بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَٰنِ الرَّحِيمِ

٤٨١٢٩

پژوهشگاه مواد و انرژی

بررسی اثر ترکیب و عملیات حرارتی بر خواص مکانیکی و بیواکتیویته شیشه سرامیکهای SiO_2-MgO-CaO

رساله

برای دریافت درجه دکترا (PhD)

در رشته مهندسی مواد (سرامیک)

۱۳۸۲ /۸/ ۲۰

پروین علیزاده

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

استاد راهنما: دکتر واهاک مارقوسیان

استاد مشاور: دکتر فتح‌ا... مضطرزاده

۱۳۷۸

۴۸۱۲۹

تقدیم به:

پدر

و

مادر بزرگوارم

سپاسنامه

در قلمرو پژوهش بدون شک نمی‌توان کاری را یافت که بدون همکاری و پشتیبانی مجموعه‌ای از افراد به‌انجام رسیده باشد. به همین دلیل پژوهش فعلی نیز مرهون تلاشها و همکاری افرادی بوده است که امیدوارم با یادآوری نام آنها در این قسمت گوشه‌ای کوچک از زحمات آنها را جبران کرده باشم.

نخست جا دارد از همکاری و کمکهای صمیمانه تمامی همکاران عزیز در پژوهشکده سرامیک تشکر نمایم. بخصوص از آقای دکتر بیژن افتخاری‌یکتا معاونت محترم پژوهشکده سرامیک به خاطر راهنماییها و همفکریهای ارزنده ایشان صمیمانه سپاسگزاری می‌کنم. از آقای دکتر مهران صولتی‌هشجین ریاست محترم پژوهشکده سرامیک به خاطر مساعدتها و پشتیبانیهای ایشان برای پژوهشکده سرامیک و به‌ویژه این پروژه صمیمانه تشکر می‌نمایم.

همچنین از آقایان دکتر علیرضا آقایی، مهندس محمد رضوانی، حسن طلایی‌فر، محمدعطا رحمتی، عباس کشاورز، حسن کاویانی‌نیا، نصراله صفوی، بهزاد طباطبایی و خانمها مهندس ماندانا شیخانی و مهندس دریه ابراهیمی و مریم دهقان قدردانی و تشکر می‌نمایم.

همچنین لازم می‌دانم از زحمات کلیه همکاران در پژوهشکده نیمه‌هادیها، خانمها فروزان ارکیان، بیتا جمالی‌نیک و آقایان دکتر امیرعلی یوزباشی، مهندس محمدحسین مرادلی، مهندس محمدحسن صرافی،

سیامک نورایی، طاهر دین‌محمدپور و حسین بهراد که هر یک به نحوی در اجرای این پژوهش همکاری کرده‌اند سپاسگزاری نمایم.

از خانم سامیا کلانتری سرپرست محترم کتابخانه پژوهشگاه، همچنین از خانمها مریم ایزدیار و هما مرادی در فراهم‌آوری مراجع و اطلاعات مورد استفاده در این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارم.

آماده‌سازی این پروژه به شکل مکتوب و مطلوب تنها با زحمات فراوان خانم عالیه قره‌داغی از واحد تایپ و آقایان غلامرضا سلیمانی و علی آیتی در تهیه و آماده‌سازی فتوکپی‌ها، تکثیر و صحافی رساله در واحد چاپ امکان‌پذیر شد. از زحمات آنها که همواره با روی باز پذیرای کارهای ارجاعی بودند متشکرم.

همچنین از همکاران گرامی آقایان آرش رضایی ومحمد دولابی درواحد تحصیلات تکمیلی کمال تشکر را دارم.

در اینجا لازم می‌دانم از آقای دکتر رحیم نانی معاونت محترم پژوهشی و سرپرست تحصیلات تکمیلی و کلیه پژوهشگران و استادان در پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشکده مواد دانشگاه علم و صنعت به‌خاطر تشویق‌ها و راهنماییهای ارزنده‌شان تشکر نمایم.

