

استحکام مکانیکی ماهیچه‌های سرامیکی تهیه شده با فرایند قالبگیری تزریقی

Studying the Effect of Different Ratios of High Density Polyethylene Wax Binder on the Mechanical Strength of Ceramic Cores Made from an Injection Molding Process

منصور کیانپور، حمید احمد محرابی، رامبد آقاچانی
تهران، پژوهشگاه مواد و انرژی، صندوق پستی ۴۷۷۷-۱۴۱۵۵
دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۴/۹/۲۹

چکیده

در این پژوهش، کارایی موم پلی‌اتیلن سنگین واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی اراک به عنوان سیستم محمل پلیمری در تهیه ماهیچه‌های سرامیکی از طریق قالبگیری تزریقی بررسی شد. نتایج این مطالعه مشخص کرد که افزایش نسبت درصد محمل در مخلوط پودر - محمل باعث کاهش استحکام ماهیچه می‌شود. با توجه به اینکه میزان تخلخل در این ماهیچه‌ها باید حدود ۳۰ درصد باشد، بنابراین در آزمایشها مشخص شد که میزان پهنه محمل در خمیر تزریقی برای رسیدن به این میزان تخلخل باید بالغ بر ۳۸ درصد شود.

واژه‌های کلیدی: گرم‌ماجوشی، موم پلی‌اتیلن سنگین، ماهیچه‌های سرامیکی، قالبگیری تزریقی، استحکام مکانیکی

Key Words: sintering, high density polyethylene wax, ceramic cores, injection molding, mechanical strength

مقدمه

کاربرد پلیمرها در فرایندهای سرامیکی از جمله قالبگیری تزریقی، ریخته‌گری نواری، ریخته‌گری دوغابی، اکستروژن، قالبگیری فشاری و خشک فشردن، کاملاً وسیع بوده و اخیراً هم مورد بررسی مروری بسوطی قرار گرفته و به چاپ رسیده است [۱]. مومها در زمره انواع پلیمرها بشمار می‌روند که نقش حساسی به عنوان محملهای پلیمری در فرآورشهای سرامیکی دارند و به صورت طبیعی و سنتزی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

منبعی که مومهای پلی‌اتیلن سنگین (HDPE) را به صورت ضایعات واحد پلی‌اتیلن خود به مقدار زیادی بوجود می‌آورد و با قیمت

فوق‌العاده ارزان (کیلویی حدود ۳۰۰ تا ۴۰۰ ریال) در اختیار متقاضیان قرار می‌دهد، پتروشیمی اراک است که اخیراً مقاله‌ای درباره یکی از کاربردهای این موم به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش روغنهای روان کننده به چاپ رسیده است [۲]. این موم در مقایسه با چند موم تجارتهای (جدول ۱) بالاترین محدوده دمای ذوب را دارد و همچنین دارای چگالی مناسبی است، از این رو می‌تواند به عنوان محمل مناسب در فرایند قالبگیری تزریقی سرامیکها در نظر گرفته شود.

فرمولبندی سیستم محمل برای استفاده در فرایندهای قالبگیری تزریقی باید از ویژگیهایی برخوردار باشد تا قطعات حاصل بعد از محمل‌زدایی دارای خصوصیات مطلوب مانند استحکام و تخلخل لازم باشند. این سیستم شامل جزء اصلی (پلیمرهای گرماترم یا گرماسخت و

خواص	Shell-۱۲۰	BASF-A	Okerin ۱۸۹۵	موم پتروشیمی اراک [۲]
دمای ذوب (°C)	۶۰-۷۵	۱۰-۱۰۲	۹۵-۱۰۸	۱۰۱-۱۱۰
جرم مولکولی متوسط	۳۶۷	۶۰۰۰	۵۰۰	۸۷۰۰
درصد روغن	۰/۱	-	۰/۷	-
چگالی در ۲۳°C (g/cm ³)	۰/۷۵	۰/۹۲	۰/۹	۰/۹۲

انگلستان با مشخصات مندرج در جدول ۲ تهیه و استتاریک اسپد از شرکت مرک خریداری شده است.

