

ژل بایندهای طبیعی، گامی نو در صنعت سرامیک

زهرا صالحپور، حسین سربولکی

گروه سرامیک دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

salehpourz@iust.ac.ir

۱- مقدمه

چسب یا بایندهای نقش بسیار مهمی در روشهای نوین شکل دادن سرامیکها دارد. بطور کلی در ساخت سرامیکهای متداول و صنعتی از رس بعنوان چسب معدنی استفاده می شود حال آنکه نقش بایندهای غیر معدنی در فرایند ساخت محصولات سرامیکی فاقد پلاستیسیته اهمیت بسزایی دارد بطوریکه انتخاب روش شکل دادن بر پایه نوع و مقدار این افزودنیها تعیین می شود. افزودن بایندها به مخلوط مواد اولیه، شکل پذیری را میسر ساخته و به جسم شکل داده شده مقاومت می بخشد تا امکان جابجائی آن را قبل از پخت فراهم نماید [۱].

چسبها و افزودنی های مصرفی در صنایع سرامیک، به دو نوع آلی و معدنی تقسیم می شوند که هرکدام کاربردهای خاص خود را دارند. بعنوان مثال از پلی وینیل الکل^۱، کربوکسی متیل سلولز^۲، سیمانها و رسها در تولید قطعات سرامیکی می توان نام برد. همانطور که اشاره شد رسها بعنوان متداولترین بایندهای معدنی در ریخته گری سرامیکها استفاده می شود. بدلیل اینکه فرآیند ریخته گری دوغابی یک فرآیند تقریباً آرام (زمانبر) می باشد، مشکل توزیع ناهمگن بایندها و نیز شیب غیریکنواخت دانسیته بخصوص در مورد قطعات ضخیم وجود دارد. همچنین در روش قالبگیری تزریقی که معمولاً از بایندهای آلی استفاده می شود، سوختن و خروج بایندها نیاز به زمان طولانی داشته و عیوب مختلفی از جمله بادکردگی، ترک خوردگی و تغییر فرم بخصوص زمانیکه حجم پلیمر یا واکس مورد استفاده زیاد باشد، بوجود می آید. بهمین دلیل، این روش نیز محدود به قطعات کوچک یا نازک می گردد.

نوع و مقدار بایندهای آلی بر روی بارهای سطحی ذرات، تولید حباب و پایداری آن، دستیابی به بالاترین مقدار جامد، استحکام خام، کنترل ابعاد و تشکیل عیوب درطول فرآیند سوختن و خروج بایندها موثر می باشند. فرآیندهائی که حاوی مقادیر کم بایندهای آلی بوده و در عین حال محصولی با دانسیته خام بالا و استحکام بالا تولید می نمایند، در شکل دهی سرامیکها بسیار مطلوب می باشد. در سالهای اخیر، تکنیکهای شکل دهی کلوئیدی جدید مانند ریخته گری ژلی^۳ و ریخته گری کواگوله ای مستقیم (DCC)^۴ در شکل دادن قطعات سرامیکی پیچیده مورد استفاده قرار گرفته است که در این روش ها همگنی مناسبی در بدنه خام تامین شده است.

ریخته گری ژلی که بر پایه پلیمریزاسیون بایندها منومر آلی میباشد، قابلیت تولید بدنه های خام با شکلهای پیچیده را فراهم می سازد. در این محصولات با مصرف مقادیر کمتر از ۴٪ وزنی بایندها، بدنه هایی با دانسیته خام بالا بدست میاید [۲].

بطور کلی بایندها را می توان از دیدگاه های مختلف و با توجه به نوع کاربرد تقسیم بندی نمود. برای مثال

¹ PVA

² CMC

³ Gel casting

⁴ Direct coagulation casting

از بایندرهای معدنی و آلی، بایندرهای محلول و غیر محلول و همچنین بایندرهای سنتتیک و طبیعی می‌توان نام برد.

۲- بایندرهای طبیعی

بایندرهای طبیعی موادی هستند که مستقیماً یا با انجام تغییراتی از طبیعت استخراج می‌شوند. این افزودنیها، کاربرد زیادی در صنایع غذایی دارد که نشان دهنده میزان بی خطر بودن مصرف این نوع بایندرها می‌باشد. با توجه به گستردگی مصرف بایندرها در فرآیندهای سرامیکی و بدلیل مخاطرات ناشی از استفاده از بایندرهای آلی سنتزی از جمله منومر آکریل آمید^۵، که کاربرد وسیعی در صنایع سرامیک دارد [۲]، در سالهای اخیر گرایش جدیدی به سمت استفاده از بایندرهای طبیعی در فرآیندهای ساخت سرامیکها بوجود آمده‌است.

۲-۱- مزایای استفاده از بایندرهای طبیعی

بایندرهای طبیعی دارای مزایای متفاوتی هم در فرآیند تولید و هم حین کاربرد می‌باشند [۳]:

- غیر سمی هستند.
 - زیست تخریب پذیر بوده و دوستدار محیط زیست می‌باشند.
 - ارزان قیمت و در دسترس می‌باشند.
 - برای شروع یا تکمیل فرآیند ژل شدن نیاز به افزودنی‌های شیمیایی ندارند.
 - برخی از ژل بایندرهای طبیعی امکان رساندن دانسیته محصول به ۹۵ تا ۹۷ درصد دانسیته تئوریک را فراهم می‌کنند.
 - برخی از ژل بایندرهای طبیعی امکان تولید نوارهای با ضخامت‌های کم (حداقل ۶۰ میکرون) را فراهم می‌کنند.
 - برای تهیه قطعات سرامیکی همگن با اشکال پیچیده مناسب می‌باشند.
 - با توجه به خواص بالای برخی از بایندرهای طبیعی، مقدار مصرف بایندر را می‌توان کاهش داد.
 - امکان دستیابی به استحکام خام بالاتر در مقایسه با بدنه‌های تهیه شده با استفاده از بایندرهای شیمیایی منومر و پلیمر با درصد وزنی برابر بایندر را فراهم می‌سازد.
- امروزه ژل بایندرهای طبیعی کاربرد گسترده‌ای در پژوهش و صنعت سرامیک یافته‌اند. از جمله کاربرد موفقیت آمیز آنها در سنتز پودرها به ویژه پودرهای نانوسایز و همچنین در ساخت قطعات سرامیکی می‌باشد. این بایندرهای طبیعی که عموماً عمل اتصال دهی را با تغییر دما از طریق فرآیند ژلاسیون^۶ یا ژله‌ای شدن انجام می‌دهند، در فرآیندهای قالبگیری تزریقی و ریخته‌گری ژلی سرامیکها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳].

۲-۲- انواع ژل بایندرهای طبیعی

ژل بایندرهای متداول در شکل دهی سرامیکها که عمدتاً برپایه پلی‌ساکاریدها یا پروتئینها می‌باشند، متداولترین آنها عبارتند از [۳]:

- ژلاتین
- آگار
- آگارز
- پلی‌ساکارید
- اولبومین (سفیده تخم مرغ)

⁵ Acryl amide monomer

⁶ Gelation



• پروتئین‌هایی مثل آلبومین موجود در سرم خون گاو و کنسانتره پروتئین گندم [۳]

۲-۲-۱- ژلاتین (Gelatin)

ژلاتین نوعی ماده پروتئینی است که از جوشاندن استخوان حیوان و بافت‌های نرم آن که حاوی کلاژن می‌باشد، در آب یا اسید رقیق بدست می‌آید. ژلاتین بی‌رنگ، شفاف، ترد، بدون بو و به شکل خالص بدون مزه می‌باشد و با قرار گرفتن در آب سرد، به ۵ تا ۱۰ برابر وزن خود رسیده، باد کرده و تبدیل به یک جرم شفاف الاستیک می‌شود [۴].

۲-۲-۲- آگار (Agar)

آگار ماده ای ژلی است که کاربردهای تجاری زیاد دارد. این ماده در دیواره سلول انواع مختلف جلبک دریایی قرمز بویژه انواع آسیایی نوع Gelidium یافت می‌شود.

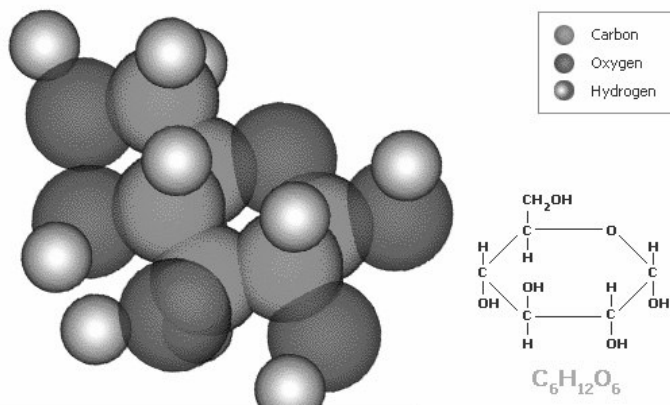
آگار با جوشاندن جلبک دریایی بدست می‌آید و سپس سرد و خشک شده و به شکل ورقه‌های نازک فروخته می‌شود که معمولاً آگار آگار نامیده می‌شود که نام یک کلمه مالایی برای جلبک‌های دریایی محلی است. این محصول در شرق آسیا تولید می‌شود اما امروزه در دیگر مناطق حاشیه اقیانوس آرام مانند کالیفرنیا و استرالیا نیز تهیه می‌شود [۴].

۲-۲-۳- آگارز (Agarose)

یک کربوهیدرات (پلی ساخارید) بدست آمده از آگار است. آنالیز آگارز شامل ۲٪ وزنی ناخالصی‌های یونی به شکل SO_4^{2-} و دارای کمتر از ۱٪ وزنی خاکستر می‌باشد. بطور کلی مولکول‌های آگارز پایدار بوده و خارج از محدوده pH = ۴-۱ تجزیه نمی‌شود. آگارز آب جذب کرده و در دمای محیط در آب می‌کند و در آب داغ با دمای حدود $80^{\circ}C$ حل می‌شود. استحکام ژلی یک محلول حاوی ۱/۵٪ آگارز به بیشتر از 600 gr/cm^2 می‌رسد [۲].

۲-۲-۴- پلی ساخاریدها (کربوهیدرات‌ها)

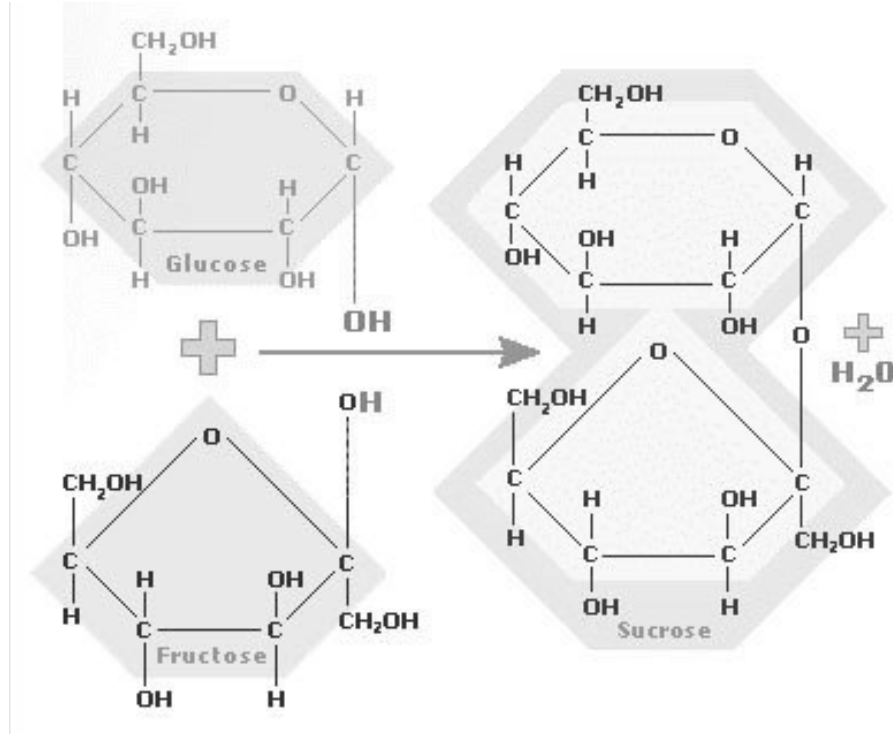
کربوهیدرات‌ها به همه گروه‌های بزرگ ترکیباتی که شامل اکسیژن و هیدروژن به شکل آب در ترکیب با کربن می‌باشند، اطلاق می‌گردد. فرمول اغلب این ترکیبات بصورت: $C_m(H_2O)_n$ بیان می‌شود. کربوهیدرات‌ها فراوان‌ترین ترکیبات آلی در طبیعت هستند که بوسیله عمل فتوسنتز توسط گیاهان سبز ساخته می‌شوند. ساده‌ترین نوع کربوهیدرات‌ها قند ساده یا منوساخارید است که مهم‌ترین آن گلوکز است. مولکول گلوکز شامل حلقه‌ای از یک اتم اکسیژن و پنج اتم کربن می‌باشد. بقیه اتم‌های اکسیژن و اتم‌های کربن و هیدروژن از بیرون به این حلقه چسبیده اند (شکل ۱).



Encarta Encyclopedia, © Microsoft Corporation. All Rights Reserved.

شکل ۱- یک مولکول گلوکز که شامل حلقه‌ای از یک اتم اکسیژن و پنج اتم کربن می‌باشد [۴].

دای ساخارید از اتصال دو منوساخارید بوسیله یک اتم اکسیژن و گرفتن آب از آن بوجود می آید که مهمترین آن ساکروز (شکر نیشکر) لاکتوز و مالتوز است (شکل ۲). پلی ساخارید دارای مولکولهای زیادی است که از یک یا چند نوع واحد منوساخارید ساخته شده است [۴].



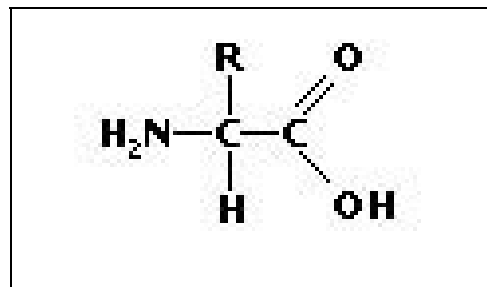
شکل ۲- یک مولکول دای ساخارید (ساکروز) [۴]

۲-۲-۵- اوالبومین (Ovalbumin)

اوالبومین پروتئین موجود در سفیده تخم مرغ است که از ۴۰۰ زنجیره اسید آمینه فرآورده (محصول هیدرولیز پروتئین) به شکل یک زنجیره پلی پپتیدی (Polypeptide) تکی تشکیل شده است [۴].

۲-۲-۶- پروتئین (Protein)

یک مولکول پروتئین از هزاران اتم که عمدتاً هیدروژن، اکسیژن، کربن و نیتروژن می باشند، تشکیل شده است. پانزده درصد بدن انسان از پروتئین تشکیل شده که شامل ۱۰۰،۰۰۰ نوع مختلف می باشد. از شکسته شدن مولکولهای بزرگ پروتئین با جوشاندن طولانی مدت آن در آب یا با ترکیب نمودن آن با اسید یا قلیا اسیدهای آمینه بوجود می آیند که ساختار ساده تری نسبت به پروتئین دارند [۴] (شکل ۳).