از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر فتح‌اله مضطرزاده ریاست محترم پژوهشگاه مواد و انرژی کمال تشکر را دارم. بی‌شک بدون راهنماییها و پشتیبانی ایشان این کار هرگز به مقصود نمی‌رسید. سلامتی و سعادت ایشان را آرزو دارم.

سرانجام قلبی‌ترین و صمیمانه‌ترین سپاسها را به استاد ارجمندم جناب آقای دکتر واهاک مارقوسیان تقدیم می‌کنم. لازم می‌دانم از ایشان به خاطر قبول زحمت سمت استاد راهنما و همچنین نظارت مستمر ایشان در این پروژه تشکر نمایم.

در اینجا از تمامی آنان که به هر نحو مرا در انجام این کار یاری داده‌اند تشکر می‌کنم و ضمن پوزش‌خواهی از کسانی که ممکن است نامشان به سهو از قلم افتاده باشد، از خداوند متعال برای همگان آرزوی موفقیت می‌نمایم.

پروین علیزاده

تابستان ۷۸

فهرست مطالب

صفحه

فصل اول : مقدمه ۳-۱

فصل دوم : مروری بر منابع مطالعاتی ۵۱-۴

۲-۱ شیشه سرامیکها ۴

۲-۱-۱ خواص و کاربرد شیشه سرامیکها ۴

۲-۱-۲ انواع شیشه سرامیکها ۸

۲-۲ روشهای تهیه شیشه سرامیکها ۸

۲-۲-۱ تهیه شیشه سرامیکها به روش سل-ژل ۱۰

۲-۲-۲ تهیه شیشه سرامیکها از مذاب شیشه ۱۲

۲-۲-۲-۱ شیشه سرامیکهای زینتر شده ۱۲

۲-۲-۲-۲ شیشه سرامیکهای ریخته‌گری شده ۱۴

۲-۳ اثر عوامل جوانه‌زا بر تبلور شیشه سرامیک‌ها ۱۵

۲-۴ بررسی مورفولوژی شیشه سرامیکها ۲۳

۲-۵ بررسی خواص مکانیکی شیشه سرامیکها ۲۶

۲-۶ مواد زیستی و بیوسرامیکها ۳۳

۲-۶-۱ شیشه و شیشه سرامیکهای بیولوژیک ۳۶

۲-۶-۲ کامپوزیتها یا شیشه سرامیکهای تقویت شده با فاز دوم ۴۳

۲-۶-۳ سازوکار ایجاد پیوند شیشه سرامیکها با بافت زنده ۴۳

۲-۷ کینتیک تبلور ۴۷

۲-۷-۱ جوانه‌زنی سطحی در شیشه‌ها ۴۹

۲-۷-۲ تعیین سرعت جوانه‌زنی ۵۰

فصل سوم: روش تحقیق ۵۲-۶۱

۳-۱ روش تهیه شیشه ۵۲

۳-۲ آنالیز حرارتی ۵۴

۳-۳ عملیات حرارتی شیشه‌ها ۵۴

۳-۴ بررسیهای ساختاری ۵۵

۳-۵ مطالعات میکروسکوپی ۵۵

۳-۶ تعیین چگالی ۵۵

۳-۷ اندازه‌گیری استحکام خمشی ۵۶

۳-۸ اندازه‌گیری سختی ۵۶

۳-۹ اندازه‌گیری چقرمگی ۵۶

۳-۱۰ آزمایش تعیین بیواکتیویته در محلول سرم فیزیولوژیک ۵۹

فصل چهارم : نتایج ۱۰۴-۶۲

۴-۱ اثر عوامل جوانه‌زا ۶۲

۴-۲ اثر تغییر ترکیب ۶۷

