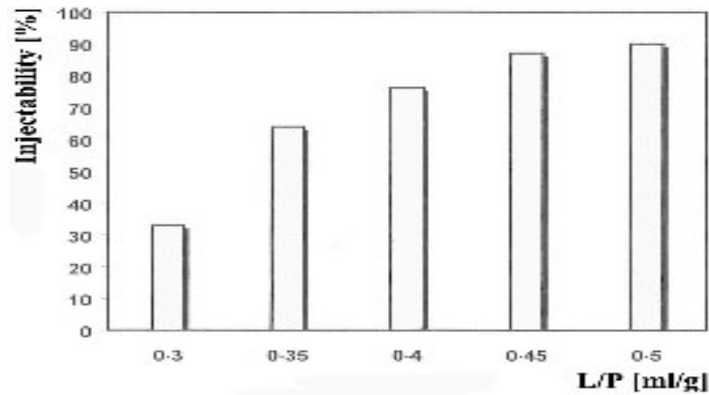


شکل ۱۰- تصویر SEM از سیمان بعد از ۲۱ روز نگهداری در محلول فیزیولوژیک

در بعضی از موارد، سیمان‌های کلسیم فسفاتی به منظور پرکردن حفره‌هایی در بدن به کار می‌روند که جراح به راحتی نمی‌تواند با دست حفره‌ها را پر کند و در ضمن استحکام چندان بالایی نیز مورد نیاز نمی‌باشد. از این رو، استفاده از سرنگ می‌تواند کمک بسیار بزرگی باشد.

اثر تغییرات L/P بر میزان تزریق‌پذیری سیمان در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که افزایش نسبت مایع به پودر در این سیمان باعث تزریق‌پذیری بهتر می‌شود، اما باید

توجه شود که افزایش نسبت L/P، کاهش استحکام را به دنبال خواهد داشت. از این رو از روش تزریق برای پر کردن حفراتی استفاده می‌شود که تحت تنش کمتر بوده و یا تحت تنش نباشند (مانند استخوان‌های جمجمه).



شکل ۱۱- تغییرات تزریق‌پذیری سیمان در برابر تغییر نسبت L/P

۴- نتیجه‌گیری

- از مجموع بررسی‌ها و آزمایش‌های انجام شده در پژوهش حاضر می‌توان به برخی نکات به عنوان نتیجه‌گیری اشاره کرد:
- افزایش غلظت فاز مایع سیمان، از ۱٪ تا ۸٪، افزایش استحکام فشاری سیمان را از ۱۰/۷۲ تا ۱۴/۷۳ مگاپاسکال در پی دارد.
- با طولانی‌تر شدن مدت زمان ماندگاری سیمان در محلول فیزیولوژیک، از ۲۴ ساعت تا ۲۱ روز، استحکام فشاری متوسط آن از ۵/۵۳ تا ۲۸/۱۰ مگاپاسکال افزایش یافت که با توجه به نتایج به دست آمده از FTIR و XRD و ICP می‌توان این افزایش استحکام را به تشکیل و افزایش میزان بلورهای هیدروکسی آپاتیت نسبت داد.
- نتایج حاصل از ICP و FTIR و تصاویر SEM، تأییدی بر تشکیل بلورهای هیدروکسی آپاتیت بعد از گذشت ۲۱ روز می‌باشد و چنین انتظار می‌رود که با گذشت زمان بر مقدار هیدروکسی آپاتیت افزوده گردد.
- قابلیت تزریق‌پذیری این سیمان استخوان با افزایش نسبت L/P بین ۳/۰ تا ۵/۰، از ۳۳ درصد به ۹۰ درصد افزایش یافت.
- آنالیز EDAX نمونه بعد از ۲۱ روز، حضور عناصر کلسیم، فسفر، سدیم و کلر را نشان داد که بخشی از سدیم و کلر از محلول فیزیولوژیک جذب شده‌است. از آنجا که این یون‌ها در مایعات بدن به وفور یافت می‌شوند، به نظر می‌رسد که مانعی برای استفاده از سیمان تهیه شده در کاربردهای پزشکی وجود ندارد.

مراجع

- D.F. Williams, (ed.), Definitions in Biomaterials. Elsevier, Amsterdam, 6-7 (1987).
- O. Bermudez, M.G. Boltong, F.C.M. Driessens, J.A. Planell, "Development of Some Calcium Phosphate Cements from Combinations of α -Tcp, MCPM and CaO," J. Mater.Sci. Mater. Med, 5, 160-163 (1994).
- E. Lerner, S. Sarig, and R. Azoury, "Enhanced Maturation of Hydroxyapatite from Aqueous Solution Using Microwave Irradiation," J. Mater. Med. 2, 138-141 (1991).
- F.C.M. Driessens, M.G. Boltong, I. Khairoun, E.A.P. De Maeyer, M.P. Ginebra, "Applied Aspects of Calcium Phosphate Bone Cement Application,"

5. J.Friberg, E.Fernandez, S.Sarda, M.Nilsson, M.P.Ginebra, "An Exprimental Approach to the Reology Behaviour of Synthetic Bone Calcium Phosphate Cements," Key Engineering Materials, Vols. 192-195, 777-780 (2002).
 6. J.G.C.Wolke, E.M.Ooms, J.A.Jansen, "In Vivo Resorption of a High Strength Injectable Calcium-Phosphate Cement", Key Engineering Materials, Vols.192-195, 793-796 (2002).
 7. M.Khairn, G. Boltong, and etal, " Some factors Controlling the Injectability of Calcium Phosphate Bone Cements, " J. Mat. Sci. Mater. Med., 3, 425-428 (1998).
 8. M.Khairn, G. Boltong, and etal, " Limited Compliance of Apatite Calcium Phosphate Bone Cements With Clinical Requirements "J. Mat. Sci. Mater. Med., 9, 667-671 (1998).
۹. مهران صولتی هاشجین، تأثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت، پژوهشگاه مواد و انرژی (۱۳۷۶).
10. A. Tofighi, S. Mounic, P. Chakravarthy, C. Rey, D.Lee, " Setting Reactions Involved in Injectable Cements Based on Amorphous Calcium Phosphate," Key Engineering Materials, Vols.192-195, 769-772 (2002).
 11. M. komath , H.K. Varma, and R. Sivakumar, " On the Development of an Apatitic Calcium Phosphate Bone Cement " Bull. Mater. Sci., Vol. 23, [2], 135-140 (2000).
 12. k.D. Groot, " Clinical Application of Calcium Phosphate Biomaterials : A Review, " Ceram. Inter. 19, 363-366 (1993).



بررسی اثر CaF_2 بر رفتار تبلور و زینتر شدن کاشی‌های شیشه - سرامیکی سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

سارا بنی جمالی، حمید رضا رضائی، بیژن افتخاری یکتا، واهاک مارقوسیان، حسین قصاعی
گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده: در این تحقیق، اثر تغییر میزان فلورین بر رفتار تبلور و زینتر شدن شیشه-سرامیک‌های سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا روش‌های آنالیز حرارتی DTA، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکپ الکترونی روبشی (SEM) و ریز سختی سنج ویکرز مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که به دلیل سختی و مقاومت شیمیایی قابل قبول می‌توان از شیشه-سرامیک‌های تهیه شده در سیستم مذکور به عنوان کاشی کف استفاده نمود. رنگ سفید پس از پخت گویای قابلیت تزئین زیاد این نوع قطعات با استفاده از روش‌های مرسوم چاپ می‌باشد.

۱- مقدمه

شیشه-سرامیک‌های سیستم $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ را هم می‌توان با استفاده از روش بالک (شکل دهی مستقیم مذاب شیشه) و هم با استفاده از طریق زینتر کردن پودر شیشه تهیه نمود [۱]. به دلیل داشتن خواص شاخص، استفاده از شیشه-سرامیک‌های بالک و زینتر شده در صنعت کاشی رواج پیدا کرده است. امروزه تهیه شیشه-سرامیک‌های مبتنی بر سیستم سه تایی $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ از طریق روش بالک، تحت نام شیشه-سرامیک سرباره ای (با استفاده از عملیات حرارتی دو مرحله ای) و شیشه-سرامیک‌های زینتری متعلق به همین سیستم تحت نام گارنت مصنوعی در روسیه متداول است [۲]. همچنین کاشی‌های زینتر شده شیشه-سرامیکی با نام تجاری نئوپاریس (تولید شده توسط ژاپن) از جمله محصولات موفق شیشه-سرامیکی در صنعت کاشی محسوب می‌شوند که از خواص بارز آنها می‌توان به مواردی نظیر میزان جذب آب برابر با صفر، مقاومت زیاد در برابر یخ زدگی، سختی زیادتر، وزن کمتر (به میزان ۳۰٪) نسبت به سنگ‌های طبیعی و قابلیت شکل گیری به صورت صفحات انحنادار اشاره کرد. فاز بلورین در این نوع کاشی‌ها، فاز سوزنی شکل B-ولاستونیت می‌باشد که به علت داشتن ضریب شکست متفاوت با فاز شیشه زمینه، ظاهری مرمین به محصول می‌بخشد [۳ و ۴]. از دیگر مزایای کاشی‌های شیشه-سرامیکی تهیه شده از این سیستم، امکان دستیابی به محصولاتی با رنگ‌های متنوع و پایدار می‌باشد. در این حالت، عوامل رنگزا درون فاز بلورین حبس شده و منجر به پایداری رنگ محصول با گذشت زمان می‌شود [۵].

گفته شده است در تهیه کاشی‌های شیشه-سرامیکی با استفاده از روش زینترینگ، رسیدن به محصولاتی با استحکام زیاد و متراکم مستلزم انجام زینتر قبل از تبلور است. در واقع می‌باید قبل از انجام تبلور، متراکم شدن صورت بگیرد تا در نهایت محصولی بلورین و فاقد تخلخل به دست آید. پژوهشگران معتقدند که شیشه‌هایی که به صورت حجمی متبلور می‌شوند، جهت استفاده به عنوان شیشه-سرامیک‌های زینتری (و از جمله شیشه-سرامیک‌های ساختمانی) مناسب نیستند زیرا به هنگام پخت به دلیل تشکیل سریع فازهای بلورین، متراکم شدن متوقف می‌شود. بنابراین شیشه‌هایی که دارای تبلور سطحی و ناهمگن هستند به دلیل سرعت تبلور پایین تر، برای استفاده در روش زینترینگ مناسب تر می‌باشند. دو فاکتور کنترل کننده فرایند متراکم شدن، گرانروی شیشه (فاکتور کینتیکی) و سرعت تبلور می‌باشند. با تغییر سرعت حرارت دهی و همچنین کنترل دمای زینتر می‌توان این دو فاکتور را به طور موثری به کار گرفت [۶ و ۷]. ادعا می‌شود در سیستم

مذکور تبلور حجمی به سختی و جدایش فازی فرایدار به صورتی محدود اتفاق می افتد. در صورت زیاد بودن مقدار SiO_2 در این سیستم، تبلور سطحی صورت می گیرد که با افزودن جوانه زای مناسب می توان آن را به حجمی تبدیل نمود [۱۰ و ۱۱]. ترکیباتی نظیر اکسید کروم، اکسید تیتانیوم، اکسید زیرکونیم و ... از جمله جوانه زاهایی هستند که قابلیت ایجاد تبلور حجمی را در این سیستم دارند. گفته شده است اکسید کروم به دلیل قدرت میدان یونی زیاد، منجر به جدایش فازی و سهولت در تبلور می شود به طوری که برای ترکیبات غنی از آنورتیت که در مرز بین دو ناحیه ولستونیت و آنورتیت در دیاگرام سه تایی این سیستم قرار دارند، عملکرد بهتری را نسبت به CaF_2 و TiO_2 از خود نشان می دهد [۱۲ و ۸]. اکسید تیتانیوم از دیگر جوانه زاهای موثر در این سیستم به شمار می رود. اکسید مذکور می تواند در ساختار شیشه هم به عنوان شبکه ساز و هم به عنوان دگرگون ساز عمل کند. پژوهشگران معتقدند که در دماهای پایین کاتیون Ti عمدتاً دارای عدد همسایگی ۴ و در دماهای بالا دارای عدد همسایگی ۶ می باشد. در واقع با افزایش دما، این کاتیون وارد حفرات هشت وجهی شده و با تضعیف ساختار شیشه منجر به کاهش گرانروی و بهبود تبلور می شود. همچنین به دلیل قدرت زیاد میدان یونی، TiO_2 می تواند منجر به ایجاد جدایش فازی و تشکیل فازهای بلورین اولیه تیتاناتی شود. دیده شده است که افزودن TiO_2 منجر به تشکیل یک فاز غنی از Ti^{+4} و یک فاز غنی از Ca^{+2} می شود که در طول فرایند جدایش فازی، این فازهای جدایش یافته با هم اتصال برقرار کرده و فاز بلورین سفن ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$) را تشکیل می دهند. این فاز اولیه، روند جدایش فازی را تسریع کرده و شرایط مناسب را برای تبلور فراهم می کند [۱۴ و ۱۳].