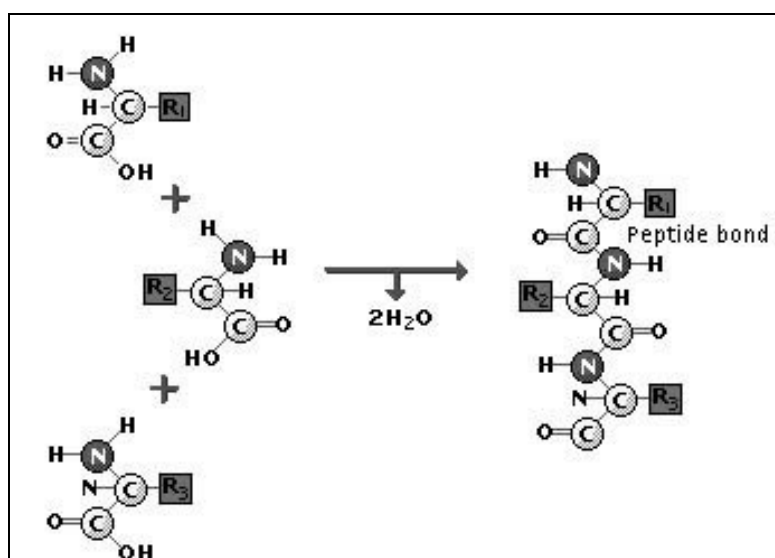
شکل ۳- ساختار یک مولکول اسید آمینه پروتئین [۴]



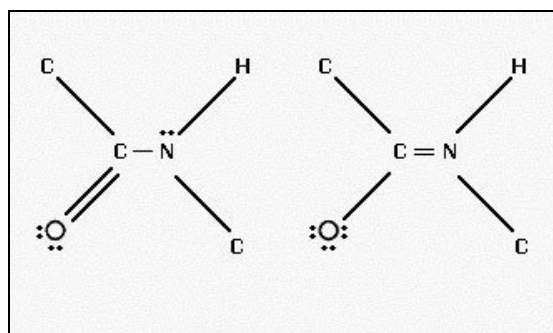
۷-۲-۲- اسیدهای آمینه فرآوری شده^۷

بعد از گرفتن یک مولکول آب از یک مولکول اسید آمینه، گروههای اتمی موسوم به اسیدهای آمینه فرآورده بجا میمانند. زنجیرهای طولانی این اسیدهای آمینه حاصل از هیدرولیز پروتئین، زنجیرهای پلی پپتید نامیده می شوند. این زنجیرها معمولاً خیلی بزرگ هستند. در این زنجیرها فاصله بین اتمها حدود ۰.۲/۰ آنگستروم و زاویه بین پیوندهای شیمیایی حدود ۳ درجه می باشد (شکل ۴). جزء اصلی ساختار که اهمیت خاصی دارد، گروههای شش اتمی بنام گروه آمید (CCNH) هستند که آرایش صفحه ای دارند. این گروه آمید صفحه‌ای، قسمت صلب زنجیر پلی پپتید را تشکیل می دهند. پیوند های شیمیایی در گروههای آمید به دو صورت زیر است:

- وجود پیوند دوگانه بین اتم کربن و اتم اکسیژن مجاور
- وجود پیوند دوگانه بین اتم کربن مشابه و اتم نیتروژن مجاور (شکل ۵)



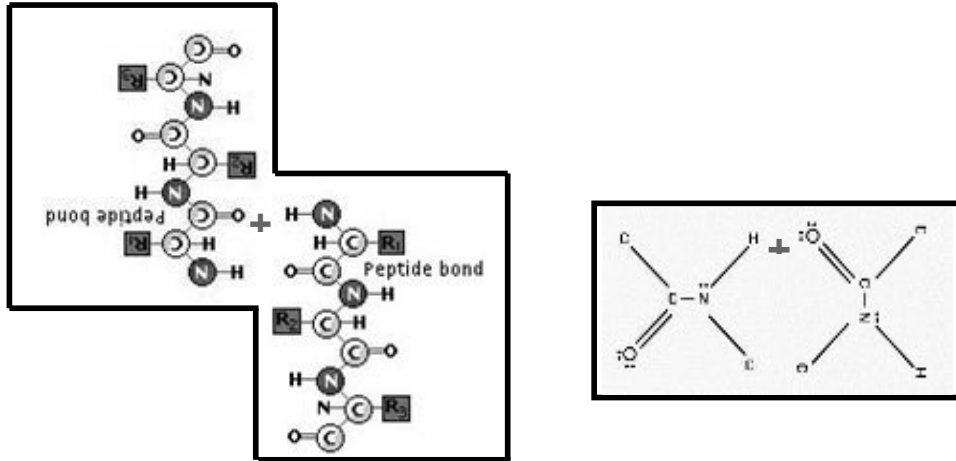
شکل ۴- زنجیرهای پلی پپتید حاصل از هیدرولیز [۴]



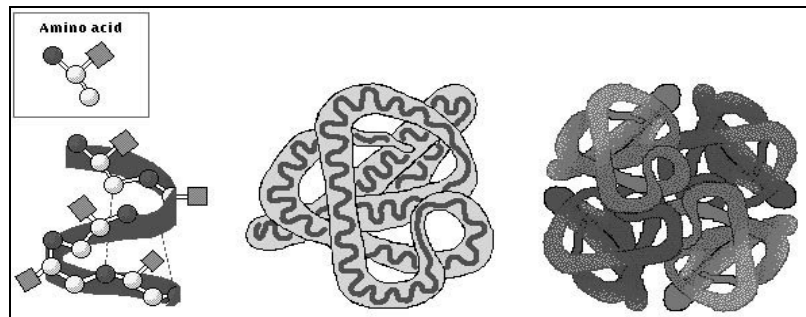
شکل ۵- ساختار صفحه ای گروههای آمید [۴]

در زنجیرهای پلی پپتیدی گروههای آمید توسط پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل می شوند. پیوند هیدروژنی بین دو گروه آمید، یک پیوند ضعیف است که اتم نیتروژن از یک گروه آمید را با اتم اکسیژن گروه دیگر پیوند می دهد (شکل ۶). و در نهایت پیوند هیدروژنه بین گروههای آمید در زنجیرهای پلی پپتید در سه بعد، ساختاری مارپیچ به نام α -Helix ایجاد می نماید [۴] (شکل ۷).

⁷ Amino Acid Residue



شکل ۶- پیوند هیدروژنی بین دو گروه آمید [۴]



شکل ۷- ساختار فضائی زنجیرهای پلی پپتاید [۴]

۲-۳- کاربرد ژل بایندهای طبیعی در سنتز سرامیکهای نوین

استفاده از ژل بایندهای طبیعی برای ساخت قطعات سرامیکی و نیز سنتز پودرهای نانوسایز، در قرن بیست و یکم توسعه زیادی یافته و زمینه های تجاری این نوع بایندهای دوستدار محیط زیست به سرعت فراهم می گردد. در بخش پایانی با توجه به گسترش مصرف این افزودنیها در صنایع سرامیک به نمونه هایی از کاربردهای بایندهای طبیعی اشاره می گردد.

۲-۳-۱- سفیده تخم مرغ

۲-۳-۱-۱- کاربرد سفیده تخم مرغ در ریخته گری ژلی سرامیکها

در تحقیقی که توسط Dhara و Bhargava انجام شد، استفاده از سفیده تخم مرغ بعنوان بایندهای در ساخت قطعات آلومینایی با استفاده از دوغاب سنگین آلومینا بصورت ریخته گری و تزریق در قالب و نیز ریخته گری نواری^۸ مورد مطالعه قرار گرفت [۳].

انگیزه این تحقیق، مشاهده عادی تغییر فیزیکی محتویات مایع تخم مرغ با جوشاندن آن در آب بوده است. در این تحقیق دوغابهای غلیظی (slurry) با درصد متفاوت حجمی جامد آلومینا (۵۰-۳۴٪) و سفیده تخم مرغ مخلوط شده در آب، آماده می شوند.

با افزایش مقدار جامد، مقدار اوالبومین موجود در مخلوط اولیه کاهش می یابد. برای تهیه بدنه های بالک، دوغاب ریخته گری شده تا دمای ۸۰ درجه سانتیگراد گرم می شود که در نتیجه اوالبومین بصورت ژل درمی آید. سپس نمونه های ژلی تحت اتمسفر با رطوبت کنترل شده، خشک شده و در پایان برای رسیدن

⁸ Tape Casting

به دانسیته ۹۴ تا ۹۷ درصد دانسیته تئوریک در هوا زینتر می شود. برای تولید نوارهای با ضخامت ۶۰ میکرون از دوغابهای آلومینایی با سفیده تخم مرغ و بدون استفاده از آب استفاده می شود.

میزان بایندر باقیمانده در بدنه خام خشک، پائین ترین مقدار بوده و حدود ۴-۶٪ مقدار بایندر باقیمانده در روش ریخته گری ژلی با استفاده از بایندهای آلی می باشد.

آماده سازی دوغاب (اسلاری)

محلول ۱- اکتانول (۵ میلی لیتر به ازای هر ۱۰۰ میلی لیتر سفیده تخم مرغ) بعنوان کنترل کننده کف به سفیده تخم مرغ اضافه شده و توسط یک همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت همزده می شود. و البومین با آب مقطر با نسبتهای مختلف مخلوط می گردد.

ریخته گری و عملیات بعدی

پس از آماده شدن دوغابها، آنها تحت خلاء پائین به مدت ۱ ساعت هوازدایی شده و سپس در قالبهای چهارگوش که با نوعی ژل نفتی پوشانده شده اند، ریخته گری می شوند. قالبها در یک کوره پیش گرم در دمای ۸۰ °C بمدت ۱ ساعت قرار داده شده و سپس تا دمای اطاق سرد می شوند و بدنه ها از قالب جدا شده و تحت شرایط رطوبتی کنترل شده، خشک می شوند.

گرم کردن اوالبومین تا دمای ۸۰°C باعث تغییر ساختار پروتئین ماریپیچی شده و بدلیل این استحاله، دوغاب تبدیل به ژلی با ذرات سرامیکی که در ساختار ژل محکم شده اند می گردد. بدنه سرامیکی خام ژل شده صلب و محکم بوده و به راحتی از قالب جدا می شود. جذب بایندر روی سطوح ذرات آلومینا بدلیل ماهیت قطبی بایندر و ذرات پودر آلومینا می باشد.

۲-۳-۱-۲- تهیه نوارهای آلومینایی

نوارها روی صفحات نازک PET^۹ با استفاده از روش ریخته گری نواری در مقیاس آزمایشگاهی ریخته گری شده و سپس در معرض رطوبت بالا (۹۵٪) و دمای ۶۰ °C قرار داده می شوند. سطح رطوبت بتدریج تا ۵۰٪ در یک دوره زمانی ۶ ساعته کاهش می یابد.

در هر دو نوع بالک و نواری، مراحل سوختن بایندر و زینترینگ به صورت زیر انجام می شود:

مراحل زینترینگ

- نیم ساعت نگهداری در هریک از دماهای: ۱۲۰، ۳۵۰، ۵۵۰ درجه سانتیگراد
- پخت بیسکویت در دمای ۹۰۰ °C به مدت ۲ ساعت.
- زینترینگ در کوره جداگانه در دمای ۱۶۰ °C به مدت ۲ ساعت

در این تحقیق نتیجه گرفته شد که سفیده تخم مرغ برای شکل دادن دوغابهای آبی با میزان جامد بالا که رفتار سودوپلاستیک (shear thinning) از خود نشان می دهند مطلوب بوده و ویسکوزیته دوغابها با تنظیم مقدار اوالبومین برای درصد حجمی مشخص ذرات جامد آلومینا قابل تنظیم است.

اگرچه کاربرد اوالبومین بعنوان یک بایندر مزایای زیادی مانند: قیمت ارزان، زیست تخریب پذیر بودن، غیرسمی و سهل الوصول بودن دارد، اما بدلیل تشکیل حباب در طول فرآیند مخلوط کردن و آسیاب کردن، مشکلاتی را ایجاد می نماید که برای کنترل آن می توان از عوامل ضد کف استفاده نمود[۳].

۲-۳-۱-۳- کاربرد سفیده تخم مرغ در سنتز آلومینای نانوکریستالین

در تحقیق دیگری نیز که توسط Dhara در سال ۲۰۰۵ میلادی انجام شد[۵]، روش جدیدی برای سنتز آلومینای کریستالین در ابعاد نانومتری با استفاده از اوالبومین پیشنهاد گردید. روش های متداول برای تهیه

^۹ Poly Ethylene

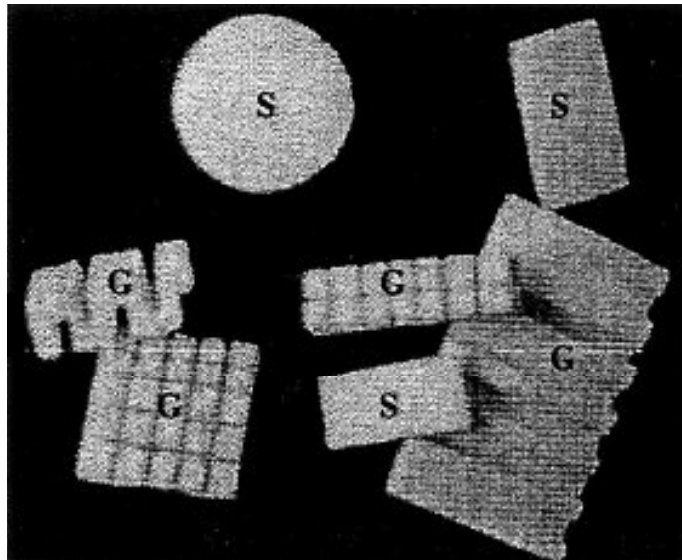
سرامیکهای نانو کریستالین روشهای برپایه محلول مانند: سل ژل، هیدروترمال، هم‌رسوبی می باشد. اما در روش حاضر، از سفیده تخم مرغ (اوبومین) و نیترات آلومینیم در یک واسط آبی استفاده گردید. تغییرات استحکام یونی به ازای افزایش نیترات آلومینیم باعث ژلاسیون اوبومین می گردد. یونهای فلزی افزوده شده نیز در این زمینه ژلی پخش گردیده و پس از عملیات حرارتی این توده ژلی، در دمای پائین حدود 330°C ، ۷- آلومینای نانوسایز با محدوده اندازه ۸۰-۱۵ nm بوجود می آید.

پروتئینهای موجود در سفیده تخم مرغ که به شکل ژل در می آیند، زمینه بسیار مناسبی برای محبوس کردن و به دام انداختن یونهای فلزی ایجاد می کنند که با عملیات حرارتی تبدیل به اکسیدهای کریستالی یا آمرف با اندازه ذرات بسیار ریز می گردند. استفاده از سفیده تخم مرغ، این فرآیند را آسان نموده و یک فرآیند جایگزین دیگری برای سنتز اقتصادی ذرات سرامیکی می باشد.

۳-۱-۴- کاربرد سفیده تخم مرغ در ساخت بدنه های متخلخل^{۱۰} سرامیکی (فوم)

Bhargava و Dhara در تحقیقی دیگر که در سال ۲۰۰۳ میلادی در انستیتو تکنولوژی هند انجام دادند، به روشی ساده برای ریخته گری مستقیم فوم های سرامیکی و فلزی با استفاده از اوبومین در دوغابهای آبی، دست یافتند [۶].

فوم های سرامیکی دارای کاربردهای جداسازی مختلف، مانند کاتالیست، فیلتراسیون، عایق حرارت همچنین ساختارهای ضربه گیر، مواد با استحکام ویژه بالا، اشکال اولیه برای کامپوزیت های فلز - سرامیک، ایمپلنت های پزشکی و مشعلهای احتراقی با بازده بالا می باشند. روشهای متعددی برای تهیه بدنه های متخلخل براساس روش سنتز پودر وجود دارد که سل - ژل یکی از این فرآیندهای شناخته شده می باشد.