۴-۳ تعیین دمای جوانه‌زنی و رشد ۷۷

۴-۴ آنالیز فازی شیشه سرامیکها ۷۸

۴-۵ آنالیز میکروسکوپی ۸۳

۴-۶ اندازه‌گیری استحکام خمشی ۹۸

۴-۷ تست شیشه سرامیکها در محلول سرم فیزیولوژیک ۱۰۲

فصل پنجم : سگالش ۱۴۱-۱۰۵

۵-۱ بررسی اثر عوامل جوانه‌زا و تغییر ترکیب شیشه ۱۰۵

۵-۲ بررسی فازی شیشه سرامیکهای تهیه شده ۱۰۷

۵-۳ بررسی میکروسکوپی شیشه سرامیکهای تهیه شده ۱۱۲

۵-۳-۱ بررسی مورفولوژی و نحوه رشد بلورها ۱۱۵

۵-۴ خواص مکانیکی شیشه سرامیکهای تهیه شده ۱۲۷

۵-۵ تعیین پارامترهای کینتیکی شیشه سرامیکها ۱۳۲

۵-۶ تست نمونه شیشه سرامیک در محلول سرم فیزیولوژیک ۱۳۹

فصل ششم : نتیجه‌گیری ۱۴۵-۱۴۲

مراجع ۱۵۹-۱۴۶

چکیده

در ایـن پـژوهش رفـتار تـبلور شـیشه‌های سـیستم SiO_2-CaO-MgO مـورد بـررسی قـرار گـرفت. اثـر جوانه‌زاهایی همچون CaF_2 ، MoO_3 ، Fe_2O_3 ، WO_3 ، V_2O_5 و... به‌صورت منفرد و دوتایی و تغییر ترکیب (افزایش اکسید منیزیم به‌ازای اکسید کلسیم) در القای جوانه‌زنی حجمی شـیشه‌ها بـا اسـتفاده از روشـهای DTA و XRD مطالعه و بررسی شد. آزمایشها نشان داد که شیشه‌های دارای جوانه‌زای CaF_2+MoO_3 ، $Fe_2O_3+Cr_2O_3$ ، $V_2O_5+MoO_3$ و $Fe_2O_3+WO_3$ از تبلوری با درصد حجمی بیشتر برخوردار هستند. ترکیب جوانه‌زاهای به‌کار رفته و درصد وزنی آنها برای نخستین بار در سیستم مذکور مورد آزمایش قرار گرفته است. همچنین از روش مستقیم شکل‌دهی شیشه به‌دلیل مزایایی نظیر سرعت تولید بالا، کاهش هزینه تولید، تهیه قطعاتی با شکل‌های پیچیده و نبود تخلخل در سیستم استفاده شد.

نتایج XRD نشان داد که فازهای عمده در سیستمهای مذکور شامل ولاستونیت، دایوپساید و در مواردی کریستوبالیت می‌باشد. مورفولوژی فازها توسط SEM تعیین و اثر ریزساختار بر خواص شیشه سرامیکها نظیر استحکام خمشی و چقرمگی بررسی شد.

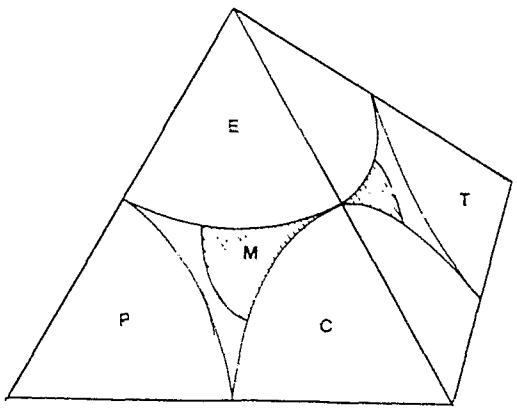
شیشه سرامیکهای دارای جوانه‌زای CaF_2+MoO_3 و $V_2O_5+MoO_3$ علی‌رغم دارا بودن درصد بالایی از تبلور حجمی دارای عیوب ساختاری نظیر حفره و ترک بودند. انرژی فعال‌سازی و عدد آورامی شیشه دارای ۱۸٪ وزنی MgO با جوانه‌زای CaF_2+MoO_3 به‌ترتیب ۳۴۹/۳ kJ/mol و ۴/۶۶ به‌دست آمد.