از سوی دیگر ادعا شده است که فلورین از طریق کاهش گرانروی شیشه منجر به افزایش موبیلیته یونهای کمپلکس و تشکیل فازهای بلورین می شود [۶]. همچنین در برخی از سیستم های سیلیکاتی، فلورین موجب جدایش فازی و تشکیل فازهای بلورین فرایدار اولیه ای مثل کاسپیدین ($\text{CaF}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) می شود که تشکیل فازهای بلورین نهایی را آسان می کنند [۸ و ۶].

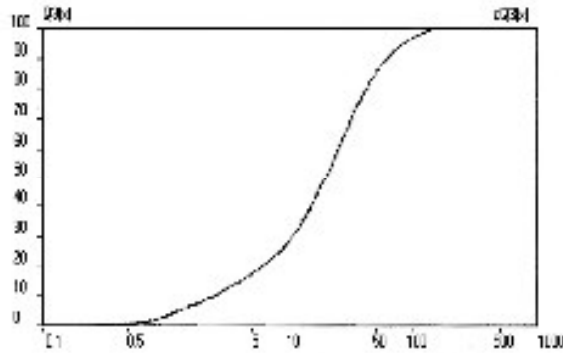
انتخاب سیستم سه تایی $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ در پژوهش حاضر، به دلیل قابلیت ارایه قطعات کاملاً سفید که توانایی رنگ آمیزی و تزئین بیشتر را فراهم می سازد) و همچنین خواص شاخص مکانیکی نظیر استحکام، سختی و مقاومت سایشی زیاد و مواد اولیه ارزان قیمت می باشد. با توجه به مطالب ذکر شده تصمیم گرفته شد که با انتخاب یک ترکیب شیشه معرفی شده در مراجع [۱]، حذف جوانه زای موجود و جایگزینی تدریجی CaF_2 نقش این ماده بر نحوه زینتر شدن، تبلور و خواص فیزیکی و شیمیایی قطعه مورد بررسی قرار گیرد.

۲- فعالیت های تجربی

مواد اولیه مصرفی در این پژوهش، مواد اولیه صنعتی با دانه بندی کوچکتر از ۱ mm و خلوص بالاتر از ۹۸ درصد و شامل آلومینای فیبرونا، سیلیس ستبران، کربنات کلسیم ازنا و فلورین چینی بودند. هر یک از آمیزها پس از اختلاط، به مدت ۱ ساعت در درون بوتله زیرکونی و در دمای 1450°C در کوره الکتریکی ذوب و مذاب حاصل در آب سرد شد. سپس فریت به دست آمده به مدت ۲۵ دقیقه توسط آسیاب ماهواره ای آسیاب شد. شکل (۱) توزیع اندازه ذرات یکی از فریت های مصرفی را پس از این مرحله نشان می دهد. توزیع اندازه ذرات پودر توسط دستگاه Laser Particle Size Analyzer (Fritsch analysette22) مورد بررسی قرار گرفت. پس از حذف TiO_2 ابتدا به میزان ۶،۹ و ۱۲ درصد وزنی CaF_2 به ترکیب مینا افزوده شد (جدول ۱). لازم به توضیح است که جوانه زای استفاده شده در شیشه مینا، TiO_2 بوده است که حذف آن در این پژوهش به دلیل اثر منفی این اکسید بر رفتار زینترینگ صورت گرفت.

به منظور بررسی چگونگی زینتر شدن ترکیبات مذکور، فریت های حاصل به همراه ۲/۰٪ کربوکسی متیل سلولز (بر مبنای وزن خشک فریت) جهت تامین چسبندگی، توسط پرس هیدرولیک تک محوره با فشار اولیه

۱۰MPa و فشار ثانویه ۳۰ MPa شکل داده شد. زینتر کردن نمونه ها در محدوده دمایی °C ۱۰۵۰-۸۵۰ با فواصل دمایی ۵۰ °C، در کوره الکتريکی با سرعت گرمایش (°C/min) ۷ و یک ساعت ماندگاری در دمای بیشینه صورت گرفت. به منظور بررسی رفتار تبلور نمونه ها بر حسب دما، از شیشه هایی با اندازه ذرات کوچکتر از ۷۵ μm و دستگاه آنالیز حرارتی (Netzsch 404) به همراه پودر مرجع آلومینا استفاده شد. اتمسفر انتخاب شده، هوا و سرعت گرمایش ۱۰۰C/min بود. برای شناسایی و بررسی فازهای بلورین تشکیل شده در دماهای مختلف از دستگاه های پراشگر پرتو ایکس (Siemens, D-500 و Jeol JDX, 8030) استفاده شد.



شکل ۱- توزیع اندازه ذرات فریت SF9

جدول ۱- آنالیز اکسیدی شیشه مینا و شیشه های تهیه شده حاوی CaF_2 (بر حسب درصد وزنی)

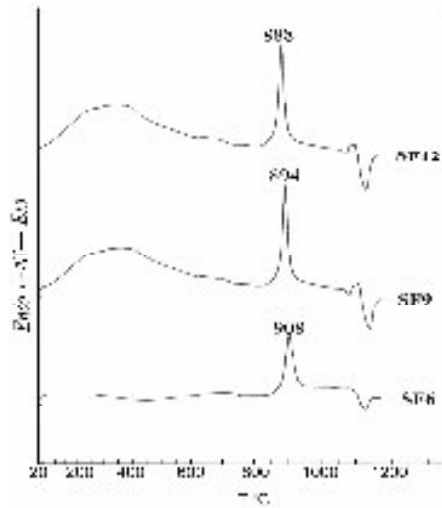
کد نمونه	SiO_2	Al_2O_3	CaO	CaF_2
S	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۰
SF6	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۶
SF9	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۹
SF12	۳۳/۶۳	۴۲/۸۴	۲۳/۵۴	۱۲

به منظور بررسی انقباض خطی پخت از کولیس با دقت (۰/۰۲ mm) و برای اندازه گیری جذب آب از استاندارد EN99 استفاده شد. سختی نمونه ها توسط دستگاه ریزسختی سنج ویکرز (Buehler, Micromete1) تحت بار ۱۰۰ گرم و زمان ۳۰ ثانیه اندازه گیری شد. اندازه گیری مقاومت شیمیایی مطابق با استاندارد EN106، (مربوط به کاشی بدون لعاب) صورت گرفت. ویژگی های ریزساختاری نمونه ها پس از سمباده زنی، پولیش و اچ شیمیایی توسط محلول ۱٪ اسید فلئوئوریدریک به مدت ۱۰ ثانیه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Cambridge S360) بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

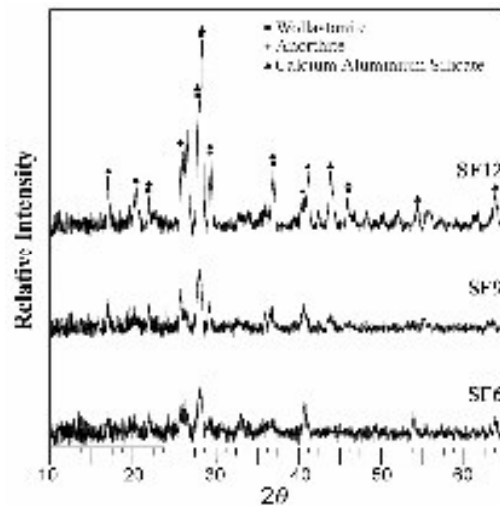
نتایج حاصله نشان داد که اولاً افزودن ۶ درصد وزنی فلورین به شیشه مینا موجب کاهش شدید دمای ذوب شیشه گردید و تهیه شیشه ای هموزن را امکان پذیر ساخت. ثانیاً در مرحله ذوب ترکیبات مختلف مشاهده گردید که ترکیب S از نقطه ذوب بسیار بالایی برخوردار است و در دمای انتخاب شده (°C ۱۴۵۰) به راحتی ذوب و هموزن نمی شود. بنابراین انجام آزمایش های بعدی روی این ترکیب صورت پذیرفت. شکل (۲) الگوهای حاصل از آنالیز DTA شیشه های حاوی مقادیر مختلف فلورین را نشان می دهد. نتایج به دست آمده نشان داد که اولاً با افزایش مقدار CaF_2 ، دمای تبلور کاهش و شدت پیک تبلور افزایش یافت. همچنین مشاهده می شود که با افزایش مقدار فلورین، دمای انتقال به شیشه (Tg) و دمای نرم شوندگی دیلاتومتری

(Td) کاهش می یابند. از آنجایی که تمام شیشه ها در دمای Tg دارای گرانشی تقریباً یکسانی می باشند، می توان گفت که افزایش مقدار فلورین باعث کاهش گرانشی شیشه ها گردیده است.



شکل ۲- الگوهای DTA نمونه های SF12 و SF9 و SF6

شکل ۳ نیز الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های مذکور را پس از ۱ ساعت عملیات حرارتی در دمای پیک تبلور نشان می دهد.

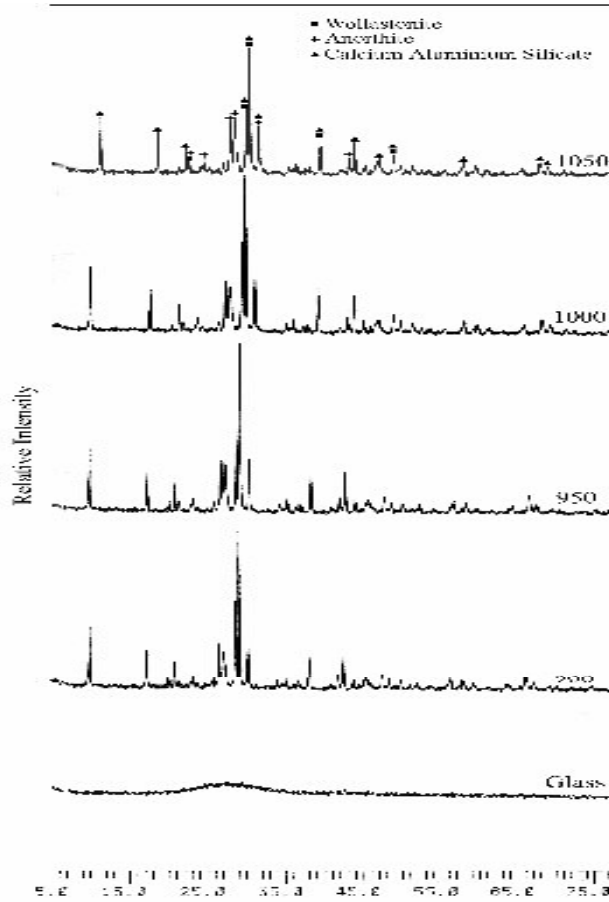


شکل ۳- الگوهای XRD نمونه های زینتر شده در دمای پیک تبلور

همانطور که مشاهده می شود در هر سه نمونه، فازهای بلورین اصلی ولستونیت ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)، آنورتیت ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) و کلسیم آلومینیوم سیلیکات ($\text{Ca}_{5.35}\text{Al}_{10.7}\text{Si}_{5.35}\text{O}_{32}$) می باشند. شکل ۳ نیز افزایش میزان تبلور فازهای مذکور با افزایش مقدار CaF_2 را به خوبی نشان می دهد. اما این شکل همچنین بیانگر آن است که بهبود تبلور در پی افزایش میزان CaF_2 به شیشه، ناشی از مکانیزم های شناخته شده جوانه زنی هتروژن و ایفای نقش جوانه زا توسط CaF_2 نبوده و این امر همانطور که قبلاً نیز بیان شد عمدتاً ناشی از کاهش گرانشی شیشه و تسهیل نفوذ اجزای یونی می باشد.