شکل ۸- اشکال مختلف تولید شده با ماشینکاری بدنه های متخلخل خام و زینتر شده. نمونه های با علامت G مربوط به نمونه های خام و نمونه های مشخص شده با علامت S مربوط به نمونه های زینتر شده می باشد [۶].

یکی دیگر از متداولترین روشها برای تهیه بدنه های سرامیکی با تخلخل های ماکرو، فیلتراسیون ماده اولیه پلی اورتان^{۱۱} که معمولاً همراه با دوغابهای آبی سرامیکی است، می باشد. نمونه های فیلتر شده، خشک شده و پلی اورتان سوخته و از شبکه سرامیک خارج می شود که پس از زینتر، یک فوم سرامیکی بدست می آید. در این روش، سمی بودن NO_x متصاعد شده در مرحله آماده سازی پلی اورتان و نیز سوختن آن، شدیداً برای

¹⁰ Foam

¹¹ Polyurethane

محیط زیست مضر می‌باشد. همچنین ساختار فوم سرامیکی تولید شده به این روش، محدود به ساختمان پلی اورتان بوده و نتیجتاً فوم تولید شده در این روش بدلیل وجود حفرات ناشی از خروج پلی اورتان، دارای قابلیت ماشینکاری ضعیف می‌باشد.

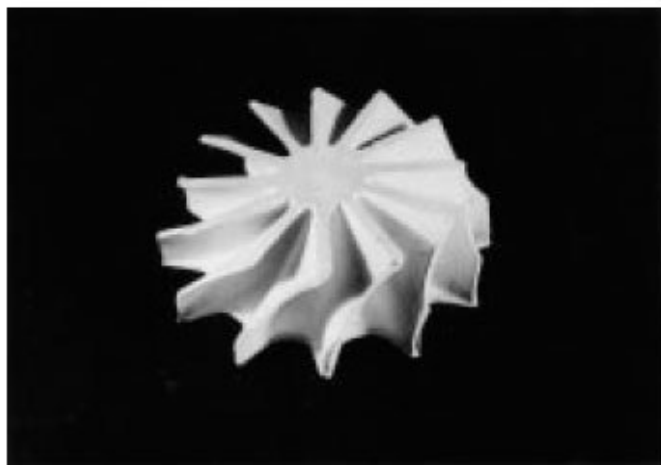
در این تحقیق با استفاده از اوالبومین و ساکروز ساختاری متخلخل و مستحکم ایجاد کرده که در آن، ریزساختار فوم حاصله شدیداً به رئولوژی دوغاب وابسته می‌باشد. در صورتیکه مقدار ماده جامد بیش از ۲۰٪ حجمی باشد برای گیرش فوم از اسید استفاده می‌گردد، که علاوه بر گیرش فوم، مانع مهاجرت بایندر نیز می‌شود. اما افزایش اسید باعث انقباض بیشتر و در نتیجه ترک خوردن فوم با مقدار بیش از ۲۰٪ حجمی ماده جامد می‌شود که افزودن ساکروز به دوغاب، مانع انقباض شده و در نتیجه فوم عاری از عیب با تخلخل بیش از ۹۵٪ تولید می‌گردد [۶].

تخلخل کلی و ریزساختار فوم با تغییر در میزان ماده جامد سرامیکی، نسبت اوالبومین - آب، زمان گیرش فوم، مقدار ساکروز و دمای زینترینگ کنترل می‌شود. فوم‌های سرامیکی که به این روش تولید می‌گردند، دارای استحکام خام بالا و قابلیت ماشینکاری درحالت خام و تبدیل آنها به شکل‌های مختلف می‌باشند. (شکل ۸).

۲-۳-۲- آگارز

۲-۳-۱- کاربرد آگارز در شکل دهی ژلی بدنه های متراکم سرامیکی

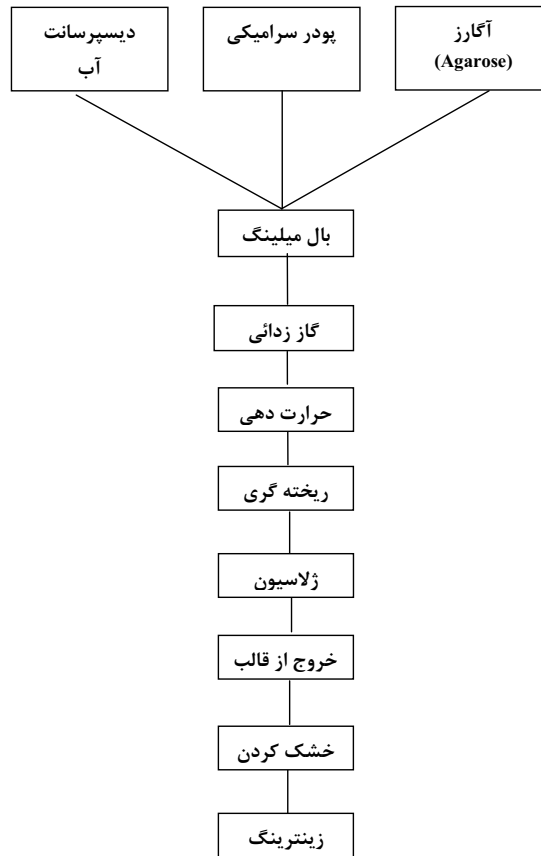
تعدادی از محققین دانشگاه سینگه‌وای چین در تحقیقی، برای ریخته گری آلومینا از آگارز بعنوان عامل ژل شونده، استفاده نموده و نتایج بسیار موفقیت آمیزی بدست آوردند [۲]. هدف از این تحقیق، مطالعه ریخته گری ژلی سوسپانسیونهای سرامیکی با ویسکوزیته ظاهری پائین، حاوی آگارز بعنوان بایندر، برای تولید بدنه های خام با اشکال پیچیده و کاملاً همگن بوده است.



شکل ۹- روتور توربین (به قطر ۱۱۰ میلی متر) تهیه شده به روش ژل فورمینگ [۲]

در این روش از دوغابهایی با ۵۳-۵۵ درصد جامد و ۱/۰۵-۰/۷٪ وزنی آگارز استفاده گردید. نتایج حاصله نشان دهنده توزیع هموزن دانسیته در بدنه خام و استحکام خام بیشتر از ۳ مگا پاسکال می‌باشد. این روش برای تهیه قطعات پیچیده با سطوح صاف و دقت ابعادی بالا مثل روتور توربین که مستقیماً و بدون نیاز به مراحل ویژه برای سوختن بایندر، زینتر می‌شوند، بخوبی استفاده می‌گردد که محصول نهایی عاری از تغییر فرم و ترک می‌باشد. (شکل ۹)

مراحل آماده سازی دوغاب، عملیات حرارتی، ریخته گری و زینترینگ بدنه های ساخته شده به این روش را می‌توان در نمودار زیر خلاصه نمود:



شکل ۱۰ - نمودار مراحل ساخت یک قطعه سرامیکی به روش ریخته گری ژلی [۲]

۲-۳-۳- ژلاتین و آنزیم

۲-۳-۳-۱- کاربرد ژلاتین و آنزیم موجود در سویا^{۱۲} در ریخته گری سرامیکها

ژلی پنگ زی^{۱۳} و همکاران به یک نوع جدید از فرآیند ژلاسیون برای شکل دهی بدنه خام سرامیکی دست یافتند که در آن از ژلاتین، آنزیم موجود در سویا و اوره استفاده شده است [۷]. زمانیکه محلول داغ ژلاتین سرد می شود اوره مانع از چسبیدن و جاذبه بین مولکولهای ژلاتین می گردد تا یک سوسپانسیون کاملاً دیسپرس توسط بال میل ایجاد شود و سپس در شرایط محیط گاز زدائی می گردد. بعد از افزودن آنزیم به سوسپانسیون مولکولهای ژلاتین یکدیگر را جذب نموده و یک شبکه سه بعدی با پیوندهای هیدروژنی ناشی از تجزیه آنزیم بوجود می آورند.

دوغابهای حاوی آلومینا و ژلاتین با فرآیند ژلاسیون فوق الذکر در دمای اطاق می گیرد و یک بدنه خام با ریزساختار هموزن و سطح صاف بدست می آید [۷].

۲-۳-۴- پروتئین و آلومین

۲-۳-۴-۱- کاربرد کنسانتره پروتئین گندم و آلومین سرم گاوی برای شکل دهی ژلی

سرامیکها

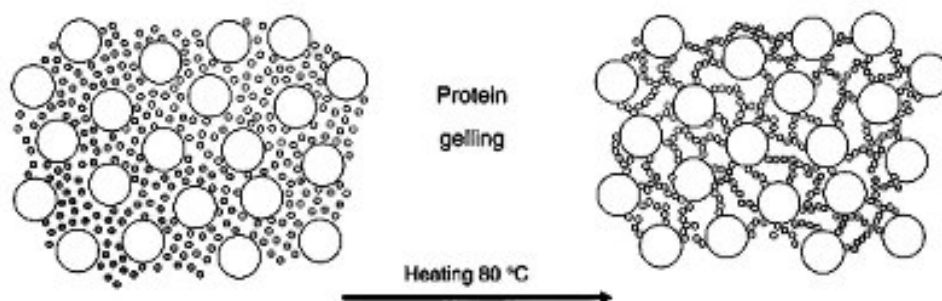
اولا لایک فیلد^{۱۴} و همکاران از انستیتوی سرامیک سوئد، در سال ۲۰۰۰ میلادی به روشی جدید برای

¹² Urease

¹³ Zhi-Peng Xie

¹⁴ OlaLyckfeldt

شکل دهی ژلی سرامیکها با استفاده از پروتئین های کروی بعنوان عامل انعقاد و نیز چسب در دوغاب های سرامیکی دست یافتند [۸]. در این روش آلبومین سرم گاوی (BSA)، آلبومین (پودر سفیده تخم مرغ) و کنسانتره پروتئین گندم^{۱۵} (WPC) به عنوان عوامل ژل شونده استفاده گردیدند. سوسپانسیون های حاوی ZrO_2 ، Al_2O_3 ، Si_3N_4 با درصدهای مختلف ماده جامد (۴۴-۵۵٪ حجمی) برای این منظور تهیه شده، پروتئین های فوق الذکر اضافه گردیده و دوغاب حاصله در قالبهای با اشکال ساده ریخته گری شده و در دمای $80^{\circ}C$ عمل گیرش دوغاب (ژلاسیون) انجام می گیرد (شکل ۱۱). در مرحله ای از فرآیند، بدنه شکل داده شده برای رسیدن به دانسیته بالا (دانسیته تئوری $> 99\%$) زینتر می گردد، که عمل زینترینگ می تواند از نوع زینترینگ تحت فشار گاز (GPS) برای Si_3N_4 و زینترینگ بدون فشار تحت اتمسفر هوا برای اکسیدها باشد. در میان پروتئین های کروی مورد مطالعه، WPC خواص مطلوبتری از خود نشان داده است از جمله: جلوگیری از ضخیم شدن (سفت شدن) دوغاب^{۱۶}، ایجاد کف کمتر، ژلاسیون سریعتر، استحکام خام بسیار بالاتر که امکان خروج بدنه خام از قالب را در حالت تر امکان پذیر نموده و ترک کمتری در طول فرآیند خشک کردن ایجاد می شود. بنابراین مقدار بالاتری از WPC برای رسیدن به ژلاسیون مطلوب، در مقایسه با پروتئین های دیگر، مورد نیاز می باشد. اثر نامطلوبی که WPC روی شرایط زینترینگ می گذارد باعث می شود که دانسیته بدنه شکل داده شده به این روش در مقایسه با روشهای زینترینگ عادی پودرهای سرامیکی پائینتر باشد. بحرانی ترین مرحله در فرآیند حاضر، خروج کامل هوا و جلوگیری از تشکیل کف می باشد تا از ترک خوردگی در حین خروج از قالب و خشک کردن بدنه های ریخته شده، جلوگیری شود.



شکل ۱۱- تصویر شماتیک تشکیل ژل با یک پروتئین کروی در یک سوسپانسیون پودر سرامیکی [۸]

مراجع

۱. دکتر ابراهیم مسعود، "دائرة المعارف سرامیک"، انتشارات نوید شیراز، ۱۳۷۶
2. Z.P.Xie, J.L.Yang, D.Huang, "Gelation Forming of Ceramic Compacts Using Agarose", British Ceramics Transactios, 1992, vol.98, No.2
3. Santanu Dhara & Parag Bhargava, "Egg White as an Environmentally Friendly Low - Cost Binder for Gel Casting of Ceramics", J. Am Ceram. Soc. 84 [12]3048-50, 2001
4. Microsoft Encarta Reference Library, 2003.
5. Santanu Dhara, " Synthesis of Nano crystalline Alumina Using Egg White", J. Am. Soc. 88[7] 2003-2004, 2005
6. Santanu Dhara and Parag Bhargava, "A simple Direct Casting Route to Ceramic Foams", J. Am. Soc. 86[10] 1645-50, 2003
7. Zhi-Peng Xie, Ya-Li Chen, Yong Huang, "A Novel Casting Forming for Ceramics by Gelatine and Enzyme Catalysis" Journal of the European ceramic society, 20 253-257, 2000
8. Ola Lyckfeldt, Jesper Brandt, Silvia Lesca, " Protein Forming – A Novel Shaping Technique for Ceramics" Journal of the European ceramic society, 20, 2551-2559, 2000

¹⁵ Wheat Protein Concentrate

¹⁶ Slip Thickening

بررسی شیشه‌ها و شیشه - سرامیکهای بایواکتیو در دندانپزشکی

مارال دبیر، واهاک کاسپاری مارقوسیان

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

mdabir@yahoo.com

چکیده: سالهاست که از ایمپلنت‌ها برای بازسازی یا جانشینی اعضای از دست رفته استفاده می‌کنند. برای ساخت این ایمپلنتها از مواد مختلف فلزی، سرامیکی، پلیمری و کامپوزیتی استفاده می‌شود. سرامیک‌ها خود شامل سرامیکهای اکسیدی، کربن، شیشه و شیشه-سرامیکها می‌باشد.

همیشه بین ایمپلنت و بافت اطرافش، اعم از سخت یا نرم، فعل و انفعالاتی صورت خواهد گرفت و دانستن این نکته که این واکنش برای بدن مفید یا مضر خواهد بود از اهمیت بسیار بالایی برخوردار بوده و هست. در قدیم برای کاهش ضررهای وارده سعی می‌شد که حتی الامکان از موادی استفاده شود که در بدن واکنش کمتری انجام دهند و از نظر زیستی غیر فعال باشند. اما بقای یک ایمپلنت نیازمند تشکیل یک فصل مشترک پایدار با بافت زنده میزبان می‌باشد. با بررسی مواد بایواکتیو در دندانپزشکی و مشاهده عملکرد مناسب و فواید فراوان آنها، در سالهای اخیر شیشه-سرامیکهای بایواکتیو برای ساخت ایمپلنتهای دندانی مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند.

۱- مقدمه

به طور کلی به هر جسمی که در بدن کاشته شود ایمپلنت گفته می‌شود. هیچ ماده کاشتنی در بافت زنده خنثی و بدون واکنش نیست. با ورود ماده جدید به سیستم ماهیچه ای- استخوانی، چهار نوع واکنش متفاوت بافتی انجام خواهد گرفت:

۱. مواد قابل جذب^۱: با استفاده از این مواد در بدن بافت اطراف جایگزین آن می‌گردند.
۲. مواد تقریباً خنثی^۲: با استفاده از این مواد در بدن بافت فیبری با ضخامتی متغیر تشکیل خواهند داد.
۳. مواد زیست فعال^۳: با ادامه تولید بافت قبلی اتصالی در فصل مشترک بوجود خواهند آورد.
۴. مواد سمی: موجب مرگ بافت اطراف خود خواهند شد.