همچنین شیشه سرامیکهای دارای جوانه‌زای $Fe_2O_3+WO_3$ بـا ۳٪ MgO دارای اسـتحکام خـمشی و چفرمگی شکست به‌ترتیب ۱۱۶ MPa و ۱/۴۶ $MPa.m^{1/2}$ می‌باشد. میزان انرژی فعال‌سازی و عدد آورامی در مورد شیشه سرامیک مذکور به‌ترتیب ۹۷۸/۵ kJ/mol و ۲/۲۱ به‌دست آمد.

خاصیت بیواکتیویته شیشه سرامیک دارای ۳٪ وزنی MgO به همراه جوانـه‌زای $Fe_2O_3+WO_3$ پس از قرارگیری در محلول سرم فیزیولوژیک توسط تکنیک FTIR و آنالیز EDAX از سطح شیشه سـرامـیک بـه اثبات رسید.

۱
مقدمه

علم مواد جهت تعیین توانایی مواد گوناگون برای کاربرد در شرایط خاص مورد استفاده قرار می‌گیرد. این علم به همراه علوم بنیادی نظیر فیزیک و شیمی به شناخت ویژگیها، ساختار، خواص و عملکرد مواد می‌پردازد. ارتباط این علوم را می‌توان توسط هرمی (شکل ۱-۱) نمایش داد که قاعده آن را شیمی و فیزیک که دربردارنده مفاهیم تئوری و تجربی هستند، تشکیل داده و راس آن به طراحی مهندسی ختم می‌شود. در مرکز این هرم علم مواد قرار دارد.



شکل ۱-۱: علم مواد (M) در مرکز هرم، P فیزیک، C شیمی، T تئوری و E طراحی مهندسی

امروزه پیشرفت بشر به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم به میزان زیادی وابسته به مواد پیشرفته‌ای است که دارای عملکردی بهتر در ابعاد وسیع می‌باشند. برای مدتها تاکید فراوانی بر مواد فلزی در صنایع می‌شد. امروزه کامپوزیتها و مواد پلیمری موقعیت ممتازی را به‌عنوان مواد سازه‌ای کسب کرده‌اند. مواد غیرفلزی به تدریج جایگزین انواع فلزات در زمینه‌های مختلف بویژه وسایل حمل و نقل شده‌اند. ابداعات در زمینه مواد غیرسازه‌ای بسیار شگفت‌انگیز می‌نماید. انواع جدیدی از حسگرها[1] جهت مصارف مختلف ساخته شده‌اند. مواد سرامیکی جزء اصلی در صنایع الکترونیک، الکتریک و ماشین‌آلات محسوب می‌شوند. امروزه گام سریعی را که در دنیای مواد برداشته شده مدیون مهارت دانشمندانی در علم مواد هستیم که تمامی تلاش خود را در جهت جستجوی مواد جدید بکار بسته‌اند.

سرامیکهای پیشرفته محصولی جدید از موادی با کارایی بالا هستند که منشاء آنها مواد موجود در کره‌زمین می‌باشد. این مواد با داشتن ترکیب غیرمعمولی از خواص، انقلابی را در صنعت به‌پا کرده و دورنمای جدیدی را در برابر تکنولوژی آینده گسترده است. اگرچه سرامیکهای پیشرفته از مواد خام سرامیکهای سنتی تهیه می‌شوند اما مراحل تهیه آنها مستلزم کنترل بسیار دقیق در مراحل مختلف تهیه، شناسایی و ترکیب پودرها می‌باشد. خصوصیاتی نظیر استحکام بالا، وزن کم، پایداری ابعاد، خنثی بودن در محیطهای شیمیایی، مقاومت در برابر خوردگی و حفظ اغلب این خواص در دماهای بالا علت اصلی استفاده از این مواد می‌باشد. مجموعه این خواص استفاده از این مواد را در کاربردهای سازه‌ای میسر می‌سازد. امروزه بیشتر فعالیتهای پژوهشگران در زمینه سرامیکها برپایه روشهایی است که بتوان به کمک آنها بر تردی ذاتی سرامیکها غلبه کرده و چقرمگی این مواد را بهبود بخشید. کاربرد سرامیکهای پیشرفته بسیار شگفت‌آور بوده و شامل موارد ذیل می‌باشد:

ابزار برش، قالب‌های شکل‌دهی، قطعات مقاوم در برابر سایش، یاتاقانها، درزگیرها، شیرآلات، سوختهای هسته‌ای، دماغه موشک و قطعات مربوط به بدنه شاتل‌های فضایی، گلوله، ابزار کنترل نشر گازهای آلوده کننده، حسگرهای گاز و رطوبت، پوشش‌های عایق حرارت، مصارف پزشکی، کاشت‌های بدنی، مواد پرکننده دندانها،

---

1. Sensors

فیبرهای نوری، ابزار الکترونیک، نیمه‌هادیها، وریستورها، دی‌الکتریکها، مگنتها، فوق‌هادیها و غیره.

از میان سرامیکهای پیشرفته، شیشه-سرامیکها به‌دلیل داشتن خواص برجسته و نیز فرآیند تولید ویژه ادی با آینده روشن هستند. در این شاخه نه‌تنها می‌توان محصولاتی با کیفیت جدید و عملکردی بهتر ارایه داد بلکه می‌توان با تولید این مواد از مصرف بی‌رویه مواد کمیابی نظیر فلزات غیرآهنی (کروم، کبالت و نیکل) جلوگیری به‌عمل آورد.

تولید شیشه سرامیکها امروزه زمینه جدید و مستقلی را در تکنولوژی مواد فراهم آورده است. فرآیند ساخت ویژه این مواد که شامل تبلور کنترل‌شده شیشه‌ها می‌باشد از نظر دانش تئوری به تبدیل فازی در سیستمهای متراکم و فیزیک مواد جامد ارتباط دارد.

کاربرد شیشه سرامیکها در زمینه‌های مختلف بویژه در مصارف پزشکی به‌صورت کاشت‌های بدنی، مواد کننده دندانها و قطعات جایگزین استخوان در دو دهه اخیر مطرح شده است. بدون شک مطالعه ویژگیهای این مواد نظیر سازگاری شیمیایی و مناسب بودن از نظر مکانیکی ضروری به نظر می‌رسد. برای تهیه شیشه سرامیک و استفاده از آن به‌عنوان یک ماده زیستی، آگاهی از نحوه تشکیل آن در شرایط مختلف از اهمیت بسزایی برخوردار است. انواع شیشه تهیه شده به دلیل تفاوت در نوع و مقدار مواد اولیه، انواع جوانه‌زا به‌کار رفته و نحوه عملیات حرارتی دارای مورفولوژی و خواص مکانیکی متفاوتی می‌باشند. این تفاوت در ریزساختار و خواص مکانیکی بدون شک در چگونگی رفتار این قطعات در بدن تاثیر خواهد داشت.

هدف از انجام پروژه حاضر بررسی انجام تبلور حجمی در سیستم شیشه سرامیک SiO_2-CaO-MgO به کمک جوانه‌زاهای مناسب و تغییر ترکیب در سیستم از طریق تغییر درصد CaO و جایگزینی آن توسط MgO می‌باشد. از طرف دیگر روش مستقیم شکل‌دهی شیشه به‌دلیل افزایش سرعت تولید و کم بودن هزینه آن، همچنین تهیه قطعاتی با شکل‌های پیچیده و نبود تخلخل در سیستم مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج کارهای قبلی انجام شده توسط محققان نشان داد که موفقیت چندانی در زمینه امکان انجام تبلور حجمی در سیستم شیشه سرامیک مذکور حاصل نشده است و درنتیجه روش زینترینگ جهت شکل‌دهی شیشه علی‌رغم مشکلات موجود در این روش توسط پژوهشگران گزارش شده است.