دستگاهها

دستگاه تزریق از نوع پیستونی یا میسرم راه انداز هیدرولیکی و قطر سیلندر تزریقی ۴۰mm است که قابلیت تزریق مواد سرامیکی تا وزن ۱۰۰g و فشار حداکثر ۱۵ MPa از طریق نازل به قطر ۶mm را دارد. شرایط تزریق از نظر دما، فشار و سرعت تزریق به ترتیب ۱۲۰°C، ۵ MPa و ۲cm³ انتخاب شده است. این دستگاه در پژوهشگاه مواد و انرژی طراحی و ساخته شده است. دستگاه اندازه گیری استحکام ساخت شرکت انگلستان مدل ۱۱۹۶ است. دستگاه تجزیه گرمائوزنی (TG) ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان، مدل ۱۶۴۰ است. دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) ساخت شرکت Waters انگلستان مدل ۱۵۰C است. دستگاه سنجش دانه بندی پودر (PSA) ساخت شرکت Fritsch Analysette آلمان و مدل ۲۲ است. سیستم محمل مشتمل بر ۸۷/۵ درصد وزنی موم پلی اتیلن با چگالی زیاد به عنوان جزء اصلی و همچنین جزء فرعی و ۱۲/۵ درصد

موم یا نظیر آن، جزء فرعی اپلیمر یا رزین گرماترم با وزن مولکولی نسبتاً پایین، نرم کننده و در نهایت کمک فراوردهاست [۲،۴]. نقش پلیمری که به عنوان جزء اصلی بکار می رود عبارت از دادن سیالیت مناسب به مخلوط تزریقی (حدود ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ Nsm^{-۲})، ترکردن دانه های پودر و خارج کردن هوا، گیرش و دادن استحکام خام لازم به بدنه، داشتن حداقل خاکستر پس از سوختن و ارزانی است.

نقش پلیمری که به عنوان جزء فرعی در سیستم محمل مصرف می شود، خروج از بدنه در مراحل اولیه محمل زدایی و ایجاد مجراهایی از داخل به طرف سطح بدنه برای خارج شدن پلیمر جزء اصلی سیستم محمل است. بنابراین، موم پلی اتیلن سنگین هم به عنوان جزء اصلی و هم فرعی سیستم محمل در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت و سپس خواص مکانیکی قطعات حاصل اندازه گیری شد.

روش قالبگیری تزریقی در فرایند ساخت سرامیک، اولین بار برای تهیه ماهیچه ریخته گری دقیق پره های توربین مونورجت از اواسط دهه ۶۰ عنوان شد [۵]، ولی بعد از یک رکود طولانی اخیراً دوباره مطرح شده است [۶].

برای تهیه ماهیچه سرامیکی، ابتدا آماده سازی پودر سرامیکی انجام می گیرد و بعد از طراحی سیستم محمل پلیمری، پودر با محمل مخلوط می شود و خمیر حاصل در قالب تزریقی شکل مخصوص خود را پیدا می کند. محمل زدایی با رژیم گرمایی مناسب باعث خروج تمام پلیمرهای موجود در محمل می شود که در نهایت قطعه حاصل تحت عمل گرمایشی قرار می گیرد. در این ماهیچه ها لازم است که درصد تخلخل و انقباض حجمی قطعات بعد از عمل گرمایشی به مقدار معینی به ترتیب تا حدود ۳۰ و ۲۵ درصد بالغ شود [۵].

تجزیه

مواد

موم پلی اتیلن سنگین از واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک تهیه شده است. پودر سیلیس گداخته از شرکت Hines Milling and Processing Ltd

جدول ۲- خواص فیزیکی و تجزیه شیمیایی پودر سیلیس گداخته.

خواص فیزیکی	
ضریب انبساط گرمایی (C ^{-۱})	۰/۵-۰/۶، ۱۰ ^{-۶}
وزن مخصوص ظاهری (g/cm ³)	۲/۱۶-۲/۲۰
رنگ	سفید
نتایج تجزیه شیمیایی	
SiO _۲	۹۹/۷۰ (%)
Al _۲ O _۳	۱۱۵۰ (ppm)
Fe _۲ O _۳	۱۸۵ "
CaO	۵۷ "
Na _۲ O	۲۹ "
K _۲ O	۵۸ "

* ضریب انبساط گرمایی در دمای ۲۰ تا ۱۷۰۰°C اندازه گیری شده است.

اندازه گیری با تویس انجام شد. آزمایش استحکام خمشی نمونه‌ها با روش سه نقطه‌ای و اندازه‌گیری درصد تخلخل نمونه‌ها از طریق روش غوطه‌وری (ارشمیدس) مطابق استاندارد ASTM C۲۷۳ انجام پذیرفت.