زمانیکه واکنش بین ایمپلنت با محیط اطراف محدود شده، یا واکنش منجر به ایجاد یک بافت ضخیم فیبری در اطراف ایمپلنت گردد، دیگر اتصالی بین بافت و ایمپلنت وجود نخواهد داشت در نتیجه فصل مشترک نمی‌تواند تنش زیادی را تحمل کند. این در حالی است که ایمپلنت‌ها باید در جای خود ثابت باشند. برای محکم کردن و ثابت نگه داشتن ایمپلنت‌ها از روشهای مکانیکی مختلفی از قبیل چسباندن^۴، پیچاندن^۵ یا رشد بافت به درون سطح متخلخل استفاده می‌کنند. ایمپلنتهای ساخته شده از مواد بایواکتیو قبل از ایجاد

¹ Resorbable

² Bioinert

³ Bioactive

⁴ Cementing

⁵ Screwing



کپسول فیبری، سریع و سخت محکم خواهند شد و با ایجاد اتصال قوی به استخوان و بافت اطراف، برای محکم شدن به عوامل مکانیکی که در قبل از آنها نام برده شد، احتیاجی ندارند. آپاتیت، یا بهتر بگوئیم کلسیم هیدروکسی آپاتیت ($\text{Ca}_{10}(\text{P}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2$ یا HA) جزء اصلی تشکیل دهنده بافت های سخت، مانند استخوان، عاج و مینای دندان می باشد و با وجود هیدروکسی آپاتیت در استخوان، این ماده گزینه قابل توجهی برای استفاده در ایمپلنتها و بررسی بایواکتیویته می باشد. در دهه هفتاد میلادی هیدروکسی آپاتیت برای ایمپلنتهای استخوانی و دندانی پیشنهاد شده بود و در اواسط همین دهه هیدروکسی آپاتیت متراکم و زینتر شده ساخته شد. متأسفانه هیچکدام از مواد HA و یا شیشه های زیست فعال، خواص مکانیکی مناسبی برای کاربردهایی با تنش بالا ندارند و تنها هنگامی که روی موادی با خواص مکانیکی خوب، مانند تیتانیوم و آلیاژهای آن پوشش داده می شوند، می توان از آنها استفاده نمود. به همین دلیل تلاش برای ساخت موادی با خواص مکانیکی مناسب آغاز شد و در نهایت منجر به پیدایش شیشه-سرامیکهای بایواکتیو با خواص مکانیکی مطلوب گردید. [۱]

۲- شیشه های بایواکتیو

همانطور که در جدول (۱) مشاهده می کنید جزء اصلی ساختار شیشه های بایواکتیو SiO_2 است یعنی این شیشه ها در دسته شیشه های سیلیکاتی قرار دارند، هر چند که CaO و Na_2O نیز مقدار کمی نخواهند داشت، که در آینده جای خود را به CaF_2 و P_2O_5 خواهند داد.

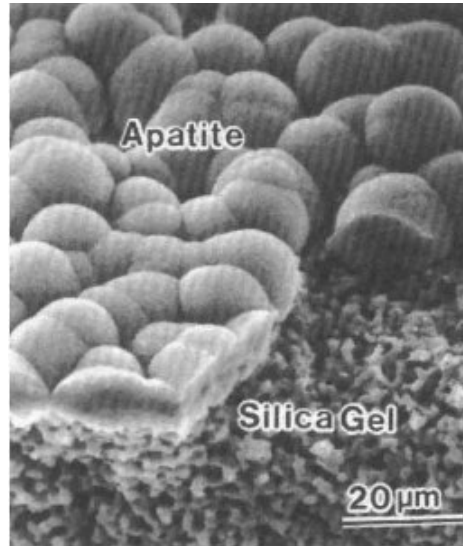
جدول ۱- ترکیب (درصد مولی) چند نمونه از شیشه های بایواکتیو معرفی شده توسط Hench و همکارانش [۱]

	45S5	52S4.6	455F
SiO_2	46.1	52.1	46.1
Na_2O	24.4	21.5	24.4
CaO	26.9	23.8	13.4
CaF_2	-	-	13.5
P_2O_5	2.6	2.6	2.6

پس از قرارگیری شیشه بایواکتیو در بدن واکنشهای پیچیده ای در نه مرحله به شرح زیر، بر روی سطح شیشه اتفاق خواهد افتاد [۷و۱]:

۱. تعویض Na^+ یا K^+ با H^+ یا H_3O^+ در محلول (دگرگونی اجزاء شیشه)
۲. از دست دادن سیلیکاتهای قابل حل شیشه به داخل محلول (باند های Si-O-Si شکسته شده و تبدیل به گروههای Si-OH و $\text{Si}(\text{OH})_4$ بر روی سطح شیشه خواهند شد)
۳. تراکم و پلیمریزه شدن مجدد با واکنش زیر بر روی سطح

$$\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{OH-Si}$$
۴. مهاجرت گروههای Ca^{2+} و PO_4^{3-}
۵. تشکیل فیلمهای غنی از $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$
- (روی لایه غنی از سیلیکا یک فیلم فسفات-کلسیا ژل تشکیل خواهد شد)
۶. رشد لایه SiO_2
۷. رشد لایه آمورف غنی از $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$
۸. کریستالیزاسیون لایه آمورف غنی از $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$
۹. پیوستن اجزاء آلی



شکل ۱- شکل گیری یک لایه هیدروکسید آپاتیت بر روی سیلیکا ژل [۸]

۳- شیشه- سرامیکهای بایواکتیو

شیشه- سرامیکها پلی کریستالهای ریزدانه ای هستند که با عملیات حرارتی یک شیشه با ترکیب مطلوب و در نتیجه کریستالیزاسیون کنترل شده شکل می گیرند. همانطور که می دانیم تمامی شیشه ها قابلیت تولید شیشه- سرامیک را ندارند، بعضی شیشه ها بسیار پایدار بوده و به سختی تبدیل به کریستال می شوند در حالیکه بعضی دیگر به طور غیر قابل کنترلی که منجر به ایجاد ریز ساختار نامطلوب خواهد شد آماده کریستاله شدن هستند. ترکیب شیشه های اولیه برای تولید شیشه- سرامیک های قابل قبول، بسیار مهم است. برای تولید شیشه- سرامیکهای بایواکتیو نیاز به تولید یک فاز آپاتیت داریم، در نتیجه در تمامی شیشه- سرامیکهای بایواکتیو مورد بحث، فاز کریستالین هیدروکسی آپاتیت وجود دارد و برای ایجاد این فاز اکثر شیشه- سرامیکهای بایواکتیو بر پایه سیلیکوفسفاتها بنا شده اند. ترکیب چند نمونه از شیشه- سرامیک های بایواکتیو در جدول (۲) آمده است.

جدول ۲- ترکیب چند نمونه از سرامیکهای بایواکتیو مورد استفاده در پزشکی [۸]

Ref.	1	2	3	4	5	6	7-9	10, 11
	Bioglass® 4585	S53P4	Glass-Ceramic Ceravital®	Glass-Ceramic Cerabone® A-W	Glass-Ceramic Implant® L1	Glass-Ceramic Bioverit®	Sintered HA*	Sintered β-TCP*
							>99.2%	>99.7%
Composition (wt%)								
Na ₂ O	24.5	22.6	5-10	0	4.6	3-8		
K ₂ O	0		0.5-3.0	0	0.2	3-8		
MgO	0		2.5-5.0	4.6	2.8	2-21		
CaO	24.5	21.8	30-35	44.7	31.9	10-34		
Al ₂ O ₃	0		0	0	0	8-15		
SiO ₂	45.0	53.9	40-50	34.0	44.3	19-54		
P ₂ O ₅	6.0	1.7	10-50	16.2	11.2	2-10		
CaF ₂	0			0.5	5.0	3-23		
B ₂ O ₃	0							
Phase*	Glass	Glass	Apatite Glass	Apatite β-Wollastonite Glass	Apatite β-Wollastonite Glass	Apatite Phlogopite Glass	HA	Whitlockite

بیشتر اجزاء موجود در این شیشه- سرامیکها شبیه به اجزاء تشکیل دهنده شیشه های بایواکتیو هستند، اما معمولاً دارای درصد بالاتری از P₂O₅ و درصد کمتری Na₂O می باشند. به عنوان مثال در A/W و

CERVITAL درصد کمتری P_2O_5 مشاهده می شود. برای این شیشه-سرامیکها، P_2O_5 به عنوان عامل جوانه‌زا عمل می‌کند و می‌تواند جزء مهمی برای فاز آپاتیت کریستالینی باشد که وابسته به ترکیب شیشه‌های مادر ممکن است هیدروکسی آپاتیت، هیدروکسیل کربنات آپاتیت و یا فلئوروآپاتیت تشکیل شود. تأثیر گذاری P_2O_5 به عنوان یک عامل جوانه‌زا در شیشه‌ها به طور کلی وابسته به قدرت میدان بالای یون P^{5+} است. P_2O_5 جدایش فازی شیشه در شیشه را تشویق می‌کند، بدین صورت که شکل‌گیری یک ریزساختار ظریف متشکل از دو شیشه با ترکیب متفاوت اتفاق خواهد افتاد، که می‌تواند منجر به جوانه زنی بسیار موثر گردد. قابل ذکر است که در شیشه-سرامیکهایی که ترکیبشان از حالت نرمال خارج شده است، فاز اصلی کریستالین نخواهد بود. زمانیکه که شیشه-سرامیکها با روش معمولی ذوب و ریخته‌گری شیشه‌های اولیه و سپس کریستالیزاسیون آنها تولید شوند، ضروری است که جوانه زنی در حجم انجام گرفته و جوانه‌زنی در سطح محدود شود. معمولاً در جوانه‌زنی در دمای پائین، برای اطمینان از جوانه زنی حجمی به هسته‌های درونی کافی احتیاج داریم. [۸]

۳-۱- کاربرد مواد بایواکتیو در دندانپزشکی

۳-۱-۱- ساختمان دندان

به طور کلی هر دندان از دو قسمت تاج^۶ و ریشه^۷ تشکیل شده است. تاج قسمت قابل رویت در دهان و ریشه بخشی از دندان است که داخل استخوان فک قرار دارد. در وسط هر دندان حفره ای وجود دارد که حاوی مغز دندان یا پالپ^۸ است که قسمتی از پالپ در وسط تاج و بقیه آن در ریشه قرار دارد. پالپ دندان حاوی عروق و اعصابی است که از استخوان وارد آن می‌شوند.

ساختمان تاج دندان: در هر دندان از خارج به داخل سه لایه وجود دارد: مینا^۹، عاج^{۱۰} و مغز. آن قسمت از تاج دندان که در دهان قابل مشاهده و لمس است مینا نامیده می‌شود. سایر قسمت‌های تاج در زیر مینا قرار دارد. یکی از خصوصیات مینا سختی آن است به طوریکه استحکام آن از استخوان هم بیشتر است. مینا با داشتن ۹۶٪ مواد معدنی و آهکی سخت ترین بافت بدن محسوب می‌گردد. استحکام عاج بسیار کمتر از میناست و بر خلاف مینا بافتی زنده بوده و در مقابل تحریکات حساسیت نشان می‌دهد.

ساختمان ریشه دندان: ریشه دندان نیز از سه نوع بافت تشکیل می‌شود که به ترتیب از خارج به داخل عبارتند از: سیمان^{۱۱}، عاج^{۱۲} و مغز^{۱۳}. سیمان لایه نازکی است که در سطح خارجی ریشه دندان قرار دارد. سیمان از نظر استحکام اندکی از عاج سست تر و رنگ آن نیز روشن تر است. در زیر سیمان لایه ای از عاج وجود دارد که ادامه عاج قسمت تاج است و تقریباً همان خصوصیات را دارد.

بر این اساس می‌توان دو قسمت تاج و ریشه را صرف نظر از مغز یا پالپ، به صورت مصنوعی و با استفاده از شیشه-سرامیکها تولید کرد. [۹]

۳-۱-۱-۱- ایمپلنت‌ها

ایمپلنتها وابسته به جایی که کاشته می‌شوند نوع و شکل خاصی خواهند داشت. برای ساخت ایمپلنتها از مواد مختلفی مثل انواع فلزات پلیمرها و سرامیک‌ها استفاده می‌شود. اولین ماده به کار رفته در دهان سرامیک

⁶ Crown

⁷ Root

⁸ Pulp

⁹ Enamel

¹⁰ Dentin

¹¹ Cement

¹² Dentin

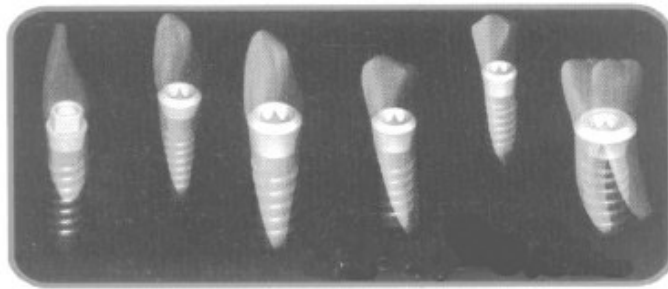
¹³ Pulp



بوده است و تاریخچه استفاده از آن در دندانپزشکی به مصر باستان باز می گردد.

موارد استفاده از ایمپلنتها در جراحی های دهانی را می توان به سه دسته مهم تقسیم نمود. دسته اول شامل ایمپلنتهایی می شود که برای جانشینی دندانهای از دست رفته به کار می روند، این دسته خود به دو زیر مجموعه تقسیم می شود: (الف) ایمپلنتهایی که خود با شکل آناتومیک دندان به طور مستقیم جایگزین خواهند شد یا زیرساختار و پایه ای را برای قرار گیری تاج، در زیر لثه مهیا خواهند کرد، (ب) ایمپلنتهایی که به طور غیر مستقیم و به صورت تیغه های استخوانی به نگهداری دندانها کمک می کنند. [۱۰]

در حال حاضر بیشترین کاربرد را دسته اول یعنی ایمپلنتهای جانشین دندان دارند (شکل ۲). جانشین کردن هر نوع از دندانهای مصنوعی در دهان مشکلات عمده ای را به دنبال دارد که تا چند سال پیش راه حلی جز کنار آمدن با آن وجود نداشت، ولی در حال حاضر ایمپلنت توانایی جایگزینی تمامی این موارد را بدون ایجاد مشکلات متعدد ثانویه دارد.