۲
مرور منابع مطالعاتی

۲-۱ شیشه سرامیکها

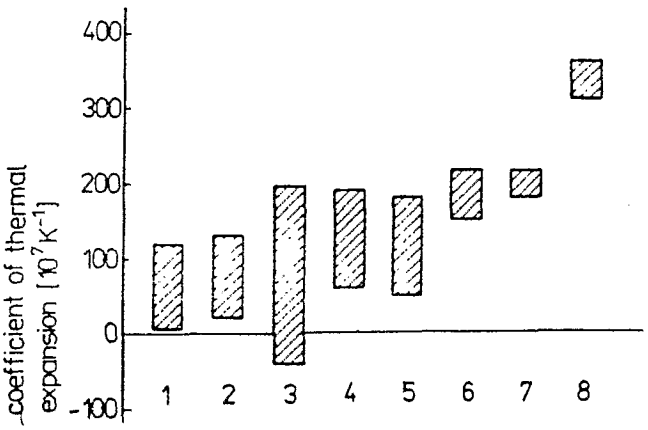
شیشه سرامیکها جامدات چندبلوری هستند که دارای مقادیری از فاز شیشه می‌باشند. این مواد توسط ذوب شیشه و شکل‌دهی آن و نهایتاً تبلور کنترل‌شده تهیه می‌شوند. مفهوم تبلور کنترل‌شده شیشه شامل جدایش فاز بلورین از فاز شیشه مادر به‌صورت بلورهای ریز می‌باشد، به‌طوری که تعداد بلورها، سرعت رشد آنها و همچنین اندازه نهایی آنها توسط عملیات حرارتی مناسب کنترل شود. تهیه و ساخت موفقیت‌آمیز شیشه سرامیکها بویژه وابسته به تشکیل تعداد کافی و زیاد هسته‌های بلوری می‌باشد که به‌طور منظم در حجم شیشه توزیع شده و با افزایش دما رشد می‌کنند (معمولاً در اندازه‌های ۰/۱ تا ۱μm). نهایتاً فاز بلوری ۵۰ تا ۱۰۰ درصد حجم قطعه را اشغال می‌کند. تبلور کنترل‌شده نه‌تنها منجر به کنترل فاز تشکیل شده از نظر نوع و مورفولوژی فاز بلورین می‌شود بلکه قطعه دارای آنچنان ویسکوزیته‌ای می‌شود که با وجود باقی ماندن فاز شیشه دچار تغییر فرم نمی‌گردد [۱].

۲-۱-۱ خواص و کاربرد شیشه سرامیکها

هنگامی که خواص شیشه سرامیکها ارزیابی می‌شود می‌توان چنین درنظر گرفت که این مواد ترکیبی از یک