نحوه تغییرات فازی در طی گرمایش و عملیات پخت تا دمای بیشینه نیز مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس بررسی های انجام گرفته چگونگی تغییرات فازی در هنگام پخت برای هر سه ترکیب ۹، ۱۲ و ۱۶ درصد CaF_2

یکسان بود و به نظر می‌رسد که میزان CaF_2 اضافه شده تاثیری بر نوع فازهایی که در مراحل مختلف متبلور می‌شوند ندارد اما موجب افزایش اندک میزان آنها می‌گردد. شکل ۴ الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه SF9 را پس از پخت در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

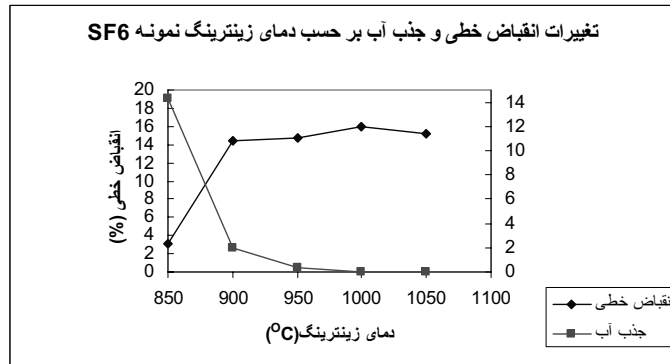


شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه SF9 در دماهای مختلف پخت

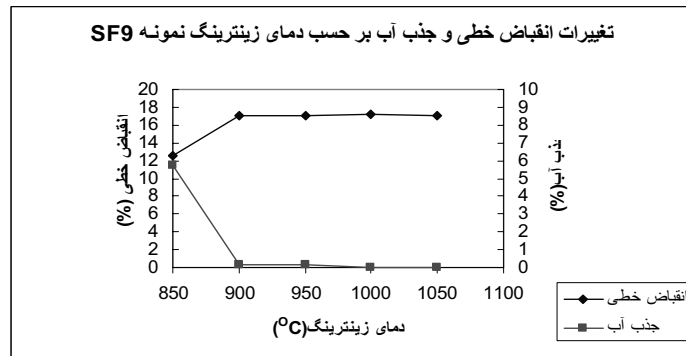
همانطور که مشاهده می‌گردد در مراحل اولیه پخت، ولاستونیت فاز غالب می‌باشد و فازهای آنورتیت و کلسیم آلومینیوم سیلیکات فازهای فرعی محسوب می‌گردد، اما با افزایش دما تا 1050°C از شدت ولاستونیت و کلسیم آلومینیوم سیلیکات کاسته شده و آنورتیت به عنوان فاز غالب خود نمایی می‌کند. با توجه به شکل (۲) و وجود پیک های گرماگیر تیزی که در محدوده دمایی 1100°C وجود دارد و معرف دمای لیکوئیدوس شیشه ها می باشد و با مقایسه شدت نسبی الگوهای ولاستونیت و آنورتیت به نظر می‌رسد که پدیده مذکور عمدتاً ناشی از حلالیت بیشتر ولاستونیت نسبت به آنورتیت در شیشه زمینه با افزایش دما باشد. نقطه ذوب بیشتر آنورتیت نسبت به ولاستونیت می‌تواند تائیدی بر این مدعا باشد.

اشکال ۵، ۶ و ۷، نحوه تغییرات انقباض خطی و درصد جذب آب نمونه های SF6، SF9، SF12 را بر حسب دمای پخت نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه SF6 در مراحل ابتدایی زینتر دارای بیشترین جذب آب و کمترین انقباض خطی می‌باشد و ترکیب SF12 از این نظر بر دو ترکیب دیگر برتری دارد. همچنین در هر سه نمونه بیشترین میزان انقباض در دمای 1000°C صورت می‌گیرد و در دمای 1050°C از میزان انقباض کاسته می‌شود. این رفتار را می‌توان به حلالیت فاز چگالتر ولاستونیت ($2.8-2.99\text{ g/cm}^3$) و

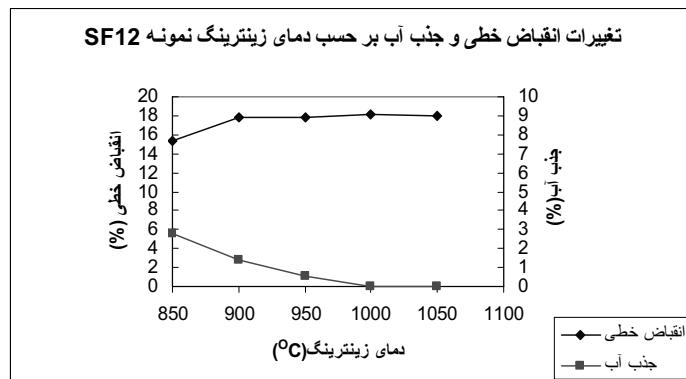
تبدیل آن به شیشه ای با چگالی کمتر مربوط دانست. از سوی دیگر گفته شده است هنگامی که دمای تبلور کاهش یابد، سرعت متراکم شدن نیز کاهش یافته و یا متوقف خواهد گردید [۱۵]. اما دیده می شود که ترکیب SF12 علیرغم آنکه از دمای تبلور کمتری نسبت به دو ترکیب دیگر برخوردار است اما قابلیت زینتر شدن بهتری را از خود نشان می دهد. به نظر می رسد که در مورد اخیر، افزایش CaF_2 تاثیر مثبت دوگانه ای هم بر سرعت متراکم شدن و هم تبلور داشته است. این موضوع شاید ناشی از حلالیت CaF_2 در فاز شیشه به جا مانده باشد.



شکل ۵- تغییرات جذب آب و انقباض خطی پخت نمونه SF6



شکل ۶- تغییرات جذب آب و انقباض خطی پخت نمونه SF9



شکل ۷- تغییرات جذب آب و انقباض خطی پخت نمونه SF12

مقاومت شیمیایی و مقاومت سایشی مناسب از ویژگی های ضروری برای کاشی های کف محسوب می گردند. با توجه به این موضوع، ویژگی های مذکور برای سه ترکیب SF6، SF9 و SF12 اندازه گیری گردید.



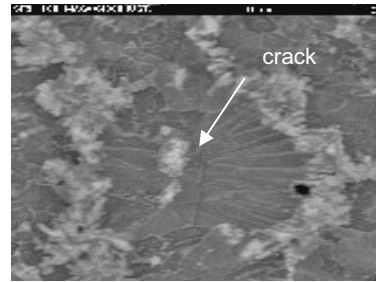
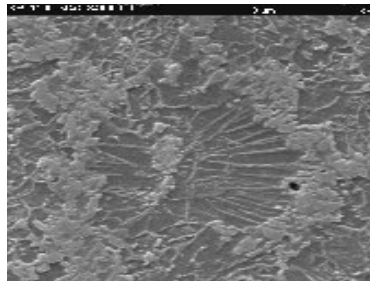
نتایج میکروسختی ویکرز و مقاومت شیمیایی نمونه های پخته شده (در دمای 1000°C) در جدول ۲ آمده است. مقاومت شیمیایی نمونه ها بر حسب درصد کاهش وزن مشخص شده است.

جدول ۲- سختی ویکرز و مقاومت شیمیایی نمونه ها

کد نمونه	SF6	SF9	SF12
سختی ویکرز (VHN)	۵۴۰/۶	۵۶۴/۴۳	۵۹۵
کاهش وزن (%)	۲/۱	۲/۲	۲/۳

دیده می شود که با افزایش مقدار فلورین، سختی نمونه ها اندکی افزایش می یابد. این امر همانطور که قبلا نیز مشاهده شد ناشی از بهبود فرایند تبلور در اثر افزایش میزان فلورین در شیشه می باشد. همچنین با افزایش مقدار فلورین، مقاومت شیمیایی نمونه ها اندکی کاهش می یابد. همانطور که قبلا نیز متذکر شدیم در هر سه نمونه SF6، SF9 و SF12 فلورین در ساختار فازهای بلورین شرکت نمی کند و در فاز شیشه زمینه باقی می ماند. بنابراین نمونه SF12 با داشتن بیشترین مقدار CaF_2 و همچنین تضعیف اتصالات موجود در شبکه شیشه به جا مانده توسط آن [۱۶]، دارای پایین ترین مقاومت شیمیایی است. همچنین با افزایش سرعت جوانه زنی در اثر افزایش فلورین، مرز بین فازهای بلورین و فاز شیشه افزایش می یابد که این مورد نیز منجر به کاهش مقاومت شیمیایی می شود [۱۷].

شکل ۸، بخشی از ریزساختار شیشه-سرامیک SF9، پس از پخت در دمای 1050°C که در دو مود مختلف الف) الکترونیهای ثانویه و ب) الکترونیهای بازگشتی تهیه شده است را نشان می دهد. در این تصویر ذره ای مشاهده می شود که در اثر تنش های مکانیکی ناشی از آسیاب، پرس و همچنین تنش های حرارتی ناشی از سیکل پخت حاوی ریز ترک های شعاعی بسیاری است.



شکل ۸- ریزساختار نمونه SF9

ب) تصویر گرفته شده توسط الکترونیهای بازگشتی

الف) تصویر گرفته شده توسط الکترونیهای ثانویه

بر اساس شکل مذکور، تبلور از سطوح آزاد هر ذره آغاز گردیده، به عمق ذره گسترش یافته و سطوح ترک خورده مراکز ترجیحی برای جوانه زنی فازهای بلورین بوده اند. همچنین بر اساس این تصاویر به نظر می رسد که فاز بلوری هاله ای شکل (احتمالا آنورتیت) دقیقا بر روی سطوح فاز بلوری دیگر (احتمالا ولستونیت) متبلور گردیده است.

۴- نتیجه گیری

بررسی های انجام شده در این پژوهش نشان داد که افزایش تدریجی فلورین موجب کاهش دمای تبلور، افزایش سرعت آن و همچنین بهبود قابلیت زینتر شدن از طریق کاهش گرانبوی و تسهیل نفوذ اجزای یونی می شود. بررسی های میکروسکوپی نیز نشان داد که مکانیزم تبلور در ترکیبات مورد بررسی سطحی می باشد.

میزان فلورین افزوده شده تاثیری بر نوع فازهای متبلور شده (وولاستونیت، آنورتیت و کلسیم آلومینیم سیلیکات) نداشت اما موجب افزایش میزان آنها گردید. همچنین با افزایش دمای زینتر از ۱۰۰۰ تا ۱۰۵۰ °C حلالیت مجدد ولاستونیت در زمینه شیشه مشاهده گردید. بهبود فرایند تبلور ناشی از افزایش مقدار فلورین، افزایش سختی و کاهش مقاومت شیمیایی را در پی داشت. کاهش مقاومت شیمیایی را می توان با عدم شرکت فلورین در ساختار فازهای بلورین و حضور آن در فاز شیشه زمینه مرتبط دانست.

مراجع

1. Strnad , "Glass-Ceramic Materials",Glass Science & Technology, Elsevier,New York,(1986).
2. E.Yu Guseva & M.N.Gulyukin,"Deformation Resistance of Glass-Ceramic Mterials",Glass and Ceramic,58[1-2]:17-20(2001).
3. W.Holand & G.Beall , "Glass-Ceramic Technology",American Ceramic Society,(2003).
4. "Neoparies, Crystallized Glass Neoparies,Building Materials for Interior and Exterior Walls", Nippon Electric Glass Co.Ltd.9(1995).
5. E.Fortanet,A.Pascual,J.Bakali & S.Leon , "Development of New Glass-Ceramic Glazes with Self-Colouring Properties", Cer.Acta,14:52-64(2002).
6. K.Sujirote ,R.D.Rawlings & P.S.Rogers,"Effect of Fluoride on Sinterability of a Silicate Glass Powder", J.Europ.Ceram.Soc.,18:1325-1330(1998).
7. C.Lira,A.P.Novaes de Oliveira & O.E.Alarcon,"Sintering and Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ Glass Powder Compacts",Glass Technol ,42:91-96(2001).
8. S.N.Salama,S.M.Salman & H.Darwish,"The Effect of Nucleation Catalyst on Crystallization Characteristics of Aluminosilicate Glasses",Ceramic Silikaty ,46[1]:15-23(2002).
- ۹- وهاک مارقوسیان، " شیشه : ساختار، خواص و کاربرد " ، دانشگاه علم و صنعت ایران(۱۳۸۱).
10. P.W.McMillan , "Glass-Ceramics",Academic Press,London,(1979),P.16-20.
11. R.G.Duan & K.M.Liang,"A Study on the Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ System Glasses", Journal of Materials Processing Technology,75:235-239(1998).
12. J.A.Topping,"Glass-Ceramics from the System CaO-Al₂O₃-SiO₂", Am.Ceram.Soc.Bull,56[6]:574-577(1977).
13. R.G.Duan,K.M.Liang & S.R.Gu,"Effect of Changing TiO₂ Content on Structure and Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ System Glasses",J.Europ.Ceram.Soc,18:1729-1735(1998).
14. L.He,S.Tang & H.Du,"Effect of the TiO₂ -Fraction on the Glass-Ceramic Crystallization in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂ ", Intercceram ,47[6]:387-388(1998).
15. E.M.Rabinovich , "Review: Preparation of Glass by Sintering ", J.Mater.Sci,20:4259-4297(1985).
16. P.W.McMillan , "Glass-Ceramics",Academic Press,London,(1979).
17. B.Eftekhari Yekta,B.Tabatabaei & S.Hashemi Nia , "Preparation of Acid-Resistance Glass and Glass-Ceramics Using Copper Slag ",Industrial Ceramics,24[2]:115-121(2004).