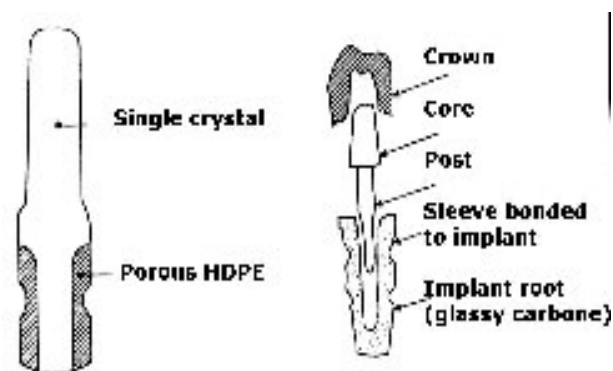
شکل ۲- ایمپلنت متشکل از دو قسمت تاج و پایه

مواد مختلفی مثل : استینلس استیل^{۱۴}، آلیاژهای Ti، Co-Cr-Mo، پلیمرهای PMMA، HDPE، آلومینا، کلسیم آلومینا، بایوگلس، کربن پیرولیتیک و شیشه ای، برای ایمپلنتهای متخلخل دندانی آزمایش شده اند. در مورد آلیاژهای مختلف فلزی و امکان ایجاد پایه هیدروکسی آپاتیت بر روی آنها در قبل به طور مختصر توضیحاتی ارائه شد. پلیمرها نیز همانطور که در شکل (۳) مشاهده می کنید می توانند به صورت متخلخل در ایمپلنتها به کار گرفته شوند. [۱۱]

کربنها خواص متفاوت و منحصر به فردی دارند که در مواد دیگر یافت نمی شود. این مواد کاملاً می توانند با هر دو بافت سخت و نرم به صورت خنثی سطح مشترک داشته باشند. پس از معرفی کربن پیرولیتیک ایزوتروپ به علم پزشکی در سال ۱۹۶۹، این ماده برای ایمپلنتهای عروقی به کار گرفته شد. این ماده به خاطر استحکام بالا و همچنین مدول الاستیک نزدیک به استخوان و همچنین نداشتن خستگی، گزینه خوبی برای استفاده در ایمپلنتها است. پوششهای کربنی به طور گسترده ای در دریچه های قلب و پیوندهای رگهای خونی، کاربرد دارند. قابلیت جذب پروتئینها در کربن، بدون ایجاد تغییرات، مهمترین فاکتور در آن است. همانطور که گفته شد و در شکل(۳) ملاحظه می کنید کربن نیز می تواند در ایمپلنتهای دندانی استفاده شود. [۱۲]

مشکل اساسی تمام مواد بالا اینست که کپسول فیبری تشکیل خواهند داد در نتیجه هیچکدام از این مواد ثبات فیزیکی نخواهند داشت و پس از مدتی لق خواهند شد مگر اینکه به طرق مختلفی در جای خود محکم شوند. بهترین مواد برای استفاده در ایمپلنتهای دندانی، شیشه- سرامیکها هستند که با زیست سازگاری و زیست فعالی بالا به سادگی در جای خود محکم خواهند شد، به همین دلیل در ادامه انواع شیشه- سرامیکهای بایواکتیو مورد مصرف در دندانپزشکی معرفی شده اند.

¹⁴ Stainless steel



شکل ۳- دو نمونه از ایمپلنتها با استفاده از کربن شیشه ای و پلیمر متخلخل

اخیراً ماده جدیدی به نام SiC بایومورفیک نیز معرفی شده است که با پوشش بایواکتیو برای استفاده در ایمپلنتها به کار می رود. این ماده با توجه به پوشش بایواکتیوی که دارد ایجاد کپسول نکرده و در جای خود ثابت خواهد ماند و به دلیل استحکام بالا، دانسیته پائین و خواص مطلوب آینده روشنی را برای کاربردهای دندانپزشکی و ارتوپدیک نشان داده است. [۱۳]

۳-۲- شیشه- سرامیکهای دندانی

با پیشرفت شیشه- سرامیکهای زیست سازگار و زیست فعال برای کاربردهای دندانپزشکی، دو دسته ماده معرفی شده اند که در محیط کاربری و خواص مطلوب متفاوت هستند:

۱. مواد مورد استفاده برای اعضاء کاشته شده (ایمپلنت ها)

۲. مواد مورد استفاده برای دندانپزشکی ترمیمی

شرایط لازم برای ساخت شیشه- سرامیکها در دو دسته فوق کاملاً متفاوت است. برای ایمپلنت ها خواص زیست سازگاری و زیست فعالی بیشتر مورد نظر است، یک شیشه- سرامیک بایواکتیو که یک لایه هیدروکسی آپاتیت زیست فعال با قدرت اتصال بالا به بافتهای نرم و سخت، تولید کند. بسته به کاربرد شیشه- سرامیکها، برای برآورده شدن انتظارات ما، استحکام خمشی، چقرمگی و مدول یانگ خاصی مطلوب است، اگرچه خواص اپتیکی مثل شفافیت، رنگ در این دسته برای ما اهمیتی ندارند. این وضعیت در مورد شیشه- سرامیکهای ترمیمی متفاوت است. این مواد می بایست با محیط اطراف خود یعنی محیط دهان سازگار باشند. در حالیکه بایواکتیویته سطح این نوع مواد اهمیتی ندارد، خواص سطحی مهمتری در این شیشه- سرامیک ها مثل تیرگی رنگ^{۱۵}، شفافیت^{۱۶}، چقرمگی و سایش آنها باید مشابه با دندان طبیعی باشد. برای پایداری شیمیایی این مواد استانداردهای بالاتری نسبت به دندان طبیعی قرار داده شده است در نتیجه از ایجاد تخلخل در این شیشه- سرامیکها به شدت جلوگیری می شود. به خاطر وجود این تفاوتها، سیستمهای شیمیایی مختلفی استفاده می شوند. برای روشن تر شدن تفاوتهای این دو گروه، ابتدا در مورد شیشه- سرامیکهای بایواکتیو دندانی صحبت می کنیم.

۳-۳- شیشه- سرامیکهای بایواکتیو دندانی:

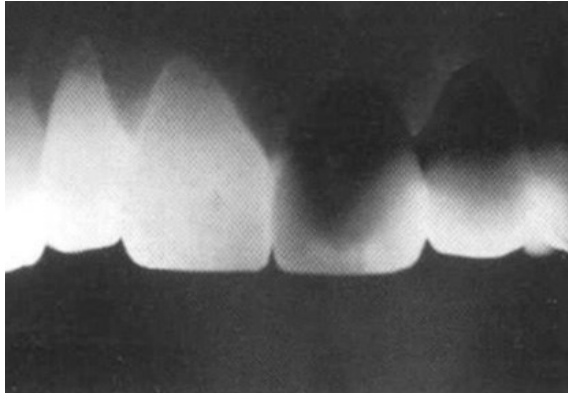
این دسته از مواد پزشکی برای جراحی های ارتوپدیک سر و گردن به کار می روند، به طور مثال ایمپلنتهای دندانی و پرکننده های ریشه^{۱۷} که وارد بدن انسان می شوند، به این گروه تعلق دارند. همانطور که در قسمت اول بحث شد برای پر کردن ریشه دندان می توان از ذرات و یا پودرهای بایواکتیو

¹⁵ shade

¹⁶ translucency

¹⁷ root fillers

استفاده نمود، ولی برای ایمپلنت‌ها خواص زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی با قدرت اتصال بالا به بافت‌های نرم و سخت بیشتر مورد نظر است. علی‌رغم اینکه در حال حاضر ساخت ایمپلنت‌ها از پوشش‌های بایواکتیو بر روی قطعات تیتانیومی رایج است، اما با توجه به نو بودن مبحث ایمپلنت‌های دندان‌ی و خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب شیشه-سرامیک‌ها (مانند شفافیت و رنگ مناسب)، این مواد با توانایی ایجاد همزمان هر دو خاصیت مورد نیاز مواد دندان‌ی، جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند (شکل ۴) به همین دلیل ما نیز برای آشنایی بیشتر در این قسمت به معرفی چند نمونه از شیشه-سرامیک‌های بایواکتیو با توجه به فازهای رسوبی ناشی از ترکیب اولیه پرداخته ایم.



شکل ۴- مقایسه‌ای از شفافیت ایمپلنت‌های فلزی و شیشه-سرامیکی

۳-۳-۱) $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$ (آپاتیت)

اواخر دهه ۱۹۶۰ نقطه شروع رشد شیشه-سرامیک‌های آپاتیته در این سیستم، محصول موفقیت آمیز اولین شیشه بایواکتیو برای جانشینی استخوان در بدن انسان بود. اما Hench از نظر بایواکتیویته یعنی شکل‌گیری سریع و اتصال مستقیم، بدون وجود بافت مرتبط کننده، بین بایومتریال و استخوان زنده از شیشه‌ای در سیستم بایوگلس نتایج بهتری نسبت به شیشه-سرامیک ساخته شده از همان ترکیب گرفت.

۳-۳-۲) $F-P_2O_5-CaO-MgO-SiO_2$ (آپاتیت، ولاستونیت)

این سیستم شیشه-سرامیک از ابتدا با هدف ساخت بایومتریال‌های جایگزین استخوان انتخاب شد. دستیابی به مقدار زیاد آپاتیت در شیشه-سرامیک و تأمین منبع Ca^{2+} برای اطمینان از رهایش یون در ایمپلنت اهمیت ویژه‌ای داشت در نتیجه P_2O_5 و CaO به ترکیب شیشه-سرامیک افزوده شدند.

پژوهشگران کامپوزیتی شبیه به استخوان طبیعی بدن را با استفاده از فرآیندهای کریستالیزاسیون شیشه تهیه کرده‌اند. آنها β -ولاستونیت ($CaO.SiO_2$) را که از یک ساختار زنجیره‌ای سیلیکاتی تشکیل شده است، به عنوان فاز تقویت کننده انتخاب نمودند. در سال ۱۹۹۳ با کنترل کریستالیزاسیون سطحی پودر شیشه، شیشه-سرامیک، آپاتیت-ولاستونیت (CERABONE یا A/W) ساخته شد. مقدار کمی CaF_2 به ترکیب شیشه مادر افزوده شده و پودر شیشه‌ای تهیه شده، در دمایی نزدیک به $830^\circ C$ متراکم شد. در نتیجه این فرآیند پودر شیشه به طور کامل متراکم شده و سپس اکسی فلوئورو آپاتیت ($Ca_{10}(PO_4)_6(O, F)$) و ولاستونیت رسوب کردند و شیشه-سرامیکی یکنواخت و بدون ترک و تخلخل بدست آمد. [۱۴]

این شیشه-سرامیک با استحکام خمشی $215MPa$ ، استحکام فشاری $1080MPa$ و چقرمگی شکست $0.2MPa.m^{0.5}$ خواص مکانیکی بسیار مطلوبی را، به خصوص برای ایمپلنت‌هایی که متحمل بار هستند، نشان داد

۳-۳-۳) $P_2O_5-CaO-K_2O-Na_2O-MgO-SiO_2$ (آپاتیت)

شیشه-سرامیک‌های مختلفی بر پایه $P_2O_5-CaO-K_2O-Na_2O-MgO-SiO_2$ و فاز کریستالین آپاتیت توسط

کمپانی Leitz, Wetzlar تحت نام تجاری سرویتال^{۱۸} تولید شده است. جوانه زنی شیشه پایه پس از ۲۴ ساعت در ۶۰۰°C انجام شده و کریستالیزاسیون آپاتیت در ۷۵۰°C پس از ۲۴ ساعت رخ می دهد. در سال ۱۹۷۷ این شیشه-سرامیکها برای ایمپلتهای ریشه دندان آزمایش شدند. شیشه-سرامیکهای سرویتال با اندازه کریستالی بین ۴۰-۵۰nm استحکام خمشی ۱۵۰MPa و استحکام فشاری ۵۰۰MPa مشخص می شوند.[۱۴و۱۵]

۳-۳-۴ - F-P₂O₅-K₂O-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (آپاتیت، میکا)

کریستالهای میکا خواص ماشینکاری قابل پیش بینی ایجاد می کنند. شیشه-سرامیکهای پایه میکایی قابل ماشین کاری اولین بار توسط Beal و برای کاربردهای فنی ساخته شدند. ترکیب شیشه اولیه از سیستم سیلیکات-فلئور، بور و قلیایی ها انتخاب شده بود. برای تولید ماده ای بایواکتیو و قابل ماشینکاری هر دو فاز میکا و آپاتیت لازم هستند.

این شیشه-سرامیکها بایووریت^{۱۹} نامیده شده و بر سه نوع هستند، در نوع اول و دوم شیشه مادر جدایش فازی یافته و در حین عملیات حرارتی کریستالهای دو فاز میکا و آپاتیت جوانه زنی و رشد می کنند. این دو نوع به دلیل وجود فاز میکا قابلیت ماشینکاری زیادی دارند تا حدی که در هنگام جراحی با ابزار فلزی استاندارد به راحتی می توان اصلاحشان کرد. در نوع سوم که از شیشه مادری، معروف به شیشه معکوس فسفاتی ساخته می شود، جدایش فازی نداشته و کریستالهای آپاتیت و دیگر کریستالهای فسفاتی از فرآیندهای دیگری در طی عملیات حرارتی تشکیل می شوند. ویژگیهای مکانیکی شیشه-سرامیکهای بایووریت نوع اول و دوم همچون استحکام خمشی و چقرمگی شکست، آنها را برای کاربرد به عنوان جایگزین استخوان مناسب ساخته است. این شیشه-سرامیکها به صورت ایمپلنت در جراحی های سر و گردن، و ارتوپدی به طور موفقیت آمیزی به کار گرفته شده اند. ویژگیهای مکانیکی شیشه-سرامیکهای بایووریت نوع سوم به ویژه استحکام مکانیکی اش از شیشه-سرامیکهای میکایی کمتر است ولی ویژگیهای حرارتی آن برای ساخت کامپوزیت با فلزات معین بویژه آلیاژهای Co-Cr-Ni بسیار مناسب است.[۱۴و۱۶]

۳-۳-۵ - P₂O₅-TiO₂-CaO-MgO-SiO₂ (آپاتیت، تایتانات منیزیم)

اکثر شیشه-سرامیکهای آپاتیتی با عنوان بایواکتیو معرفی شده اند. این سیستم از شیشه-سرامیکها با وجود زیست سازگاری و فاز آپاتیت فاقد بایواکتیویته، و به اصطلاح خنثی^{۲۰} می باشد. برای تولید این دسته از جوانه زنی و کریستالیزاسیون حجمی استفاده می شود و جدایش فازی در شیشه سرامیک پایه برای جوانه زنی عامل مهمی می باشد.

شیشه-سرامیکهایی با درصد بالایی از CaO و P₂O₅ (بالای ۱۵٪ وزنی CaO و بالای ۹٪ وزنی P₂O₅) در سیستم P₂O₅-CaO-MgO-SiO₂ با فاز کریستالی اصلی فلئورآپاتیت، آپاتیت و دایوپساید^{۲۱} (MgO.CaO.2SiO₂) با تولید بایومتریالها برای کاربردهای دندانپزشکی، رشد یافته اند. برای مواد دندانی خواص ویژه اپتیکی مثل عبور نور بالا به همراه مقاومت شیمیایی و استحکام لازم هستند در صورتیکه این مواد تا حدی این انتظارات را برآورده می کنند. در نتیجه این شیشه-سرامیکها برای مدت محدودی توسط Kyocera ژاپن تحت نام تجاری CeraPearl تولید شدند.