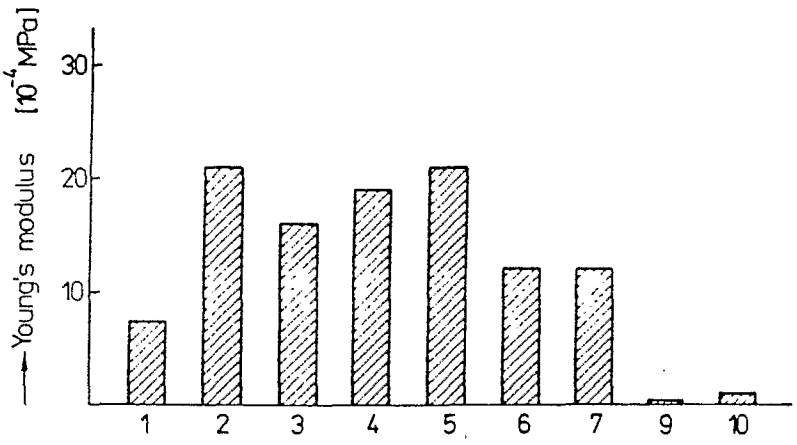
بستر بدون حفره بوده که بلورهای ریزی به‌طور یکنواخت در میان فاز شیشه باقیمانده وجود دارند و چون بلورها به‌طور دلخواه جهت‌گیری می‌کنند لذا خواص این ترکیبات مستقل از جهتی است که اندازه‌گیری صورت می‌گیرد. ساختار بلورین منظم و فوق‌العاده ریز که در سرتاسر ماده به‌طور یکنواخت پخش شده‌اند و همچنین عدم وجود حفره‌ها از مشخصات مهم ساختار شیشه سرامیکها بشمار می‌آید. این مشخصات بخوبی در برخی از خواص بروز کرده و شیشه سرامیکها را از دیگر مواد معمول سرامیکی متمایز می‌نماید. خواص شیشه سرامیکها نه‌تنها وابسته به خواص فیزیکو-شیمیایی فازهای شیشه و بلورین می‌باشد بلکه وابسته به نوع فصل مشترک بین فاز شیشه و بلور، نیز وابسته به اندازه بلورها و مورفولوژی کلی فازهای شیشه و بلور می‌باشد [۲].

به‌دلیل خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی، مواد شیشه سرامیک نه‌تنها قابل رقابت با مواد مرسوم می‌باشند بلکه اغلب نقش خود را بهتر ایفا می‌نمایند. این محسنات همچنین با دارا بودن خواص نوری بسیار خوب و مقاومت شیمیایی بالا بهتر جلوه می‌کند. بویژه با ترکیبی از خواص موجود، دایره وسیعی از کاربرد در تمامی زمینه‌های صنعتی، آزمایشگاهی، تکنولوژی، پزشکی و مصارف خانگی بوجود می‌آید. برخی از کاربرد شیشه سرامیکها در جدول ۲-۱ آورده شده است. محدوده برخی از خواص شیشه سرامیکها در مقایسه با مواد دیگر (فلز، شیشه، سرامیک و پلاستیک) در شکلهای ۲-۱ تا ۲-۳ نمایان است [۳].



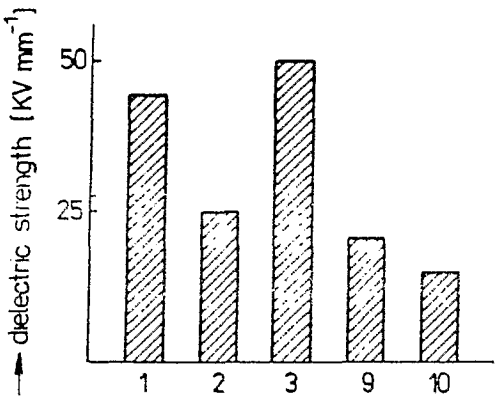
شکل ۲-۱: ضرایب انبساط حرارتی

۱ـ شیشه
۲ـ سرامیک
۳ـ شیشه سرامیک
۴ـ آهن
۵ـ استیل
۶ـ برنز
۷ـ برنج
۸ـ تفلون [۳].



شکل ۲-۲: مدول یانگ

۱ـ شیشه
۲ـ سرامیک
۳ـ شیشه سرامیک
۴ـ آهن
۵ـ استیل
۶ـ برنز
۷ـ برنج
۸ـ تفلون
۹ـ آکریلاتها، اپکسیدها
۱۰ـ نایلون [۳].



شکل ۲-۳: استحکام دی‌الکتریک

۱ـ شیشه
۲ـ سرامیک
۳ـ شیشه سرامیک
۹ـ آکریلاتها
۱۰ـ نایلون [۳].