آقایان مهندس حسین قصابی و مهندس عباسعلی قصابی

مصیبت وارده را خدمتتان تسلیت عرض نموده و برای آن مرحوم آمرزش و علو درجات و برای شما و بازماندگان صبر و سلامتی آرزو مندیم.

انجمن سرامیک ایران



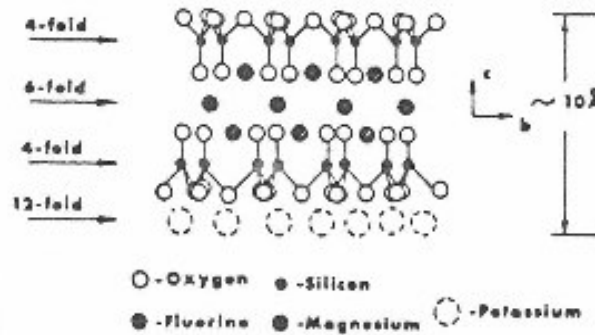
ساخت شیشه سرامیک تراشکاری شونده میکای فلونور

صدیقه خطیب زاده^۱، بیژن افتخاری یکتا^۲، ماندانا شیخانی^۳، سیدبهبزاد طباطبائی^۳
 پژوهشکده صنایع رنگ، دانشکده مواد دانشگاه علم و صنعت ایران،^۳ پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده: در این پژوهش با انتخاب یک فرمول میناء و تغییر درصد وزنی اجزای اصلی که در فاز بلوری میکای فلونور شرکت دارند (F^-, B^{+3}, K^+) ترکیب شیشه - سرامیک مناسب از نظر قابلیت تراشکاری و استحکام حاصل شد. در این مسیر برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی قطعات شیشه - سرامیک از روش‌های آنالیز XRD, DTA, SEM, PSA و اندازه‌گیری استحکام خمشی و ریزسختی استفاده گردید. نتایج حاصل از این تحقیق نشان می‌دهد که با افزایش میزان F^- و K^+ خواص شیشه - سرامیک بهبود می‌یابد. میانگین استحکام خمشی و ریزسختی ترکیب بهینه به ترتیب برابر ۴۲MPa و ۲/۵Gpa بود.

۱- مقدمه

ساختمان ترکیبات مختلف میکای فلونور شبیه به میکاهای طبیعی می‌باشد با این تفاوت که در این ساختمان یون‌های فلونور جایگزین یون‌های هیدرواکسید شده‌اند. پائولینگ فرمول عمومی $KX_nY_4O_{10}(OH,F)_2$ را برای ترکیبات مختلف میکا پیشنهاد کرده است [۱]. در این فرمول $3 \leq n \leq 2$ ، X نمایانگر کاتیون‌هایی با عدد کوردیناسیون ۶ و Y نمایانگر کاتیون‌هایی با عدد کوردیناسیون ۴ (به ویژه Si^{4+} و Al^{3+}) می‌باشد. با در نظر گرفتن این فرمول، برای ترکیبات میکای فلونور فرمول عمومی $ZX_nY_4O_{10}F_2$ که در آن Z نشانگر کاتیون‌هایی با عدد کوردیناسیون ۱۲ (معمولاً K و در برخی از موارد Ca, Ba یا Na) می‌باشد، حاصل می‌گردد. شکل (۱) ساختمان میکای فلونور تتراسیلیسیک ($K_2Mg_5Si_8O_{20}F_4$) را نشان می‌دهد.



شکل ۱- ساختمان میکای فلونور تتراسیلیسیک

این ساختمان از دو لایه چهار وجهی SiO_4 و یک لایه میانی هشت وجهی که عناصر سازنده آن دو یون F و چهار یون O می‌باشد و کاتیون‌های منیزیم در آن قرار دارد تشکیل شده است. در حقیقت دو لایه چهار وجهی بوسیله یون‌های منیزیم موجود در هشت وجهی محکم به یکدیگر متصل می‌شوند. یون‌های K موجود در کوردیناسیون ۱۲ تایی نیز دو ورقه مجاور را به یکدیگر متصل می‌کنند. مشخصه کلیواژ صفحه‌ای کانی‌های میکا بین این ورقه‌ها قرار دارد.

میکایی که در مواضع چهار وجهی آن فقط Si موجود باشد تتراسیلیسیک، میکایی که علاوه بر Si دارای Al نیز باشد و نسبت Si/Al در آن برابر ۳ باشد تری‌سیلیسیک و میکایی که در مواضع چهار وجهی آن تعداد یکسانی از Si و Al قرار گرفته باشد میکای دی‌سیلیسیک نامیده می‌شوند. لازم به ذکر است که در مواضع

هشت وجهی نیز علاوه بر Mg^{2+} کاتیون‌های دیگری همچون Li^+ , Ti^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} می‌توانند قرار گیرند. شناخت و سنتز شیشه - سرامیک‌های ماشینکاری شونده بر پایه میکای فلئوئر به اوایل سال ۱۹۷۰ باز می‌گردد [۲]. ویژگی منحصر به فرد این شیشه - سرامیک‌ها آن است که می‌توان این قطعات را بوسیله ابزار آلایتهای ماشینکاری فلزات بکار می‌رود براحتی تراشکاری نمود. این قابلیت از توانایی کلیواژ ساختمان بلوری میکای فلئوئر و ریز ساختاری که در آن ردیفی از بلورهای ورقه‌ای و درهم قفل شده میکا در یک زمینه ترد شیشه‌ای پراکنده می‌باشد نشأت می‌گیرد. وجود چنین ریزساختاری موجب می‌شود که به هنگام تراشکاری، ترک‌های ناشی از تراشنده پس از پیشروی در صفحات کلیواژ بلورهای میکا به بلورهای دیگری که صفحات کلیواژ آنها عمود بر جهت پیشروی ترک قرار دارند برخورد کرده، با تغییر مسیر در فصل مشترک بلور - شیشه به پیشروی خود ادامه دهند. چنین حالتی موجب می‌شود که قطعه را بدون آنکه تخریب شود بتوان تراشکاری نمود [۳]. میزان صافی سطح قطعه پس از عملیات تراشکاری تابعی از درصد حجمی ذرات بلوری میکای فلئوئر، نسبت طول به ضخامت بلورها و میزان درهم قفل شدنشان می‌باشد [۴ و ۳].

شیشه - سرامیک‌های بر پایه میکای فلئوئر از ضریب دی‌الکتریک بسیار بالایی [۵] برخوردار می‌باشند و به خاطر وجود ریزساختار یکنواخت و در هم قفل شده بلورهای میکای فلئوئر، در برابر شوک حرارتی مقاوم هستند. این ویژگی‌ها همراه با قابلیت ماشینکاری و خواص مکانیکی مناسب آنها موجب شده است که این ماده کاربردهایی همچون انواع چرخ دنده، مقره‌های الکتریکی ولتاژ بالا 40 KV/mm^2 ، نگهدارنده نمونه در میکروسکوپ‌های میدان یونی، بوبین‌های سیموگراف، قاب تلسکوپ اشعه گاما، نگهدارنده‌های مرزی در شاتل فضایی، میکروویو و پایه در قطعات الکترونیک را به خود اختصاص دهد [۵ و ۲]. هدف از این مقاله تعیین درصد وزنی مناسب اجزاء تشکیل دهنده شیشه اولیه به منظور سنتز شیشه - سرامیک میکای فلئوئر با خواص مکانیکی و قابلیت ماشینکاری مناسب می‌باشد.

۲- روش کار

جدول ۱ درصد وزنی آمیزهای انتخاب شده در این پژوهش را نشان می‌دهد. برای تامین اکسیدهای مذکور در هر آمیز به ترتیب از سیلیس ده حاجی اسیدشویی شده (با خلوص بیش از ۹۹ درصد)، پودر آلومینای ژاپنی (با خلوص ۹۸ درصد)، کربنات منیزیم (با خلوص ۹۸ درصد)، فلورید منیزیم (۹۸ درصد)، کربنات پتاسیم (۹۸ درصد) و اسیدبوریک صنعتی ترکیه (۹۸ درصد) استفاده شد.

جدول ۱- درصد وزنی آمیزهای مختلف

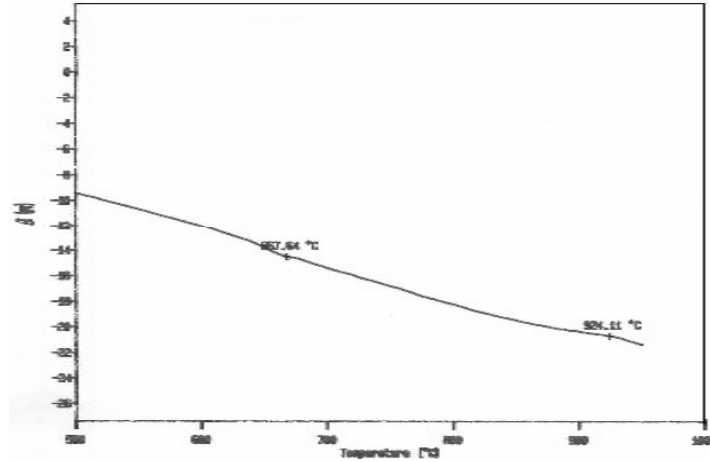
GC.۷	GC.۶	GC.۵	GC.۴	GC.۳	GC.۲	GC.۱	آنالیز شیمیایی (wt%)
۳/۹۱	۴/۰۸	۸	۶	۴/۱۷	۴/۰۹	۴	K_2O
۹	۵	۶/۶۸	۶/۸۴	۷/۳۱	۷/۱۶	۷	B_2O_3
۴۱/۰۹	۴۲/۹۰	۴۰/۱۳	۴۱/۰۶	۴۳/۸۷	۴۲/۹۳	۴۲	SiO_2
۱۹/۵۶	۲۰/۴۳	۱۹/۱۱	۱۹/۵۵	۲۰/۸۹	۲۰/۴۴	۲۰	MgO
۱۶/۶۳	۱۷/۳۶	۱۶/۲۴	۱۶/۶۲	۱۷/۷۶	۱۷/۳۸	۱۷	Al_2O_3
۹/۷۸	۱۰/۲۱	۹/۵۵	۹/۷۷	۶	۸	۱۰	F

هر آمیز پس از مخلوط شدن، در کوره الکتریکی و در دمای $1400^\circ C$ به مدت ۱ ساعت درون بوتله زیرکونی ذوب شد. مذاب حاصله پس از آنکه درون قالب فولادی شکل داده شد در دمای $600^\circ C$ به مدت نیم ساعت تنش زدایی شد. عملیات حرارتی به منظور متبلور کردن شیشه در درون کوره الکتریکی و در دمای $925^\circ C$ به مدت ۸ ساعت، با سرعت گرم کردن $5^\circ C/min$ انجام شد. تعیین محدوده دمای عملیات حرارتی و همچنین دمای تنش زدایی با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی DTA مدل STA-1640 ساخت شرکت Polymer

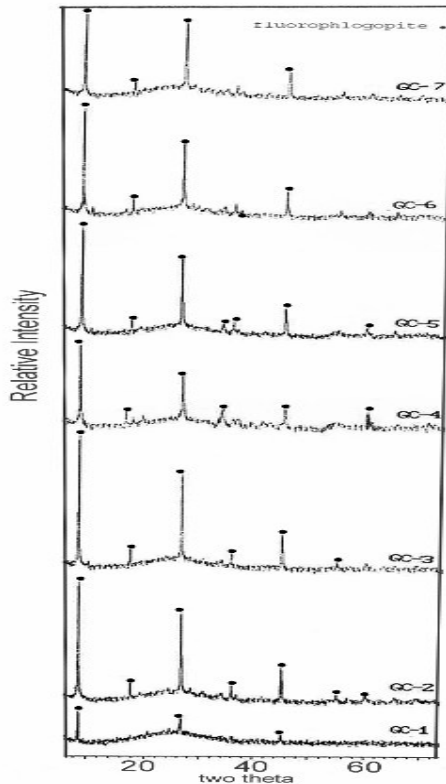


Labratories انجام شد. شکل (۲) نتیجه این آزمایش را نشان می‌دهد.

شناسایی نوع فاز یا فازهای بلورین ایجاد شده پس از عملیات حرارتی در قطعات شیشه - سرامیک با استفاده از دستگاه پراشگر پرتو ایکس (Siemens, D-500) انجام گرفت. در تمامی آزمایش‌ها وزن نمونه‌های آزمایش شده ۳ گرم و دانه‌بندی پودر بین ۴۵ الی ۶۰ میکرون انتخاب شد. شکل ۳ نتیجه حاصل از این آزمایش‌ها را برای شیشه‌های متبلور شده ۱ تا ۷ نشان می‌دهند.