این نوع از شیشه سرامیکها بیشتر برای ساخت تاج دندان به کار می روند. پس از اینکه فازهای اصلی کریستالی، آپاتیت و تایتانات منیزیم شکل گرفتند، شیشه-سرامیک با لایه های تا ضخامت ۱mm از خود

¹⁸ Cervital

¹⁹ Bioverit

²⁰ Bioinert

²¹ Diopside

شفافیت^{۲۲} نشان می‌دهند. این شیشه- سرامیکها استحکام خمشی ۲۰۵MPa و چقرمگی شکست^{۲۳} $46/1 \text{MPa.m}^{0.5}$ را از خود نشان می‌دهند. [۱۴]

۳-۳-۶- F-P₂O₅-K₂O-Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ (آپاتیت، لوسایت^{۲۳})

بر پایه پیشرفتهای شیشه- سرامیکهای لوسایتی، با گسترش دامنه ترکیب و استفاده از عوامل جوانه زاء، یک ماده جدید با پایداری شیمیایی بالا و شفافیت مناسب به نام شیشه- سرامیک آپاتیت- لوسایتی ساختند. آپاتیت به صورت فلئورآپاتیت رسوب می‌کند. در اینجا، در شیشه- سرامیکهای سفید اپک، آپاتیتهای سوزنی شکل یا سوزنهای آپاتیتی مولایتی مشاهده شده اند. در مقایسه با سیستم لوسایت، ماده جدید ما CaO، F₂P₂O₅ و افزودنیهای متعدد دیگری را در بر دارد. [۱۷]

کریستالیزاسیون کنترل شده این پایه شیشه با پودر شیشه ای در اندازه دانه ۴۰-۲۰ μm انجام می‌گیرد. جوانه‌زنی و زینترینگ منجر به تولید یک بدنه یکپارچه در دمایی بین ۱۱۰۰-۸۰۰ °C خواهد شد. پس از بررسی جوانه زنی و رشد، کریستالیزاسیون همزمان دو فاز مشاهده گشت، لوسایت با جوانه‌زنی سطحی و آپاتیت با جوانه زنی در حجم شکل گرفتند. در اینجا مرحله نامحلولی شیشه به سرعت گذشته و آپاتیت سریعاً در مرز فازهای آمورف (قطره- قطره‌ها) رشد خواهد کرد، از سویی دیگر هیچ انژیوتروپی در رشد مشاهده نمی‌شود. پس از جوانه زنی در شیشه- سرامیکهای آپاتیت- لوسایتی، آپاتیت به صورت انژیوتروپ در جهات ترجیحی به صورت سوزنی رشد می‌کند. در قبل این کریستالها فقط در شرایط هیدروترومال تولید می‌شدند. مورفولوژی این ساختار بسیار شبیه به ساختار هیدروکسی آپاتیت طبیعی دندان (enamel) است. [۱۴]

از میان شیشه- سرامیکهایی که معرفی شدند، شیشه- سرامیکهای سرابون^{۲۴} (آپاتیت- ولاستونیت)، سروایتال (آپاتیت- دواپتایت^{۲۵}) و بایووریت^{۲۶} (میکا- آپاتیت)، برای ساخت ایمپلنت های دندانی مورد بررسی قرار گرفته و در حال حاضر بیشترین احتمال را برای تولید به خود اختصاص داده اند. باید توجه داشت شیشه های بایواکتیوی نیز وجود دارند که با نام تجاری بایوگلس^{۲۷} برای جراحی های سر و گردن، و ساخت قطعات مورد استفاده در گوش میانی به کار می‌روند. در پزشکی دهان این شیشه ها به شکل ابزار نگهداری پلهای داخل فک و یا ذرات قابل تزریق به کار می‌روند اما شیشه- سرامیکهایی با ترکیب مشابه با این شیشه ها قابل استفاده در چنین دامنه وسیعی از کاربردها نیستند.

منابع

1. Rees D. Rawlings, Bioactive Glasses and Glass- Ceramics, Clinical Materials, vol. 14, 1993, pp. 155-179
2. by Allison A. Campbell, Bioceramics for implant coatings, Elsevier 2003
3. L.L. Hench, Bioactive Glasses and Glass- Ceramics, Materials Science Forum, vol. 293, 1999, pp. 37-64
4. Kaj H. Karlsson, Heimo Ylanen, Hannu Aro, Porous bone implants, Ceramics International, vol. 26, 2000, pp. 897-900
5. A.U.J. Yap, Y.S. Pek, R.A. Kumar, P. Cheang, K.A. Khor, Experimental studies on a new bioactive material: HA monomer cements, Biomaterials, vol. 23, 2002, pp. 955-962
6. O. Peitl, E. Dutra, Zanutto, L.L. Hench, highly bioactive P2O₅ - Na₂O - CaO - SiO₂ glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, vol 292, 2001, pp. 115-126
7. P. Gonzalez, J. Serra, S. Liste, S. Chiussi, B. Leon, M. Perez-Amor, J. Martinez-Fernandez, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, New biomorphic SiC ceramics coated with bioactive glass for biomedical applications, Biomaterials, Vol. 24, 2003, pp. 4827-4832

²² Translucency

²³ Leucite

²⁴ Cerabone

²⁵ Devitrite

²⁶ Bioverit

²⁷ Bioglass

8. T.Kokubo, Novel Biomedical Materials Based on Glasses, Materials Science Forum, vol. 293, 1999, pp. 65-82
۹. هادیان، داریوش، نکات و مطالب مهم در دندانپزشکی، سهند، ۱۳۷۳، صفحات ۷-۱۴
10. D.Williams, Dental Implants, Encyclopedia of medical and dental materials, Deragamon Press, 1990, pp.134-139
11. Sojata , V.Bahat, Dental Materials, Biomaterials, Alpha Science, 2002, pp.201-206
12. Sojata , V.Bahat, Ceramics, Biomaterials, Alpha Science, 2002, pp.39-50
13. P.Gonzalez,J.Serra,S.Liste,S.Chiussi,B.Leon,M.Perez-Amor,J.Martnez-Fernandez, A.R.de Arellano-Lopez, F.M.Varela-Feria , New biomorphic SiC ceramics coated with bioactive glass for biomedical applications, Biomaterials, Vol. 24, 2003, pp. 4827-4832
14. W. Holand , G.Beal , Glass- Ceramic technology, The American Ceramic Society, 2002, pp.145-159 and pp. 272-308
15. U.M.Gross, C.Muller-Mai, C.Voigt, Cervital bioactive glass- ceramics, in An Introduction to Bioceramics, ed. L.L.Hench & J.Wilson, World Scientific, Singapore, 1993, pp.105-123
16. W.Holand, W.vogel, Machinable and Phosphate glass- ceramics, in An Introduction to Bioceramics, ed. L.L.Hench & J.Wilson, World Scientific, Singapore, 1993, pp.125-137
17. I.Szabo, B.Nagy , G.Volksch, W.Holand, structure, chemical durability and microhardness of glass- ceramics containing apatite leucite crystals, Journal of Non-Crystalline Solids, vol 272, 2000, pp. 19 1-199

اثر شکل و اندازه دانه بر خواص فیزیکی جرم‌های کوبیدنی سیلیسی

حمیدرضا رضایی، مریم صمدانی، حسین سرپولکی، جلیل پوراسند،
مهدی شفیعی، سارا بنی‌جمالی

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
hrezaie@iust.ac.ir

چکیده: دیرگدازهای بی‌شکل سیلیسی از جمله دیرگدازهای کوبیدنی می‌باشند که به دلیل نقطه ذوب بالا، اسیدی بودن، ارزان بودن، ضریب انبساط حرارتی مناسب، مقاومت به شوک حرارتی خوب در محدوده بالاتر از تبدیلات فازی دارای کاربرد اصلی در کوره‌های القایی با سرباره اسیدی می‌باشند. هدف از مطالعه‌ی حاضر، بررسی اثر توزیع دانه‌بندی بر خواص فیزیکی جرم سیلیسی نظیر تغییرات پایدار حجم، دانسیته کلی، تخلخل و استحکام فشاری است که بر فرسایش و طول عمر آن تأثیر زیادی می‌گذارد. بدین منظور چهار نوع جرم سیلیسی از چهار شرکت تولیدکننده انتخاب شد. آنالیز شیمیایی آنها به روش‌های XRF و ICP و آنالیز مینرالی به روش XRD بدست آمد. توزیع دانه‌بندی نمونه‌ها به روش تر تعیین شده و تصاویر دانه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. از جرم‌ها به روش کوبیدنی نمونه‌هایی ساخته شده و در دماهای 500°C ، 1000°C و 1450°C حرارت داده شدند. تغییرات پایدار حجم، دانسیته و تخلخل نمونه‌ها اندازه‌گیری و استحکام فشاری آنها تعیین شد. نتایج نشان می‌دهد شکل دانه به صورت نهان بلور (cryptocrystalline) و توزیع اندازه ذرات با نسبت‌های ۴۱ قسمت وزنی درشت، ۱۸ قسمت وزنی متوسط و ۴۱ قسمت وزنی ریز نتایج استحکام بهتری می‌دهد.

۱- مقدمه

امروزه استفاده از دیرگدازهای بی‌شکل (جرم‌ها) در کوره‌های صنعتی به واسطه مزایای زیاد آنها نسبت به انواع شکل‌دار از جمله روش‌های نصب سریع و آسان، هزینه‌های تولید کمتر و عدم حضور درزهای اتصالی، در حال گسترش است [۱]. تقسیم‌بندی مرسوم دیرگدازهای بی‌شکل (مونولیتیک) بر اساس روش‌های نصب و کاربرد به صورت محصولات کوبیدنی، ریختنی، پاشیدنی، ملات و جرم‌های تعمیراتی می‌باشد [۲]. دسته‌ای از دیرگدازهای کوبیدنی با عنوان جرم‌های کوبیدنی سیلیسی به واسطه‌ی پایداری و عملکرد مناسب در کوره‌های القایی با سرباره‌ی اسیدی کاربرد بسیاری یافته‌اند [۳].

از نظر ترکیب شیمیایی بخش اعظم دیرگداز سیلیسی را SiO_2 تشکیل می‌دهد، همچنین دیرگداز سیلیسی حاوی اکسیدهای Al_2O_3 ، CaO ، Fe_2O_3 و MgO و اکسیدهای قلیایی است. به منظور پایین آوردن نقطه‌ی ذوب سطحی دانه‌های سیلیس و اتصال آنها به یکدیگر، جهت به دست آوردن جداره‌ی یکپارچه، از مواد کمک ذوب نظیر اکسید بور (B_2O_3) به میزان ۰/۴ تا ۱ درصد استفاده می‌شود. نمونه‌ای از ترکیب شیمیایی دیرگداز سیلیسی که در جداره‌ی کوره‌های القایی مورد استفاده قرار می‌گیرد، در جدول ۱ آورده شده است [۳].

جدول ۱- نمونه‌ای از ترکیب شیمیایی دیرگداز سیلیسی [۳]

اکسید	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	قلیایی‌ها
درصد وزنی	۹۸/۹	۰/۶	۰/۲	۰/۱	۰/۰۴	۰/۲

دانه‌بندی جرم‌های سیلیسی در محدوده ۰ تا ۶ میلی‌متر متناسب با ظرفیت کوره و نوع جرم دیرگداز انتخاب



می‌گردد. دانه‌بندی تأثیر بسیاری بر خواص فیزیکی نظیر دانسیته، تخلخل و استحکام دیرگداز دارد، بنابراین باید به گونه‌ای تنظیم شود که حداکثر تراکم پس از کوبیدن بدست آید. حداکثر تراکم‌پذیری با در نظر گرفتن شکل دانه‌ها، از مخلوط نمودن دانه‌بندی‌های ریز و متوسط و درشت با درصدهای مشخص بدست می‌آید [۴].

چنانچه توزیع دانه‌بندی مناسب نباشد و جدایش در آنها صورت گیرد، دانه‌های درشت‌تر در یک منطقه و دانه‌های ریز در منطقه‌ی دیگر تجمع نموده و سبب کاهش میزان تراکم و مقاومت جداره می‌گردند. در مناطقی که دانه‌های درشت‌تر جمع شده‌اند، به دلیل تخلخل زیاد، احتمال نفوذ مذاب به داخل جداره وجود دارد، به طوری که با وجود تخلخل‌هایی با اندازه‌ی بیش از $0.5 \mu\text{m}$ در جداره، طول عمر دیرگداز به شدت کاهش می‌یابد. در محل‌هایی که دانه‌های ریزتر تجمع یافته‌اند، کاهش نقطه‌ی زینتر به دلیل غنی‌شدن منطقه از اسید بوریک رخ داده و این نواحی به شدت در اثر ذوب‌گیری خورده شده و یا به صورت پوسته پوسته از سطح جداره کنده می‌شوند [۵].

جهت نصب جرم‌های سیلیسی، لایه‌ای از آن روی کف کوره ریخته شده و کوبیده می‌شود. سپس شابلون در مرکز کوره سوار شده و دیرگداز کوبیدنی در فضای بین شابلون و بتون دیرگداز موجود در روی سیم پیچ ریخته و کوبیده می‌شود. با استفاده از یک ویبراتور مخصوص، شابلون حین کوبیدن دیرگداز، به ارتعاش در می‌آید تا جداره در محل خود محکم‌تر شود [۶].

هدف از مطالعه‌ی حاضر بررسی اثر شکل و اندازی دانه بر خواص فیزیکی جرم سیلیسی نظیر دانسیته، تخلخل و استحکام است که تأثیر بسیاری بر خواص خوردگی و طول عمر آن می‌گذارد.

۲- فعالیت‌های تجربی

به منظور بررسی اثر توزیع دانه‌بندی بر خواص فیزیکی، چهار نوع جرم سیلیسی از چهار شرکت تولیدکننده انتخاب شده و مراحل عملی ذیل بر آنها انجام شد:

۲-۱- آنالیز شیمیایی و مینرالی جرمها

برای تعیین آنالیز شیمیایی، نمونه‌ها پس از آسیاب از الک مش ۱۴۰ استاندارد ASTM عبور داده شد و آنالیز عناصر مختلف بجز B_2O_3 با دستگاه XRF مدل PW1480/10 انجام گرفت. سپس برای تعیین اکسید بور از دستگاه ICP مدل V5 کمک گرفته شد که نتایج مربوط به آنالیز عنصری در جدول ۲ آمده است. برای تعیین آنالیز فازی مقداری از پودرهای آسیاب شده تحت پراش اشعه X با دستگاه XRD مدل JDX-8030 قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ آمده است.

۲-۲- آنالیز دانه‌بندی تر

آزمایش‌های آنالیز دانه‌بندی طبق استاندارد ASTM C92 انجام گرفت. در این روش، مقدار ۱۰۰ گرم نمونه‌ی اولیه در دمای 110°C - 105°C به مدت ۳ ساعت خشک می‌شود. در روش دانه‌بندی تر با افزودن آب لازم به مقدار ماده‌ی خشک‌شده، دوغابی تهیه شده و پس از حدود یک ساعت جهت همگن‌شدن، روی درشت‌ترین الک منتقل شده و پس از یک دقیقه الک کردن پیوسته، مانده‌ی روی الک به مدت ۲ ساعت در دمای 110°C - 105°C می‌ماند تا به وزن ثابت برسد. برای دوغاب عبوری از الک نیز با استفاده از الک‌ها، به ترتیب از درشت به ریز عمل فوق تکرار شده و در نهایت آب دوغاب عبوری از ریزترین الک نیز پس از ته‌نشین شدن مواد ریز، سرریز شده و باقی مواد به خشک‌کن منتقل می‌شود. الک‌های بکاررفته و نتایج حاصل از آنالیز دانه‌بندی تر در شکل ۳ آمده است.

۲-۳- آماده‌سازی نمونه‌ها

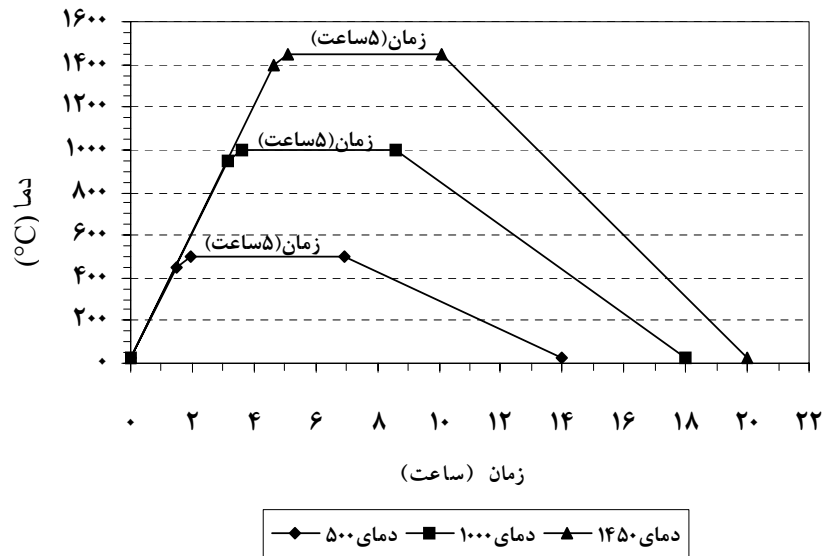
از هر جرم، نمونه‌های لازم جهت تعیین خواص فیزیکی به روش کوبیدنی مشابه استاندارد BS 1902-7.5 به شرح ذیل ساخته می‌شود: قالب فولادی به شکل استوانه با قطر ۵۰ mm و ارتفاع حدود ۷۰ mm روغن کاری می‌شود. سپس جرم کوبیدنی خشک با ۷/۵٪ آب و ۳٪ وزنی چسب کربوکسی متیل سلولز (CMC) نسبت به آب، مخلوط شده و برای رسیدن به همگنی مناسب به مدت ۴ ساعت در محیط بسته نگهداری می‌شود. برای تهیه‌ی هر نمونه ۱۴۰ گرم از مخلوط حاصل در قالب ریخته شده و با چرخاندن دستگیره‌ی مربوطه در دستگاه کوبش، ۲۰ ضربه به آن وارد شده و کوبیده می‌شود. قالب از زیر دستگاه کوبش بیرون آورده شده و سطح صاف جرم کوبیده شده با خراشنده‌ای ناهموار می‌شود. دوباره ۶۰ گرم جرم در قالب ریخته شده و کوبش همانند حالت قبل با ۲۰ ضربه تکرار می‌شود. نمونه از قالب خارج شده و در خشک کن $105-110^{\circ}\text{C}$ به مدت ۲۴ ساعت قرار می‌گیرد.

۲-۴- آنالیز تصویری میکروسکوپ الکترونی روبشی

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Cambridge 360) شکل دانه نمونه‌های خشک‌شده، مشاهده شد که در شکل ۴ آمده است.

۲-۵- عملیات حرارتی نمونه‌ها

نمونه‌های خشک‌شده حاصل از مرحله آماده‌سازی، مطابق شکل ۱ در دماهای 500°C ، 1000°C و 1450°C حرارت داده می‌شوند:



شکل ۱- نمودار پخت نمونه‌ها

۲-۶- تعیین تغییرات پایدار حجم، دانسیته و تخلخل نمونه‌ها

اندازه‌گیری تغییرات پایدار حجم نمونه‌ها در دماهای مختلف، با محاسبه ابعاد نمونه با توجه به استاندارد B.S 1902-Part IA-Section 8 و دانسیته و تخلخل نمونه‌ها با توجه به استاندارد ASTM C20 انجام گرفت. بدین ترتیب علاوه بر حجم کلی، مؤلفه‌های ذیل از هر نمونه بدست آمد که در آنها: W وزن اشباع، D وزن خشک، V حجم بالک و S وزن غوطه‌وری نمونه‌ها می‌باشد:

- تخلخل ظاهری (Apparent Porosity): نسبت حجم تخلخل باز به حجم کلی

$$P\% = [(W-D)/V] \times 100$$

- دانسیته ظاهری (Apparent Specific Gravity): $T=D/(D-S)$
- دانسیته کلی (Bulk Density): $B, (g/cm^3)=D/V$

۲-۷- اندازه‌گیری استحکام فشاری سرد

استحکام فشاری سرد با توجه به ASTM C133 اندازه‌گیری شد. نمونه روی صفحه‌ای که بار به آن وارد می‌شود قرار داده شده، بار به طور موازی اعمال می‌شود به گونه‌ای که کل نمونه به طور یکنواخت پرس شود. سرعت اعمال نیرو برابر $550 \cdot lbf/min$ ($24/3 kN/min$) می‌باشد. نتایج در شکل ۹ آمده است.

۳- نتایج و بحث

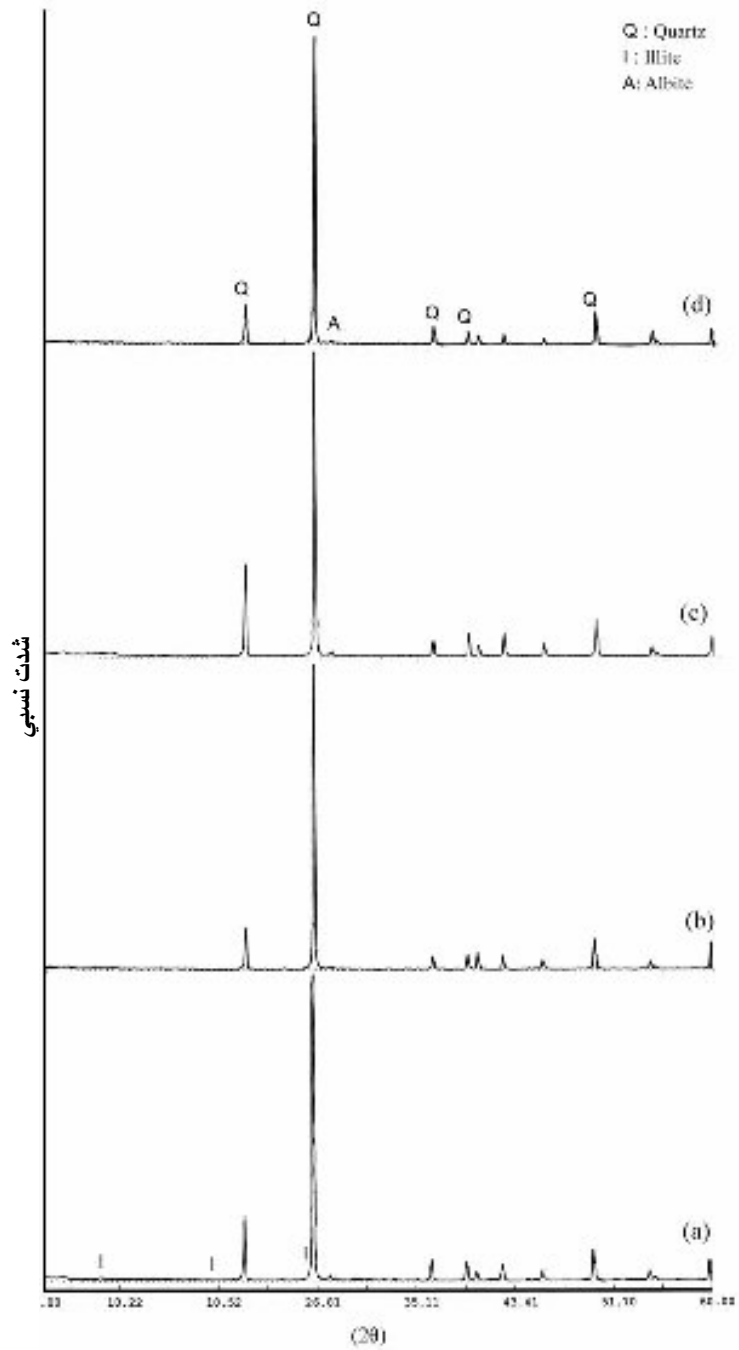
با توجه به جدول ۲ مشخص است که جرمهای سیلیسی مورد مصرف دارای SiO_2 بیش از ۹۷٪ بوده که میزان Al_2O_3 در جرمهای ۱ و ۴ نسبتاً بالا می‌باشد که باعث افت شدید دیرگدازی سیلیس می‌گردد. جرم شماره ۱ حاوی اکسید بور بیشتری نسبت به سایر جرمها می‌باشد که به نظر می‌رسد برای کاربرد در دماهای پایین طراحی شده است.

آنالیز مینرالی جرمها در شکل ۲ نشان می‌دهد که فاز کوارتز به عنوان فاز اصلی در همه نمونه‌ها وجود دارد و مقدار جزیی فازهای آلپیت ($NaAlSi_3O_8$) و ایلپیت ($(H_3O,K)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$) نیز به صورت ناخالصی وجود دارد.

جدول ۲- نتایج آنالیز عنصری نمونه‌های جرم سیلیسی

نمونه اکسید	1	2	3	4
SiO_2	97/800	98/900	98/800	97/200
Al_2O_3	1/600	0/760	0/780	1/300
MgO	0/130	0/081	0/087	0/960
Fe_2O_3	0/100	0/030	0/074	0/071
CaO	0/032	0/130	0/097	0/170
Na_2O	0/046	0/054	0/074	0/090
K_2O	0/240	0/035	0/052	0/056
MnO	0/000	0/012	0/016	0/013
TiO_2	0/018	0/000	0/000	0/024
B_2O_3	0/347	0/173	0/180	0/189

در شکل ۳ و جدول ۳ آنالیز دانه‌بندی نمونه‌ها آمده است. در جدول ۳ دانه‌بندی نمونه‌ها به سه قسمت درشت، متوسط و ریز تقسیم شده است [۳]. از روش دانه‌بندی تر برای دانه‌بندی استفاده شد تا دقت کافی در اندازه‌های ریز حاصل گردد. دانه‌بندی‌ها مطابق شکل ۳ و جدول ۳ بیانگر آن است که درصد دانه‌های درشت نمونه ۱ کمتر و درصد دانه‌های درشت نمونه ۳ بیشتر از دیگر نمونه‌ها است. اصولاً برای رسیدن به فشردگی مناسب لازم است که درصد‌های مناسبی از دانه‌های درشت، متوسط و ریز در کنار هم قرار بگیرند. این درصد‌ها مطابق فرمول آندریازن مشخص می‌شود [۷] اما در تولید صنعتی با توجه به تنظیم سه یا چهار الک در خط تولید، دانه‌بندی کمی از تئوری تفاوت خواهد کرد که نتایج این تفاوت‌ها در جدول ۳ به خوبی نشان داده شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۴ به نظر می‌رسد، کوارتز نمونه ۱ از نوع نهان‌بلور (cryptocrystalline) و کوارتز سایر نمونه‌ها بدلیل داشتن کریستالهای درشت و مرزهای کریستالی مشخص با بزرگنمایی ذکر شده در تصویر از نوع صخره‌ای می‌باشد.

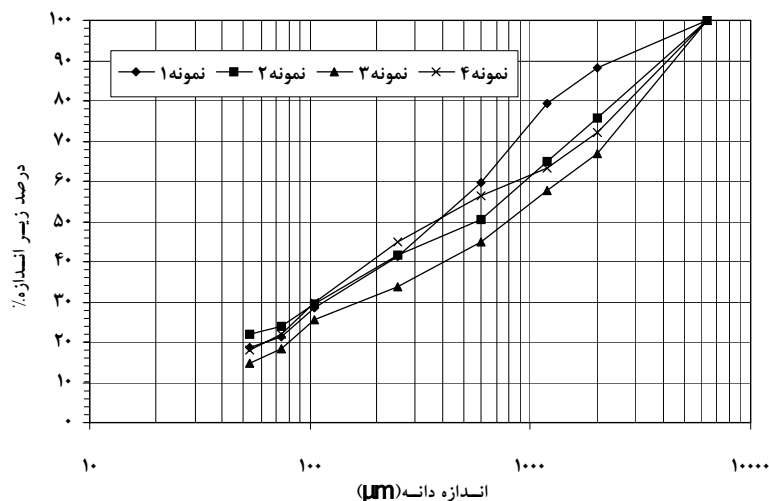


شکل ۲- الگوی پراش اشعه X نمونه‌های جرم سیلیسی (a) نمونه ۱ (b) نمونه ۲ (c) نمونه ۳ (d) نمونه ۴

جدول ۳- دسته‌بندی اندازه‌ی دانه نمونه‌ها

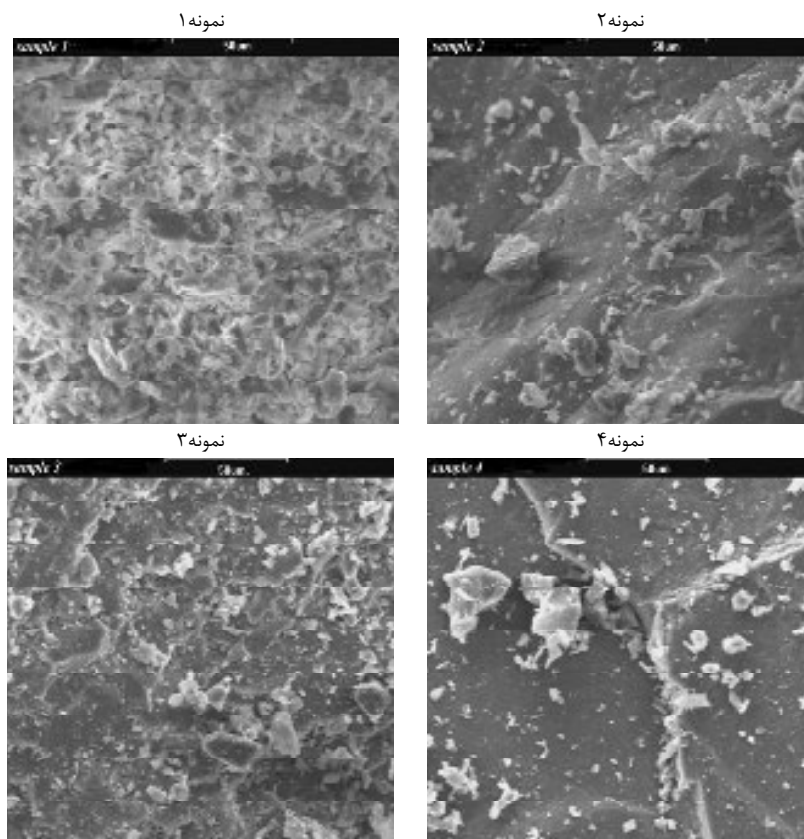
ریز	متوسط ۲۵۰-۶۰۰ μm	درشت >۶۰۰ μm	دسته
			اندازه نمونه
۴۱	۱۸	۴۱	۱
۴۲	۹	۴۹	۲
۳۴	۱۱	۵۵	۳
۴۵	۱۲	۴۳	۴





شکل ۳- نمودار تراکمی توزیع دانه‌بندی نمونه‌ها به روش تر

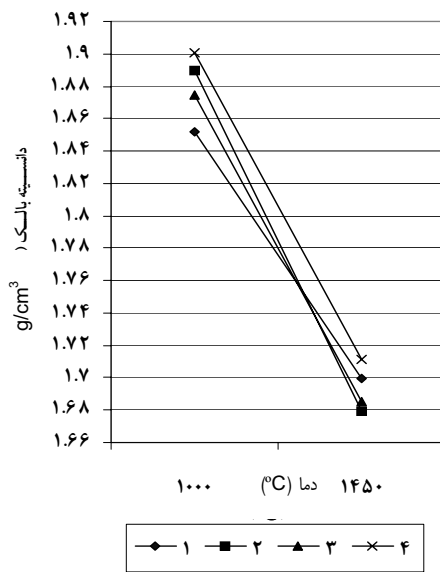
با توجه به شکل ۵ در دمای بین 110°C تا 1000°C تغییر حجمی حدود $1/7-9/10\%$ هنگام گرم کردن رخ می‌دهد. از آنجایی که تبدیل کوارتز به تری‌دیمیت با $14/2\%$ انبساط حجمی همراه بوده [۸] و در دمای حدود 870°C انجام می‌گیرد [۹] و از طرفی در دمای 1000°C تغییر حجمی کمتر از $1/7\%$ رخ داده است، می‌توان نتیجه گرفت در نمونه‌ها استحاله کوارتز به تری‌دیمیت بسیار کم انجام شده است و بجای آن استحاله‌ی کوارتز به کریستوبالیت به عنوان تغییر فاز غالب رخ داده است که حضور فاز کریستوبالیت در کنار فاز کوارتز در الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه‌ها در دمای 1450°C نیز مؤید آن است.