شکل ۲- گرماگاشت DTA شیشه GC.۱



شکل ۳- منحنی پراش XRD نمونه‌ها

بررسی ریز ساختار و چگونگی توزیع ذرات بلورین در هر یک از قطعات شیشه - سرامیک با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Stereo Scane 360 ساخت شرکت Leica Cambridge انجام شد. همچنین استحکام خمشی شیشه - سرامیک‌ها به صورت سه نقطه‌ای و با دستگاه Instron مدل ۱۱۹۶ انجام شد. ابعاد نمونه‌ها برای این آزمایش ۱۲×۵×۵۰ میلی متر مکعب و تعداد نمونه اندازه‌گیری شده برای هر ترکیب پنج عدد بود. (با اعمال بار ۱۰۰g به مدت ۳۰ ثانیه). برای اندازه‌گیری سختی از دستگاه ریز سختی سنج ویکرز photoplan استفاده شد. قابلیت ماشینکاری شدن هر یک از قطعات شیشه - سرامیک با سوراخکاری آنها توسط مته معمولی (با قطر ۵ میلی‌متر) و سپس اندازه‌گیری توزیع اندازه ذرات پودر حاصل از ماشینکاری با اندازه‌گیری بزرگی ذرات با استفاده از پرتو لیزری و با دستگاه Analysette 22 ساخت شرکت Fritsch صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

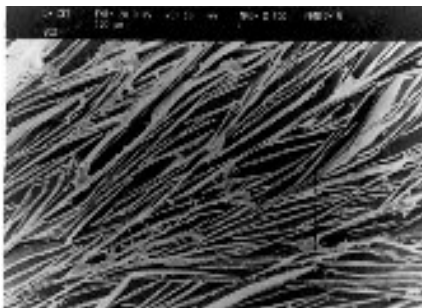
همانطور که در بخش اول نیز بیان شد شیشه - سرامیک‌های تراشکاری شونده می‌توانند حاوی فازهای

بلورین متفاوتی از خانواده میکا باشند. بدیهی است که نه تنها تفاوت در نوع میکای متبلور شده می‌تواند بر قابلیت تراشکاری قطعه و خواص مکانیکی آن موثر باشد [۳] بلکه ویژگی‌های دیگری همچون ترکیب و مقدار فاز شیشه باقیمانده و چگونگی رشد ذرات بلورین میکا (از نظر نسبت قطر به ضخامت) نیز می‌توانند بر این ویژگی‌ها تاثیر گذراند [۶]. گفته می‌شود که پارامترهایی از قبیل درصد حجمی زیاد فاز بلورین میکای فلوئور، کوچکی اندازه ذرات بلورین، نسبت قطر به ضخامت زیاد ورقه میکا و درهم قفل شدگی زیاد ذرات بلورین میکا در سهولت تراشکاری قطعه دخیل می‌باشند [۳ و ۷]. پس هر عاملی که موجب شود ویژگی‌های مذکور در قطعه ایجاد گردد بر کیفیت آن اثر مثبت خواهد داشت. گفته شده است که برای رشد ورقه‌هایی با نسبت قطر به ضخامت زیاد می‌بایست الف) جوانه زنی فاز میکا را تا دمای نسبتاً بالا یعنی دمائی که رشد ناگهانی صورت می‌گیرد به تاخیر انداخت، ب) با محدود کردن غلظت پتاسیم (اتصال دهنده ورقه‌ها) رشد قطری را نسبت به رشد ضخامتی افزایش داد و ج) گرانیوی شیشه باقیمانده را با افزایش B_2O_3 کاهش داد تا دیفوزیون سریعتر اجزاء به لبه‌های بلور امکان‌پذیر شود [۷]. انتخاب ترکیبات مختلف موجود در جدول (۱) نیز بر این اساس صورت گرفت. ترکیب G.C.۱ در این جدول فرمول میناء بوده و با توجه به محدوده اعلام شده برای این نوع شیشه-سرامیکها در مرجع [۳] انتخاب گردید. و ترکیبات دیگر بر این اساس انتخاب شدند که بتوان تاثیر درصدهای وزنی متفاوتی از یون‌هایی همچون B^{3+} ، K^+ و F^- را (با ثابت نگه داشتن درصد وزنی بقیه عناصر در هر فرمول) در شیشه - سرامیکها مورد بررسی قرار داد. بر این اساس شیشه‌های GC۲ و GC۳ بر اساس تغییر فلوئورنسبت به فرمول مینا یعنی GC۱، ترکیبات GC۴ و GC۷ بر اساس تغییر K_2O نسبت به فرمول مینا و ترکیبات GC۲ و GC۷ بر اساس تغییر B_2O_3 نسبت به فرمول مینا تهیه شدند.

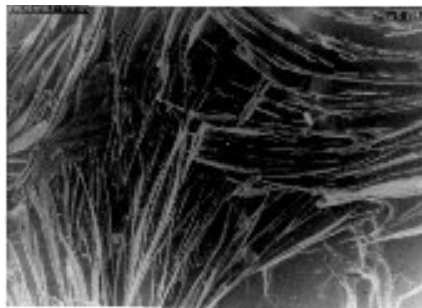
جدول ۲- نتایج آزمایشهای انجام شده بر روی نمونه‌ها

GC.۷	GC.۶	GC.۵	GC.۴	GC.۳	GC.۲	GC.۱	خواص بررسی شده
۷۹	۶۵	۶۵/۵	۴۰/۷	۱۰۰	۷۹	۹/۵	شدت نسبی صفحه (۰+۱) فاز میکا (%)
متوسط	متوسط	بسیار خوب	خوب	خوب	خوب	بد	قابلیت تراشکاری
فلوگوپیت	فلوگوپیت	فلوگوپیت	فلوگوپیت	فلوگوپیت	فلوگوپیت	فلوگوپیت	فاز بلورین
<۸/۸۵	<۷/۹۷	<۴/۸۶	<۵/۴۳	<۷/۷۱	<۸/۷۷	<۸/۵۸	d_{50} ناشی از تراشکاری (μm)
۵/۵	۹	۴۲	۱۴	۷/۵	۱۶/۵	۲۵/۵	استحکام MPa
۴/۵۱	۲/۹۲	۲/۵۱	۳/۰۳	۳/۲۵	۴/۴۶	۴/۰۸	سختی GPa

جدول (۲) ماحصل آزمایش‌های XRD، استحکام خمشی، ریزسختی، قابلیت تراشکاری و چگونگی توزیع اندازه ذرات پودرهای ناشی از تراشکاری هر یک از این شیشه - سرامیکها را نشان می‌دهد. همانگونه که در جدول (۲) دیده می‌شود در میان این ترکیبات سه ترکیب GC۲، GC۳ و GC۴ از قابلیت تراشکاری خوب، دو ترکیب GC۶، GC۷ از قابلیت تراشکاری متوسط، ترکیب GC۱ از قابلیت تراشکاری بد و ترکیب GC۵ از قابلیت تراشکاری خیلی خوب برخوردار بودند.



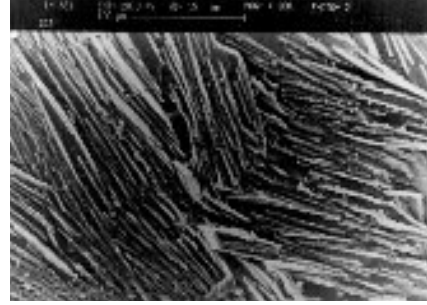
شکل ۵- ریزساختار نمونه GC.۲ پس از عملیات حرارتی (بزرگنمایی ۳۰۰)



شکل ۴- ریز ساختار نمونه GC.۱ پس از عملیات حرارتی (بزرگنمایی ۳۰۰)

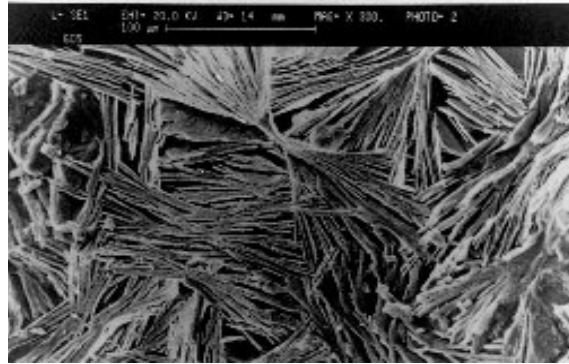


شکل ۷- ریزساختار نمونه GC.۴ پس از عملیات حرارتی (بزرگنمایی ۳۰۰)



شکل ۶- ریز ساختار نمونه GC.۳ پس از عملیات حرارتی (بزرگنمایی ۳۰۰)

علت ویژگی تراشکاری بد در شیشه - سرامیک GC۱، با توجه به شدت پیک پراش پرتو ایکس صفحه (۰۰۱) فاز فلوگوپیت در این شیشه سرامیک، را می‌توان به میزان تبلور اندک در شیشه مذکور مربوط دانست. اما برای درک تفاوت قابلیت تراشکاری بین ترکیبات دیگر مجدداً می‌بایست تفاوت‌های ریزساختاری بین آنها را مورد ارزیابی قرار داد. تصاویر ۴ تا ۱۰ به ترتیب ریز ساختار شیشه سرامیک‌های GC.۱ تا GC.۷ را که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده‌اند نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود

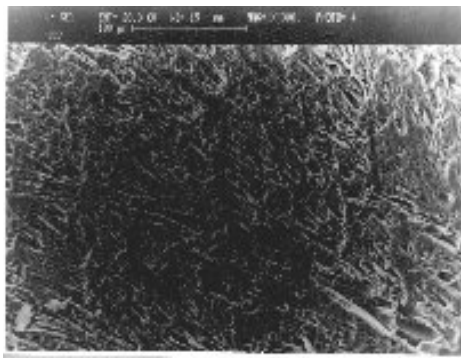


شکل ۸- ریز ساختار نمونه GC.۵ پس از عملیات حرارتی (بزرگنمایی ۳۰۰)

ریزساختار شیشه - سرامیک GC۵ از نظر کوچکی خوشه‌های بلورین و میزان درهم قفل شدن آنها از ریز ساختار بقیه شیشه - سرامیک‌ها کاملاً متمایز و اندازه ورقه‌های میکا در آن کوچکتر از صد میکرون می‌باشد. بنابراین همانگونه که محققین دیگر نیز قبلاً گزارش کرده‌اند در این مورد وجود چنین ریز ساختاری موجب بر خورداری شیشه - سرامیک GC۵ از قابلیت تراشکاری بسیار زیاد و همچنین استحکام بیشتر نسبت به نمونه‌های دیگر می‌باشد [۸۹]. شیشه - سرامیک مذکور از نظر متوسط اندازه ذرات پودر حاصل از سوراخکاری و همچنین سختی نیز با دیگر قطعات مورد بررسی متفاوت می‌باشد. از جدول (۲) می‌توان مشاهده کرد که متوسط اندازه ذرات پودر حاصل از سوراخکاری این شیشه سرامیک و همچنین سختی آن نسبت به شیشه - سرامیک‌های دیگر از کمترین مقدار برخوردار می‌باشد. گفته می‌شود ابعاد پودر حاصل از تراشکاری به ابعاد ورقه‌های بلورین میکا در قطعه شیشه - سرامیک بستگی دارد [۹]. بنابراین همانطور که از تصاویر میکروسکوپی نیز مشاهده گردید، می‌توان نتیجه گرفت که ورقه‌های بلورین فلوگوپیت در شیشه - سرامیک GC۵ ابعاد کوچکتری نسبت به شیشه - سرامیک‌های دیگر دارند. این ابعاد ریز استحکام زیاد این شیشه سرامیک را نیز در مقایسه به دیگر شیشه - سرامیک‌ها توجیه می‌نماید زیرا گفته شده است زمانی که ابعاد ورقه‌های بلورین میکا بزرگتر از ۴/۵ میکرون باشد استحکام قطعه با توان یکم قطر ورقه نسبت عکس خواهد داشت [۸۳]. گفته می‌شود این حالت به تمرکز تنش در فصل مشترک بلور - شیشه، ناشی از عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی فاز میکا با زمینه شیشه مربوط می‌شود که با بزرگتر شدن ابعاد ذرات

بلورین، بزرگتر شدن تنش‌های ایجاد شده، که گاه با ایجاد ریز ترک همراه است و در نتیجه کاهش استحکام را به همراه خواهد داشت [۳ و ۴ و ۸]. باید توجه داشت که سختی ماده فاکتور دیگری است که در قابلیت تراشکاری شیشه - سرامیک اثر دارد. واضح است که موادی که سختی کمتری دارند از قابلیت تراشکاری بیشتری نیز برخوردار باشند.