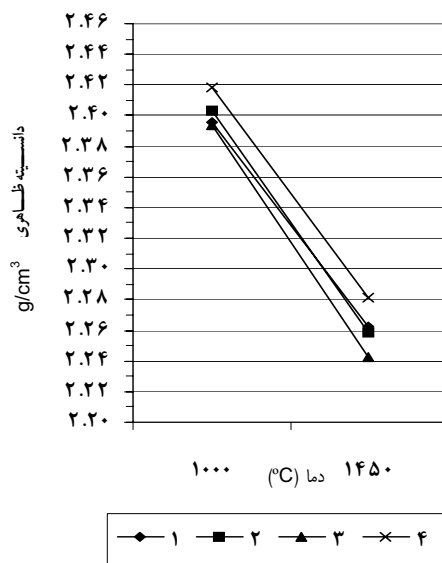
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌ها

در دمای بین 1000°C تا 1450°C حجم به طور چشمگیری (حدود ۱۸-۹٪) افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد در دمای 1450°C انبساط حاصل از استحاله کوارتز به کریستوبالیت در دمای حدود 1200°C [۱۰] بر انقباض زینتر غلبه دارد. هر چند نمونه ۱ تا دمای 1000°C دانسیته کلی کمتری مطابق شکل ۶ نشان می‌دهد، اما در دمای 1450°C با کمترین شیب تغییر (۹/۲۱٪)، به حجم کمتری نسبت به دیگر نمونه‌ها مطابق شکل ۵ رسیده است. از طرفی حجم نمونه ۲ به شدت (۱۷/۲۶٪) افزایش می‌یابد.

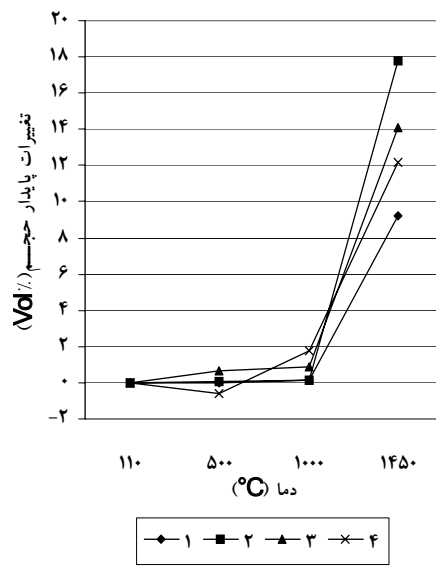
در کوارتزیت استحاله کوارتز به کریستوبالیت به دلیل وجود سیمان سیلیسی به تدریج صورت می‌گیرد [۱۰]، به طوری که با حضور فازهای کریستوبالیت در کنار فاز کوارتز در الگوی پراش اشعه‌ی X (XRD) نمونه‌ها در دمای 1450°C به نظر می‌رسد زمان ۵ ساعت پخت کافی نباشد. بخشی از افزایش حجم تغییر فازی حاصل، به دلیل الاستیک‌بودن سیمان سیلیسی جذب می‌شود. بنابراین به نظر می‌رسد از دلایل شیب تغییر حجم کم نمونه ۱، اندازه دانه ریز و در نتیجه مقدار سیمان سیلیسی گسترده و مناسب آن باشد که مطابق شکل ۴ در نمونه ۴ نیز به دلیل بالا بودن سیمان سیلیسی، حجم کمتر بوده است.



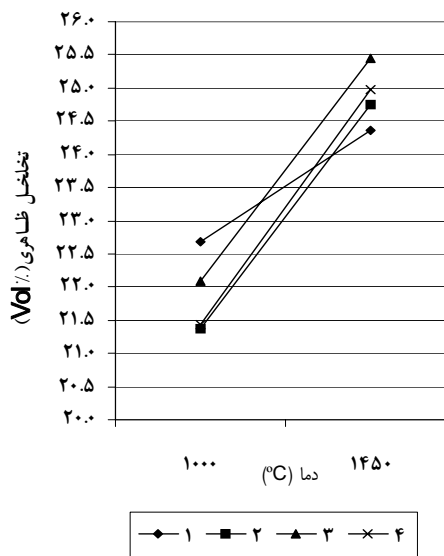
شکل ۶- تغییرات دانسیته بالک نمونه‌ها برحسب دما



شکل ۸- تغییرات دانسیته ظاهری نمونه‌ها برحسب دما



شکل ۵- تغییرات پایدار حجم نمونه‌ها برحسب دما



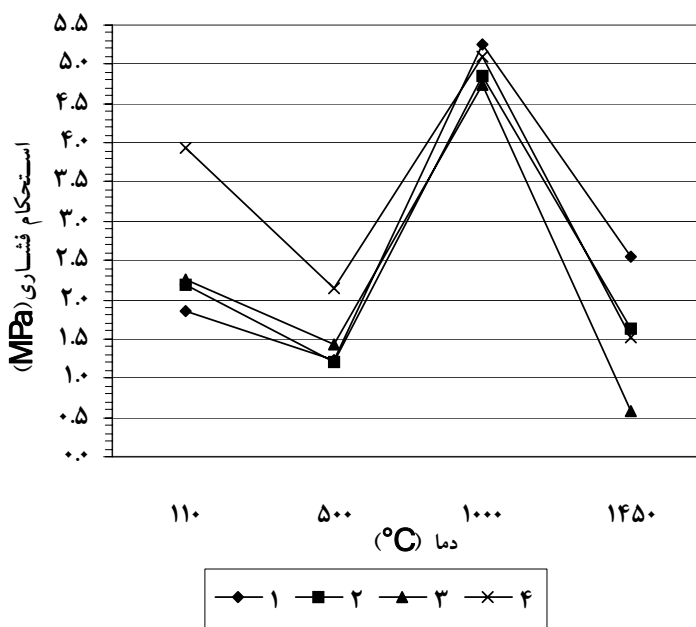
شکل ۷- تغییرات تخلخل ظاهری نمونه‌ها برحسب دما



با توجه به شکل ۹، استحکام نمونه ۴ در دماهای ۱۱۰°C و ۵۰۰°C به دلیل ریزبودن توزیع اندازه‌ی دانه‌های آن بیشتر از سایر نمونه‌ها است. از دمای ۱۱۰°C تا ۵۰۰°C افت استحکام در حد ۳۳-۴۶٪ رخ می‌دهد که می‌تواند ناشی از ایجاد تخلخل با خروج آب اسید بوریک در دماهای حدود ۱۷۰°C و ۳۰۰°C طبق روابط ذیل و ضعف پیوند آن باشد [۹].



از دمای ۵۰۰°C تا ۱۰۰۰°C به دلیل زینتر، استحکام به میزان ۳۰۰-۱۳۱٪ افزایش می‌یابد. به هنگام زینتر، اکسید بور موجود، در دمای ۵۸۰°C [۹] شروع به ذوب کرده و فاز شیشه‌ای بوروسیلیکاتی ایجاد می‌نماید، فاز شیشه‌ای فضای خالی بین دانه‌ها را پر کرده و سبب افزایش استحکام می‌شود [۳]. در محدوده‌ی دمایی ۱۰۰۰°C تا ۱۴۵۰°C استحکام تا حدود ۸۸-۴۸٪ کاهش می‌یابد که می‌تواند آن را به استحالته‌ی کوارتز به کریستوبالیت با شروع از دمای حدود ۱۲۰۰°C نسبت داد [۱۰] که این تبدیل ۱۴/۲٪ انبساط حجمی را همراه خواهد داشت [۸]. چنین انبساطی می‌تواند سبب ایجاد ترک‌های مویی گردد که استحکام را کاهش می‌دهد [۱۱].



شکل ۹- تغییرات استحکام فشاری نمونه‌ها بر حسب دما

استحکام نمونه ۱ در دمای ۱۴۵۰°C بیشتر از سایر نمونه‌ها است که بخشی از آن می‌تواند به دلیل ریزدانه بودن آن باشد. بدین ترتیب که به نظر می‌رسد با دانه‌های ریزتر سیمان سیلیس بیشتری حاصل شده، در نتیجه ترک‌های مویی کمتری ایجاد می‌گردد که خود سبب افزایش استحکام می‌شود و به همین دلیل نمونه ۳ به سبب داشتن دانه‌های درشت استحکام کمتری دارد. از طرفی استحکام نمونه ۱ بیشتر از نمونه‌ی نسبتاً ریز ۴ است که علاوه بر داشتن درصد کمتری از دانه‌هایی با اندازه‌ی بیش از ۶۰۰ μm نسبت به نمونه ۴ (جدول ۳)، می‌تواند به دلیل احتمال وجود سیلیس ذوبی (fused silica) آمورف در آن باشد که مطابق با ویژگی‌های ذکر شده در برگه مشخصات آن بوده است. به طوری که سیلیس ذوبی آمورف به هنگام استحالته‌ی کوارتز به کریستوبالیت، بستر ویسکوزی را فراهم می‌کند که بخشی از تنش حاصل از افزایش حجم را جذب کرده، خود به کریستوبالیت تبدیل می‌شود که منجر به افزایش استحکام می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

رفتار جرمهای سیلیسی هنگام حرارت دادن تا دمای 1450°C از نظر روند تغییرات پایدار حجم، دانسیته و استحکام بستگی زیاد به درصد اسید بوریک، نوع دانه بندی سیلیس و افزودنی سیلیس ذوبی دارد. نتایج حاصله نشان می دهد که نمونه های دارای توزیع ۴۱ درصد دانه درشت، ۱۸ درصد دانه متوسط و ۴۱ درصد دانه ریز کوارتزیت و سیلیس نهان بلور در دمای 1450°C خواص فیزیکی و مکانیکی بهتری دارند.

مراجع

1. H. Shikano, "Refractories Handbook, Technical Association of Refractories", Japan, (1998).
2. ISO 836:2001, "Terminology for Refractories", (2001).
3. L. J. Miles, "Refractories for Induction Furnaces", the Foundryman, P.66-70, Feb. (1989).
4. J. H. Chesters, "Refractories for Iron- and Steelmaking", the Metals Society, London, (1974).
5. Z. V. Popovic & et. al. "the Types of Corrosion of Refractory in Coreless Induction Furnaces", The Foundryman, P.327-330, Aug. sep. (1991).
6. داریوش سلیمی، «کوره های القایی بدون هسته (قسمت سوم)»، مجله ریخته گری، سال هجدهم، شماره ۲، تابستان ۱۳۷۶.
7. J. S. Reed, "Principles of Ceramics Processing", 2nd edition, John Wiley & sons, (1993).
8. F. Singer and S. S. Singer, "Industrial Ceramics", Chapman and Hall Ltd., London, (1979).
9. M. Grayson, "Encyclopedia of Glass, Ceramics, Clay and Cement", John Wiley & sons, (1984).
10. P. P. Budnikov, "the Technology of Ceramics and Refractories", the M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, (1964).
11. W. N. Santo, J. B. Baldo, R. Taylor, "Phase Transformation of Cristobalite and it's Influence on the Thermal Diffusivity of a Typical Silica Refractory", Ceramica (Sao Paulo). Vol. 40, no. 266, pp. 64-65. (1994).

راهنمای تهیه مقاله

نشریه سرمایه ایران با هدف گسترش دانش سرمایه‌یک به انتشار نتایج پژوهش‌های اساتید و محققان و صنعتگران این رشته اقدام می‌نماید.

موضوعات پذیرش مقاله شامل موارد ذیل می‌باشد: مواد اولیه - کاشی - سیمان - شیشه و شیشه‌های سرمایه‌یک - چینی - لعاب و رنگ - دیرگداز - مدیریت راهبردی در صنعت سرمایه‌یک - نانو سرمایه‌یک - استاندارد، مدیریت کیفیت و تجارت جهانی - کامپوزیت - فرآیند و کنترل کیفیت سرمایه‌یک‌های اکسیدی و غیر اکسیدی - بیو سرمایه‌یک - الکترو سرمایه‌یک - بهینه‌سازی مصرف انرژی در صنایع سرمایه‌یک

راهنمای تهیه مقاله:

الف - ویژگی‌های مقاله‌های مورد پذیرش شامل موارد ذیل می‌باشد:

- تحقیقی - پژوهشی و پژوهشی - کاربردی
- تدوینی و مروری به مفهوم جمع‌بندی نظریه‌های گوناگون در مورد یک موضوع خاص با استفاده از مراجع و منابع مختلف

ب - نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت نمایند:

- ۱- مقاله شامل بخشهای زیر باشد:
 - ۲- چکیده - مقدمه - مرور منابع مطالعاتی - فعالیتهای تجربی - نتایج و بحث - نتیجه‌گیری - مراجع
 - ۳- مقاله به صورت یک فایل Word (version 6 یا بالاتر) شامل متن کامل مقاله همراه با جدولها و زیرنویس شکلها بدون اصل شکلها
 - ۴- هر شکل به صورت یک فایل مجزا ارائه شود، به عنوان مثال: Fig 1a.tif یا Fig 2 b.jpg
 - ۵- تصاویر فقط به صورت jpg یا tif با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi
 - ۶- نمودارها فقط به صورت فایل excel (Fig 5.xls) قابل پذیرش می‌باشد.
 - ۷- در صورتی که برای رسم نمودارها از نرم‌افزار دیگری استفاده شده، می‌بایستی به یکی از فرمت‌های تصویر (jpg یا tif) ارسال گردد.
 - ۸- مقاله در کاغذ A4 با حاشیه ۲/۵ سانتی‌متر از هر طرف و بالا و پایین تنظیم شود.
 - ۹- متن مقاله به صورت نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به شکل bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴
 - ۱۰- فاصله خطوط به صورت ۱/۵ (line space 1.5) در نظر گرفته شود.
 - ۱۱- مراجع در متن با شماره مربوط به خود مشخص شوند.
 - ۱۲- متن مراجع و منابع به صورت کامل حاوی نام نویسندگان، عنوان و نام مجله یا کتاب و سال انتشار باشد.
1. D. E. Clark and E. C. Ethridge, "Corrosion of glass enamels", J. Am. Ceram. Soc. Bull. 60[6]: 647-649 (1981).
 2. K. A. Maskall and D. White, "Vitreous Enamelling", (Oxford: Pergamon Press, 1986).
- ۳- شیمی تجزیه پیشرفته، دکتر محمد ادریسی، ۱۳۸۱، انتشارات امید مجد
- ۱۳- انتظار می‌رود تعداد صفحات مقاله از حداکثر ۱۰ صفحه تجاوز نکند.
 - ۱۴- از به کار بردن آرم شرکت یا موسسات به صورت طراحی در صفحات خودداری به عمل آید. در صورت نیاز، از افراد یا موسسات مورد نظر در انتهای مقاله و قبل از بخش مراجع سپاسگزاری شود.
 - ۱۵- نام نویسندگان به صورت کامل اما بدون ذکر القاب و عناوین با نشانی دقیق آورده شود.
 - ۱۶- ضمن رعایت نکات ذکر شده خواهشمند است همراه با اصل مقاله، دو کپی از آن و CD حاوی مقاله و تصاویر به همراه نشانی کامل پستی، شماره تلفن و دورنگار نویسنده ارسال شود.
 - ۱۷- مقاله‌ها به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار می‌گیرند. مسئولیت درستی مطالب، ارقام و نمودارها بر عهده نویسندگان مقاله است.