نکته دیگری که از دیدگاه علم مواد قابل توجه است، مغایرتی است که در وهله اول به نظر می‌رسد نتیجه حاصل از روند افزایش میزان کاتیون K^+ بر ویژگی تراشکاری قطعه شیشه - سرامیک با اکثریت منابع علمی دیگر دارا می‌باشد. همانطور که قبلاً ذکر شد برخی از محققین معتقدند که به منظور بهبود قابلیت تراشکاری شیشه - سرامیک‌های میکای فلئوئور (از طریق افزایش نسبت قطر به ضخامت ورقه‌های میکا) می‌بایست تا حد امکان غلظت K^+ را در شیشه کاهش داد [۷ و ۸]. اما Chyung و همکارانش معتقدند که کاهش غلظت K^+ در شیشه می‌تواند کاهش احتمال جوانه‌زنی بلورهای میکا را نیز در پی داشته باشد [۸]. با تأیید این نظر و با توجه به تصویر (۸) به نظر می‌رسد که در پژوهش حاضر افزایش غلظت K^+ در شیشه اولیه موجب افزایش قابلیت جوانه‌زنی فاز بلوری میکا و از سوی دیگر کاهش نسبت قطر به ضخامت بلورهای میکا (از طریق افزایش سرعت رشد ضخامت) را به همراه داشته است. گفته شده است که نسبت قطر به ضخامت برابر با ۱۲، بیشترین میزان استحکام را به همراه دارد و نسبت‌های بزرگتر از آن تأثیری بر افزایش استحکام ندارد [۱۰]. بنابراین به نظر می‌رسد کاهش استحکام ناشی از تنش‌ها و احتمالاً ترک‌های ناشی از عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی دو فاز شیشه باقی مانده و بلور میکا که با رشد قطری رابطه مستقیم دارد نقش مهمی را در کاهش استحکام نمونه‌های حاوی K_2O کم ایفا می‌نماید.



شکل ۱۰- ریزساختار نمونه GC.۷ پس از عملیات حرارتی (بزرگنمایی ۳۰۰)



شکل ۹- ریزساختار نمونه GC.۶ پس از عملیات حرارتی (بزرگنمایی ۳۰۰)

کاهش تدریجی فلئوئور از ۱۰ به ۶ درصد وزنی، کاهش استحکام و همچنین کاهش سختی قطعات شیشه - سرامیک را به ترتیب از ۲۵/۵ MPa و ۴/۰۷ GPa (در ترکیب GC۱) به ۷/۵ MPa و ۳/۲۵ GPa (در ترکیب GC۳) به دنبال داشت. با توجه به نقش کمک ذوب گونه فلئوئور در ترکیب شیشه [۱۱] انتظار می‌رفت که کاهش این ماده افزایش خواص مکانیکی را به همراه داشته باشد اما با توجه به آنکه ماده اولیه تامین کننده فلئوئور در این پژوهش MgF_2 بود، نتایج مذکور معقول به نظر می‌آید. زیرا گفته می‌شود که MgF_2 در ترکیب این نوع شیشه‌ها به عنوان عامل جوانه‌زای فازهای بلورین عمل می‌کند [۸ و ۱۲ و ۱۳]. با توجه به این موضوع می‌توان انتظار داشت که کاهش درصد وزنی MgF_2 کاهش تعداد مراکز جوانه‌زنی و در نتیجه افزایش بیش از حد قطر ورقه‌های میکا را در پی داشته باشد که این حالت خود اثر سوء بر استحکام و سختی قطعه خواهد داشت.

نحوه تغییر استحکام و سختی قطعات شیشه - سرامیک با تغییر درصد وزنی B_2O_3 از روند خاصی تبعیت نکرد و نتایج حاصل با توجه به داده‌ها و اطلاعات موجود غیر قابل توضیح می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

- از انجام این پژوهش نتایج ذیل حاصل گردید:
- با افزایش درصد K_2O در ترکیب شیشه قابلیت تراشکاری، سختی و استحکام قطعه شیشه - سرامیک افزایش می‌یابد.
- با توجه به تصاویر میکروسکوپی SEM و نتایج XRD، به نظر می‌رسد که بهبود خواص شیشه - سرامیک (ناشی از بیشتر شدن درصد K_2O) از افزایش درصد حجمی، ریزتر شدن و بی‌نظمی بیشتر در نحوه آرایش خوشه‌های بلوری فاز میکای فلوتور سرچشمه می‌گیرد.
- افزایش K_2O در ترکیب شیشه از طریق کاهش نسبت قطر به ضخامت بلورهای ورقه‌ای میکای فلوتور و در نتیجه کاهش تنش ناشی از عدم انطباق ضرایب انبساط حرارتی فاز بلوری و زمینه شیشه، موجب افزایش استحکام ترکیب GC5 نسبت به ترکیبات دیگر می‌گردد.
- به نظر می‌رسد کاهش میزان F، از طریق کاهش میزان MgF_2 ، موجب کاهش مقدار مراکز جوانه‌زنی و در نتیجه رشد افراطی قطر ورقه می‌شود. این حالت کاهش استحکام و سختی را در پی خواهد داشت.

مراجع

1. Daniels, W.H. & Moore, R.E., "Crystallization of a Tetrasilicic Fluoromica Glass", J. Am. Ceram. Soc., 58: 217-221 (1975).
2. Beall, G.H., "Design of Glass-Ceramic", Reviews of Solid State Science, World Scientific Publishing Company, 3: 333-354 (1989).
3. Grossman, D.G., "Machining a Machinable Glass-Ceramic", Vacuum, 28: 55-61 (1977).
4. Grossman, D.G., "Machinable Glass-Ceramic Based on Tetrasilicic Mica", J. Am. Ceram. Soc., 55: 446-449 (1972).
5. Strand, Z., "Glass-Ceramic Materials", Glass Science and Technology, Elsevier, New York, PP: 107-110 (1986).
6. Rothenberg, B.G., "Glass Technology", Noyes Data Corporation, New Jersey, PP: 233-235 (1976).
7. Meyers, R.A., "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Academic Press, New York, Volume 7, PP: 450-455 (1987).
8. Chyung, C.K., Beall, G.H. and Grossman, D.H., "Microstructure & Mechanical Properties of Mica Glass-Ceramic", in Tenth International Congress on Glass, Part II, Edited by Kunugi, M., Tashiro, M. and Saga, N., The Ceramic Society of Japan, Kyoto, Japan, PP: 14.33-14.47 (1974).
9. Saraswati, V., "Development of a Machinable Glass-Ceramic", Advanced Ceramic, PP: 193-197 (1990).
10. Wachtman, John B., "Mechanical Properties of Ceramics", John Wiley & Sons, New York (1996).
11. Likitvanichkul, S. and Lacourse, W.C., "Effect of Fluorine Content on Crystallization of Canasite Glass-Ceramics", J. Mat. Sci., 30: 6151-6155 (1995).
12. Hamasaki, T., Katsuya, Eguchi, Yoshinori, Koyanagi, Matsumoto, A., Utsunomiya, T. and Koba, K., "Preparation and Characterization of Machinable Mica Glass-Ceramic by the Sol-Gel Process", J. Am. Ceram. Soc., 71[12]: 1120-1124 (1988).
13. Dalal, K.H. and Davis, P.F., "Beta Spodomene-Mica Glass-Ceramic I, Phase Evolution and Microstructure", Ceramic Bulletin, 56: 991-997 (1977).

بررسی تأثیر مواد اولیه مختلف حاوی منیزیا بر خواص جرمهای ریختنی آلومینا - منیزیا

رحیم نقی زاده^۱، سعید شهزاد^۲، زیارتعلی نعمتی^۳، منوچهر مندگاریان^۴، الهام ملک محمدی^۱

^۱دانشگاه علم و صنعت ایران، ^۲دانشگاه آزاد اسلامی، ^۳دانشگاه صنعتی شریف، ^۴شرکت نسوز پارس

چکیده: کاربرد جرمهای ریختنی آلومینا- منیزیا و آلومینا- اسپینل به جای آجرهای آلومینا بالا در پاتیل های فولاد (به جز خط سرباره) در برخی از کارخانه ها معمول شده است. در جرمهای آلومینا- منیزیا، در حین کار اسپینل به صورت درجا تشکیل می گردد و موجب افزایش مقاومت به خوردگی می گردد. برای معرفی منیزیا در جرم از مواد اولیه متعددی می توان استفاده کرد. در این پژوهش از کربنات منیزیم، هیدروکسید منیزیم، کلرید منیزیم و منیزیای زینتر شده برای تأمین منیزیا استفاده شده است. میزان MgO موجود در مواد اولیه مذکور معادل ۲/۹۱-۲/۹۷٪ بوده است. نتایج مکانیکی و ریزشاختاری و پراش پرتو X حاکی است که از بین این مواد، جرمهای حاوی منیزیای زینتر شده و کربنات منیزیم از نظر درصد آب مصرفی، استحکام خمشی سرد، نحوه توزیع عناصر در زمینه و ایجاد فاز اسپینل وضعیت مناسب تری نسبت به جرمهای حاوی کلرید منیزیم و جرمهای حاوی درصد بالای هیدروکسید منیزیم داشته اند. جرمهای حاوی کلرید منیزیم به دلیل انحلال کلرید منیزیم و مهاجرت آن به سطح و جرمهای حاوی درصد بالای هیدروکسید منیزیم بدلیل تجمع موضعی هیدروکسیدها خواص مطلوبی را نشان نداده اند.

کلمات کلیدی: جرم های ریختنی آلومینا-منیزیا ، اسپینل درجا ، مواد اولیه حاوی منیزیا

۱- مقدمه

جرمهای آلومینا- منیزیا و آلومینا- اسپینل در آستر پاتیل های فولاد (LF) و در زیر خط سرباره وسیعاً به کار می روند [۱]. در جرمهای ریختنی Al_2O_3 -MgO، منیزیا با آلومینا در حین کاربرد واکنش می کند و اسپینل درجا (In situ) تشکیل می دهد در حالیکه در جرمهای ریختنی آلومینا- اسپینل از همان ابتدا از ذرات سنتزی اسپینل استفاده می گردد [۲]. جرمهای آلومینا- منیزیا برای قسمت Impact pad و دیواره و جرمهای آلومینا- اسپینل برای قسمت کف کوره به جز Impact pad بکار می روند [۲]. مقاومت در برابر خوردگی جرمهای آلومینا- منیزیا بهتر از جرمهای آلومینا- اسپینل [۳] و مقاومت در برابر شوک حرارتی جرمهای آلومینا- اسپینل بهتر از نوع دیگر می باشد [۱]. دلیل مقاومت خوردگی مطلوبتر هردو نوع جرم آلومینا- منیزیا و آلومینا- اسپینل نسبت به دیرگدازهای آلومینایی را می توان به قابلیت جذب یونهای Fe^{+2} ، Fe^{+3} ، توسط محلول جامد اسپینل موجود در جرم و در نتیجه کاهش خوردگی ناشی از مذاب فولاد و سرباره و همچنین تشکیل CA_6 در اثر واکنش CaO موجود در سرباره با Al_2O_3 موجود در زمینه جرم و در نتیجه افزایش تراکم زمینه به دلیل اختلاف دانسیته CA_6 با عوامل واکنشی نسبت داد [۴]. ضمن اینکه CA_6 حاصل از این واکنش یا تبدیلات فازهای سیمانی نیز قابلیت جذب کاتیونها را از مذاب دارد [۴]. در بحث فازها از علائم اختصاری $H=H_2O$ ، $S=SiO_2$ ، $A=Al_2O_3$ ، $C=CaO$ استفاده شده است.

مطابق دیاگرام Al_2O_3 -MgO ترکیب استوکیومتری اسپینل آلومینات منیزیم (MA) دارای ۲۸/۲ درصد وزنی MgO و ۷۱/۸ درصد وزنی Al_2O_3 می باشد و با افزایش دما انحلال آلومینا و منیزیا در آن رخ می دهد به طوری که در $1600^\circ C$ ، ۲ درصد وزنی MgO و ۶ درصد وزنی Al_2O_3 در اسپینل حل و منجر به ایجاد اسپینل غنی از منیزیا و یا غنی از آلومینا می گردد [۵]. اسپینل های محلول جامد مذکور در دمای محیط به صورت نیمه پایدار و معمولاً به صورت دو فازی، شامل فاز اصلی اسپینل محلول جامد و فاز فرعی آلومینا یا منیزیا

می باشند [۶]. حضور آلومینای آزاد در بهبود مقاومت در برابر شوک حرارتی اسپینل موثر است زیرا اختلاف ضرایب انبساط حرارتی این دو فاز موجب بسته شدن ترک های بزرگ و یا ایجاد ریزترک می گردد [۶]. در اسپینل غنی از آلومینا جاهای خالی کاتیونی و در اسپینل غنی از منیزیا جاهای خالی آنیونی افزایش می یابد. انحلال آلومینا در اسپینل موجب کاهش ابعاد سلول واحد می گردد که از این موضوع برای تخمین میزان غیر استوکیومتری بودن اسپینل استفاده می شود [۷]. مطالعات متعددی بر روی تشکیل اسپینل از مواد اولیه مختلف، صورت گرفته است. Serry و همکارانش از بروسیت رسوبی، گیبسیت، اکسید زیرکونیوم، ایلمنیت طبیعی و بوکسیت کلسینه شده برای تهیه اسپینل های مختلف استوکیومتری، غنی از آلومینا و منیزیا و همچنین اسپینل حاوی ماده افزودنی ZrO_2 استفاده کرده اند [۸]. Chen و همکارانش برای تهیه جرمهای آلومینا- منیزیا از پودر ۵/۵ درصد وزنی منیزیای حاوی ۹۵ درصد MgO و ۰/۴ درصد Al_2O_3 استفاده کرده اند [۲]. Fuhrer و همکارانش برای تهیه در جرم ریختنی آلومینا- منیزیا از زمینه حاوی آلومینای تبلور، آلومینای راکتیو، میکروسیلیس، سیمان آلومینا بالا و منیزیای آب دریا ($<0/۲۵0mm$) استفاده کرده اند [۶]. Muknopadhyoy و همکارانش ابتدا پودر اسپینل آلومینات منیزیم هیدراته را از روشهای سل- ژل و رسوبی تهیه کردند و سپس میزان ۲-۵٪ وزنی از آن را به جرم پایه آلومینایی کم سیمان اضافه کردند [۹]. Nandi و همکارانش بر روی خواص زمینه جرمهای آلومینا- منیزیا متمرکز شدند. آنها مواد زمینه را با آب مخلوط کرده و بعد از پرس کردن در دماهای $1400^{\circ}C$ تا $1500^{\circ}C$ زینتر کردند. Nandi و همکارانش از دو منبع منیزیا یکی منیزیای آب دریای زینتری ($0/۲۵1mm-0/۰۸۹$) و هیدروکسید منیزیم ($<0/۰۵۳mm$) استفاده کردند [۱۰]. با توجه به اینکه مطالعات بر روی کاربرد مستقیم مواد اولیه مختلف حاوی MgO در جرمهای آلومینا- منیزیا کمتر بررسی شده است در این پژوهش به این موضوع پرداخته شده است.

۲- روش تحقیق

مشخصات مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آورده شده است. بقیه مواد اولیه مصرفی شامل کربنات منیزیم، هیدروکسید منیزیم و کلرید منیزیم از نوع شیمیایی با خلوص ۹۹ درصد و دانه بندی زیر $74 \mu m$ بوده است. فرمولاسیون های انتخابی از نوع جرم ریختنی آلومینا- منیزیایی کم سیمان با قطر بیشینه $4/76mm$ (D_{max}) و $n = 0/3$ (در رابطه آندریازن) بوده است. میزان آلومینای تبلور ۷۸ درصد وزنی، میزان سیمان سکار ۵ درصد وزنی، آلومینای راکتیو ۷ درصد وزنی و مجموع آلومینای کلسینه شده و ماده اولیه انتخابی حاوی منیزیا ۱۰ درصد وزنی بوده است. میزان ماده اولیه حاوی منیزیا به همراه کد فرمولها در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱- ویژگی های مواد اولیه مصرفی

ویژگی	آلومینای تبلور	آلومینای کلسینه	آلومینای راکتیو	سیمان سکار	منیزیای زینتر
آنالیز شیمیایی (% وزنی)	Al_2O_3	۹۹/۴۰	۹۹/۲۶	۹۹/۶	<۱
	MgO	۰/۰۳	۰/۰۵	-	>۹۷
	SiO_2	۰/۰۳	۰/۰۴	۰/۰۵	<۰/۶
	Fe_2O_3	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۳	<۱
	Na_2O	<۰/۳۵	۰/۳۶	۰/۰۶	<۰/۲۵
	CaO	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۲	<۲۹/۲
مشخصات فیزیکی	سطح مخصوص	-	-	۳۴۰۰ ^۱	۳۶۰۰-۴۱۰۰ ^۲
	اندازه ذرات	-	-	۲/۵	۸-۹
	اندازه ذرات فازهای اصلی	α - کوراندوم	α - کوراندوم	α - کوراندوم	۹۵
				۷۴	۶۰ ^۳
				CA-CA ₂	بری کلاز

۱: با روش BET ۲: با روش بلین ۳: اندازه کریستال

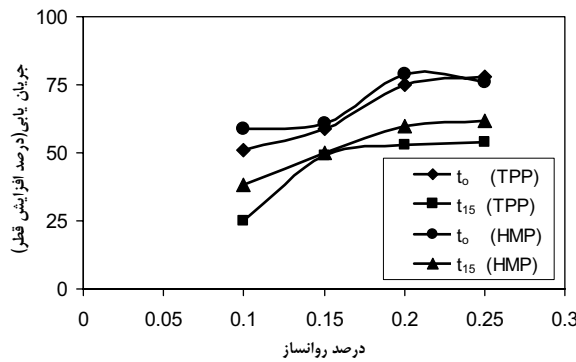
۰/۱ الی ۰/۲۵ درصد وزنی تری پلی فسفات سدیم (TPP) و هگزامتافسفات سدیم (HMP) به عنوان روانساز و ۰/۰۴٪ اسید سیتریک، به عنوان کند کننده گیرش سیمان به همراه ۶/۵-۷/۵٪ آب برای تهیه مخلوط جرم انتخاب شدند. پس از ۴ دقیقه مخلوط کردن جرم به صورت خشک و ۳ دقیقه مخلوط کردن همراه با آب و



مواد افزودنی در مخلوط کن هوبات، جرم ریختنی در قالب ویکات دارای قاعده ۱۰۰mm و ارتفاع ۵۰mm قالب گیری شد. با برداشتن حلقه در زمانهای صفر (t_0) و ۱۵ دقیقه (t_{15}) و سپس ۲۵ بار ضربه زدن با دستگاه میز جریان، درصد افزایش قطرها اندازه گیری شد که نتایج یکی از نمونه ها در شکل ۱ آورده شده است. همان طور که مشاهده می گردد افزودن ۰/۲ درصد هگزا متا فسفات سدیم تأثیر قابل ملاحظه ای در روانسازی دارد.

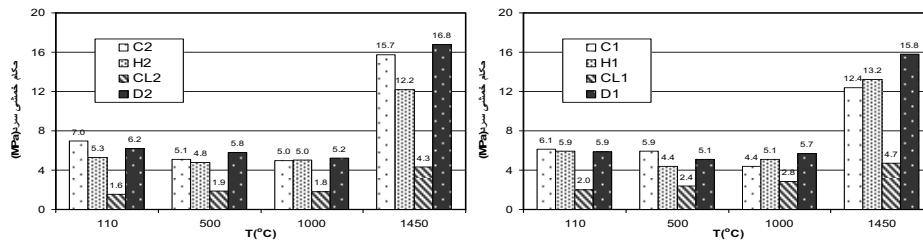
جدول ۲- میزان ماده اولیه تأمین کننده منیزیا (درصد وزنی) و کد فرمولاسیونها

منیزیا	کربنات منیزیم	هیدروکسید منیزیم	کلرید منیزیم	منیزیت زینتر شده
۰/۹۷	$C_1 = ۲/۰۲$	$H_1 = ۱/۴۰$	$Cl_1 = ۲/۲۹$	$D_1 = ۱$
۱/۹۴	$C_r = ۴/۰۶$	$H_r = ۲/۸۰$	$Cl_r = ۴/۵۸$	$D_r = ۲$
۲/۹۴	$C_r = ۶/۰۹$	$H_r = ۴/۲۰$	$Cl_r = ۶/۸۷$	$D_r = ۳$

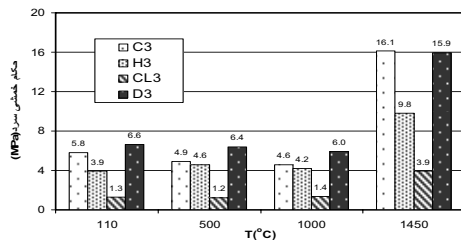


شکل ۱- خواص جریان یابی فرمول C3 برای دو زمان مختلف

سپس بچ های مختلف پس از مخلوط کردن با آب و افزودنی ها در قالب های $۱۵۲ \times ۲۵ \times ۲۵ \text{ mm}^3$ ریخته شدند. عمل آوری (curing) در محیط مرطوب به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. بعد از آن نمونه ها از قالب ها آورده شده و در خشک کن قرار داده شد. سرعت گرمایش تا دمای ۱۰۵°C برابر ۲۱°C/h بود و نمونه به مدت ۲۴ ساعت در این دما ماند. بعد از طی مراحل خشک کردن، نمونه ها در دماهای ۵۰۰°C ، ۱۰۰۰°C و ۱۴۵۰°C به مدت ۳ ساعت پخت گردید. پس از سرد شدن استحکام خمشی سه نقطه ای نمونه ها با دستگاه Shenk اندازه گیری شد که میانگین ۵ نمونه در شکل های ۲ الی ۴ آورده شده است.



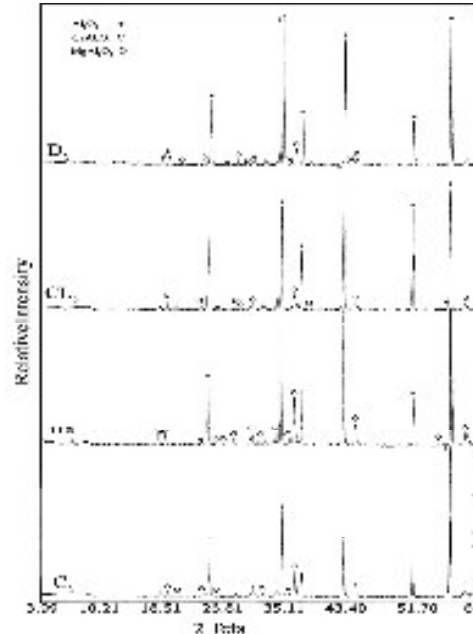
شکل ۲- استحکام خمشی نمونه های مختلف دارای ۰/۹۷ MgO



شکل ۳- استحکام خمشی نمونه های مختلف دارای ۲/۹۴ MgO



برروی نمونه های پخته شده حاوی ۱/۹۴٪ MgO که انتظار می رفت بعد از پخت در 1450°C ، در آنها ۶/۸۸٪ اسپینل تشکیل شود آزمایش پراش پرتو x (توسط دستگاه Jeol JDX-8030)، صورت گرفت. الگوهای پراش پرتو x نمونه های مذکور در شکل ۵ آورده شده است. ریز ساختار نمونه های فوق توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (SEM+EDX) مدل S360-Cambridge مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل از این بررسی ها در شکل های ۶ الی ۹ آورده شده است.



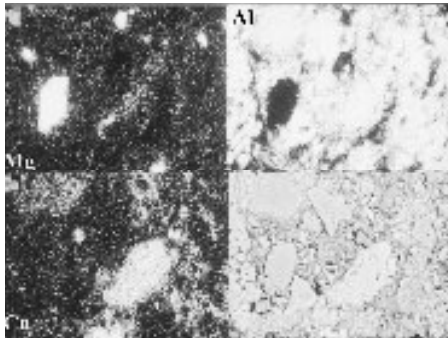
شکل ۵- الگوی پراش اشعه X نمونه های مختلف حاوی ۱/۹۴٪ MgO پس از پخت در دمای 1450°C

۳- نتایج و بحث

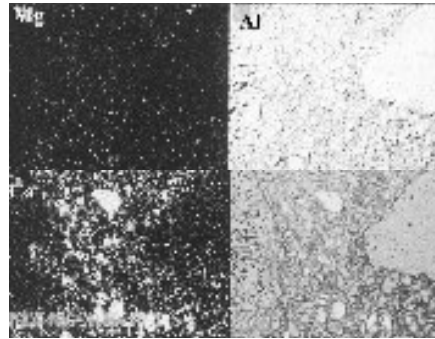
مطابق شکل ۱ روانسازی مناسب با ۰/۰۴٪ اسید سیتریک و ۰/۲٪ هگزامین فسفات سدیم حاصل می شود که میزان آب مصرفی با تست ball in hand برای نمونه های حاوی منیزیت زینتر شده و کربنات منیزیم ۶/۵٪ ، برای جرمهای حاوی هیدروکسید منیزیم ۷٪ و برای نمونه های حاوی کلرید منیزیم ۷/۵٪ بود. با توجه به این که درصد آب مصرفی برای جرمهای کم سیمان ۵٪ وزنی می باشد ، به نظر می رسد که دانه بندی ترکیبات مورد بررسی در این تحقیق از دانه بندی ایده ال فاصله دارند و همچنین بهتر است که با روانسازهای تجاری روانسازی انجام گردد. ضمناً انحلال یا زلاسیون برخی از ترکیبات حاوی منیزیای استفاده شده نیز می تواند خود عامل دیگری برای مصرف بیشتر آب باشد.

نتایج استحکام خمشی سرد مطابق شکل های ۲ الی ۴ نشان می دهد که استحکام نمونه های حاوی منیزیای زینتر شده و کربنات منیزیم تقریباً در دماهای مختلف شبیه هم می باشد و بعد از آن استحکامهای نمونه های حاوی هیدروکسید منیزیم و در نهایت استحکام های نامطلوب نمونه های کلرید منیزیم قرار دارد. استحکام 110°C نمونه ها به توزیع دانه بندی، درصد سیمان، عمل آوری نمونه ها، میزان آب مصرفی و کنش های متقابل مواد افزودنی و مواد دیگر بر روی همدیگر بستگی دارد. استحکام 500°C اکثر نمونه ها نسبت به استحکام 110°C مقداری کاهش دارد. این موضوع به دلیل دهیدراته شدن فازهای سیمانی موجود در زمینه مثل CAH_{10} ، C_2AH_8 ، C_3AH_6 ، ژل هیدرات آلومینیم و گیبسیت می باشد [۱۱]. در 500°C فازهای A ، C_{12}A_7 و احتمالاً مقداری از فازهای هیدراته وجود دارد. به دلیل عدم استفاده از میکروسلیس در کلیه نمونه ها فاز ژئولیتی CASH وجود ندارد که از افت استحکام نمونه ها در دماهای میانی به دلیل داشتن ناحیه

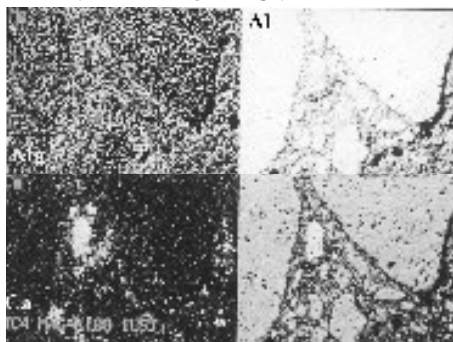
وسیع دهیدراسیون جلوگیری کند [۱۲]. استحکام قطعات پخته شده در 1000°C تقریباً در کلیه نمونه ها نسبت به استحکام قطعات پخته شده در 500°C افت جزئی دارد که احتمالاً به دلیل دهیدراته شدن فازهای دهیدراته باقیمانده و یا ایجاد فازهای CA ، CA_2 و A از فاز C_{12}A_7 می باشد که به دلیل اختلاف دانسیته ها با انقباض موضعی موجب ایجاد تنش در درون زمینه و افزایش جزئی در اندازه تخلخل ها می گردد که می تواند در نهایت موجب افت استحکام گردد [۱۱]. ضمناً در نمونه های حاوی کربنات منیزیم، هیدروکسید منیزیم و کلرید منیزیم به دلیل اتمام تجزیه در دمای 1000°C تخلخل بیشتری بایستی وجود داشته باشد.



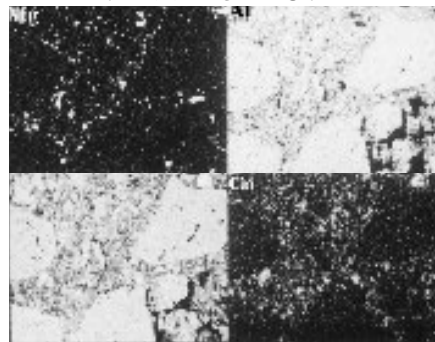
شکل ۷- توزیع نقشه یی عناصر برای نمونه H2



شکل ۶- توزیع نقشه یی عناصر برای نمونه CL2



شکل ۹- توزیع نقشه یی عناصر برای نمونه C2



شکل ۸- توزیع نقشه یی عناصر برای نمونه D2

در جرمهای آلومینا- منیزیا تشکیل اسپینل از 1200°C شروع می شود و در 1400°C به سرعت زیادی انجام می شود [۶]. موضوع تشکیل اسپینل در همه جرمهای مورد مطالعه توسط پراش اشعه x مطابق شکل ۵ تایید گردیده است. اسپینل تشکیل شده تا 1400°C تقریباً استوکیومتری می باشد ولی بعد از آن بویژه در حوالی 1600°C اسپینل غنی از آلومینا به مقدار زیادی تشکیل می گردد. از طرف دیگر فاز CA موجود در قسمت سیمانی به تدریج به CA_2 و CA_6 در محدوده دمای 1200°C تا 1400°C تبدیل می گردد که اگر در نزدیکی سطح ذرات آلومینای تیولار باشد به سطح آن نفوذ می کند و موجب افزایش استحکام می گردد [۱۳]. مطابق الگوهای پراش اشعه x (شکل ۵) در نمونه های مورد مطالعه CA_2 وجود دارد. اگر چنانچه مقدار جزئی میکروسیلیس یا سیلیس فعال در زمینه باشد با تشکیل فازهای آلومینوسیلیکات منیزیم کلسیم CMAS در زمینه موجب افزایش استحکام سرد می گردد [۴]. به نظر می رسد که پدیده های فوق به همراه با زینتر در دمای 1450°C عامل افزایش شدید استحکام نمونه ها نسبت به دمای 1000°C می باشد.

درباره استحکام سرد نمونه های MgCl_2 در تمام درصدها و نمونه های $\text{Mg}(\text{OH})_2$ در نمونه H_3 بایستی به رفتار این دو ماده در هنگام مخلوط کردن و خشک کردن توجه شود. میزان انحلال MgCl_2 در دمای 20°C حدود $50\text{ gr}/100\text{ml}$ ، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و MgCO_3 حدود $0.1\text{ gr}/100\text{ml}$ و MgO حدود $0.006\text{ gr}/100\text{ml}$ می باشد [۱۴]. بنابراین انتظار می رود که کلرید منیزیم در هنگام ساخت به عنوان عامل دلمه کننده سیستم عمل کند و موجب افزایش درصد آب مصرفی می گردد که خود عاملی برای کاهش استحکام می باشد، از طرف

دیگر هنگام خشک کردن مقدار قابل توجهی از کلرید منیزیم به سطح قطعه مهاجرت می کند و بنابراین از تاثیر آن در تشکیل اسپینل کاسته می گردد. عکس توزیع نقشه ای نمونه Cl_2 مطابق شکل ۶ نمایشگر تجمع مقداری از سیمانها به دلیل دلمه شدن (مطابق توزیع عنصر Ca) و وجود مقدار کم Mg در زمینه می باشد که نظرات فوق را تایید می کند. انحلال $Mg(OH)_2$ بسیار کمتر از $MgCl_2$ می باشد ولی بایستی توجه نمود که هیدروکسید منیزیم خود چسب جداگانه ای می باشد هنگام مخلوط کردن درصدهای کم آن (نمونه H_1) پدیده خاصی مشاهده نمی گردد ولی هنگام مخلوط کردن درصدهای بالای آن (H_3) احتمالاً به دلیل تاثیر نامطلوب دو نوع چسب سیمان آلومینا بالا و هیدروکسید منیزیم بر روی هم، هم میزان آب مصرفی کمی بالا می رود و هم اینکه احتمال خوب پخش نشدن آنها وجود دارد همان طور که شکل میکروسکوپی ۷ نمایانگر وجود $Mg(OH)_2$ دیسپرز نشده می باشد. مطابق شکل میکروسکوپی ۸، توزیع عنصر Mg حاصل از تجزیه کربنات بسیار ریز می باشد ولیکن مقداری آگلومراسیون در سیمان بر اساس توزیع نقشه یی عنصر Ca مشاهده می گردد. مطابق شکل میکروسکوپی ۹، توزیع عنصر Mg درشت تر از توزیع عنصر Mg ناشی از تجزیه کربنات می باشد که به درشت کریستال بودن منیزیای زینتر شده استفاده شده بر می گردد و لیکن به دلیل توزیع تقریباً یکنواخت آن در زمینه به همراه توزیع یکنواخت سیمان (مطابق توزیع Ca) شاهد استحکام مناسبی از آن می باشیم.

۴- نتیجه گیری

- تهیه جرمهای آلومینا- منیزیا با خواص مکانیکی سرد و ریز ساختار مناسب با مواد اولیه حاوی منیزیای ددبرن و کربنات منیزیم با منیزیای معادل $0.97-2/91\%wt$ قابل انجام است.
- کلرید منیزیم به دلیل انحلال بالای آن هنگام تهیه جرم و مهاجرت آن به سطح هنگام خشک کردن برای کاربرد در جرمهای آلومینا- منیزیا توصیه نمی شود.
- مصرف هیدروکسید منیزیم به مقادیر کمتر از $2/8\%wt$ در این جرمها قابل انجام است ولی در مقادیر بالاتر به دلیل خاصیت ژلاسیون خود هیدروکسید منیزیم خواص مکانیکی جرمها افت می کند و ریزساختار نا هموزنی در زمینه حاصل می گردد.

مراجع

1. Y.C KO "Influence of the characteristics of spinels on the slag resistance of Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 -Spinel castables" J.Am.Ceram.Soc. 83[9], 2333-2335, 2000
2. S.K.Chen, M.Y.Cheng, S.J.Lin, Y.C KO "Thermal characteristics of Al_2O_3 -MgO and Al_2O_3 -spinel castables for steel ladles" ceramic International, 28, 811-817, 2002
3. M. Nakashima, T.Isobe, S.Itose, A.Touno, I.Shimizu "Improving the corrosion resistance of alumina-spinel castables by spinel additions" Journal of the Technical Association of Refractoriues, Japan 21[3] 155-161, 2001
4. F.Simonin, C.Olagnon, S.Moximilien, G.Fantozzi "Thermomechanical behavior of High-alumina refractory castables with synthetic spinel additions" J.Am.coram.soc. 83[10] 2481-2490, 2000
5. R.W.Mcconnell, R.A.Marra, F.A.Fullington, "Benefits of sintered magnesium aluminate spinels in high purity castable refractories" Refractories Applications and news, vol. 7.NO.20 23-28, 2002
6. M.Fuhrer, A.Hey, W.E.Lee "Microstructural evolution in self-forming spinel/calcium aluminate-bonded castable refractories" J.Eur.ceram.soc. 18,813-820, 1998
7. C.F.Chan, Y.C.KO "A study of commercial Magnesia-Alumina spinels for alumina-spinel castables" Interceram.vol.47.NO.6, 374-378, 1998
8. M.A.Serry, S.M.Hammd, M.F.M. Zawrah "phase composition and microstructure of refractory $MgAl_2O_4$ spinel grains" British ceramic Transactions vol.97, No.6, 1998
9. S.Mukhopadhyay, S.Sen, T.Maiti, M.Mukherjee, B.N.Nandy, B.K.sinhomahapatra. "In situ spinel bonded refractory castable in relation to co-precipitation and sol-gel derived spinel forming agent" ceramics International 29, 857-868, 2003
10. P.Nandi, A.Grag, B.D.chattoraj, M.S.Mukhopadhyoy "Effect of silica and temperature on

- spinel-based high-alumina castables" Am. Ceram.Soc.Bull. 79(12), 65-70, 2000
11. A.Nishikawa " Technology of monolithic refractories" plibrico Japan, 1984
 12. B. Myhre and B.Sandberg "The use of microsilica in refractory castables" seminar on monolithic refractory, Tehran, Iran, 1997
 13. C.F.Chan, Y.C.KO "Effect of CaO content on the hot strength of alumina-spinel castables in the temperature range of 1000°C to 1500°C ". J. Am.ceram.soc.81 [11], 2957-60, 1998
 14. F.Singer, S.S.Singer, "Industrial Ceramics", Chapman & Hall LTD., London, 1960.

اطلاع یافتیم که در هجدهمین جشنواره بین المللی خوارزمی در بخش پژوهش های توسعه ای آقای مهندس محمد باوند وندچالی از اعضای فعال انجمن با طرح (افزایش طول عمر آستر نسوز پاتیلهای فولاد سازی با استفاده از نسوزهای جدید) رتبه دوم این بخش را به خود اختصاص دادند. کسب این مقام را به ایشان تبریک گفته و آرزومندیم شاهد موفقیت های بیشتر ایشان در جامعه سرامیک کشور باشیم.



اولین راهنمای سرامیک ایران به منظور اطلاع رسانی و معرفی کلیه واحدهای صنعتی ، تحقیقاتی و آموزشی سرامیکی تهیه گردید. علاقمندان می توانند این مجموعه را از دفتر انجمن سرامیک ایران تهیه فرمایند.
قیمت: ۳۰۰۰۰ ریال / اعضا: ۲۰۰۰۰ ریال