وزنی استرپتاسید به عنوان نرم کننده و کمک فراورس انتخاب شد. پودر سیلیس گداخته به مدت ۱۸ ساعت در آسیاب گلوله‌ای با گلوله‌های آلومینایی و در محیط آبی آسیاب تر شد تا متوسط اندازه ذرات آن به $3/5 \mu m$ رسید.

روشها

اختلاط مواد برای تهیه خمیر تزریقی

از خمیری با پره ماریجی شکل برای مخلوط کردن پودر و موم پلی‌اتیلن استفاده شد. مراحل تهیه خمیر به صورت زیر است:

- ۱- همزدن پودر خشک سیلیس گداخته با استرپتیک‌اسید در دمای $130^{\circ}C$ با سرعت 200 rpm به مدت ۱۰ دقیقه،
 - ۲- افزودن تدریجی موم پلی‌اتیلن در همان دما با سرعت همزدن 60 rpm به مدت ۲۰ دقیقه،
 - ۳- همزدن مخلوط خمیری حاصل در همان دما با سرعت 200 rpm به مدت ۱۰ دقیقه و
 - ۴- همزدن مخلوط خمیری پس از گذشت ۱۵ دقیقه و رسیدن آن به دمای $50^{\circ}C$ با سرعت 60 rpm به مدت ۱۰ دقیقه.
- در پایان این مرحله، مخلوط خمیری در معرض هوای آزاد قرار گرفت تا خشک شود.

تزریق خمیر به دستگاه تزریق بیستونی

در مرحله بعد، خمیر بدست آمده در شرایطی که قبلاً به آن اشاره شد به دستگاه مورد نظر بازگیری و تزریق شد و شمشهای نمونه بدست آمد.

محمل‌زدایی و گرم‌اجوشی

نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در خشک‌کن در دمای $75^{\circ}C$ قرار داده شد. سپس، در کوره محمل‌زدایی تا دمای $600^{\circ}C$ با رژیم گرمایی زیر ادامه یافت:

از دمای معمولی تا $350^{\circ}C$ با سرعت $1^{\circ}C/\text{min}$ و از $350^{\circ}C$ تا $600^{\circ}C$ با سرعت $1/5^{\circ}C/\text{min}$ با یک ساعت توقف در این دما. پس از پایان این مرحله، کوره خاموش و نمونه‌ها سرد شدند.

گرم‌اجوشی نمونه‌ها مطابق رژیم گرمایی زیر در کوره با اتمسفر اکسیدی انجام گرفت:

از دمای محیط تا $1200^{\circ}C$ با سرعت $5^{\circ}C/\text{min}$ و ۵ ساعت توقف در این دما.

در پایان این مرحله کوره خاموش و نمونه‌ها تا دمای معمولی سرد شد.

آزمایشهای تعیین کیفی

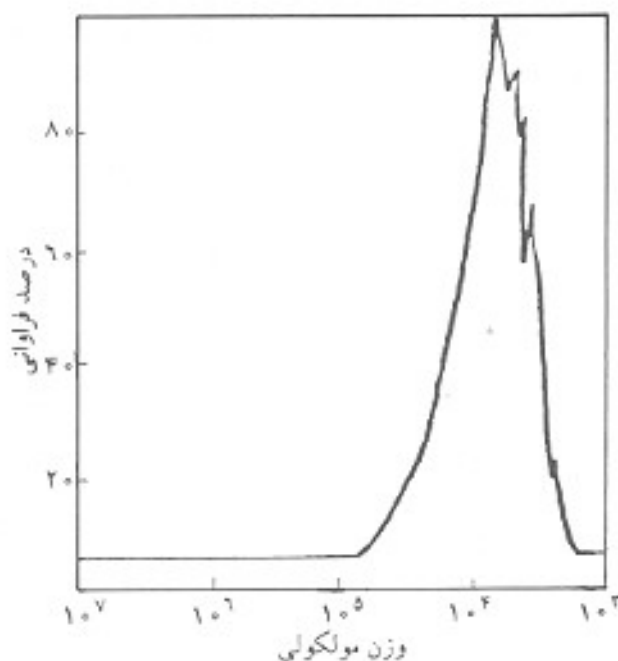
آزمایش درصد انقباض حجمی نمونه‌ها بعد از گرم‌اجوشی به کمک

نتایج و بحث

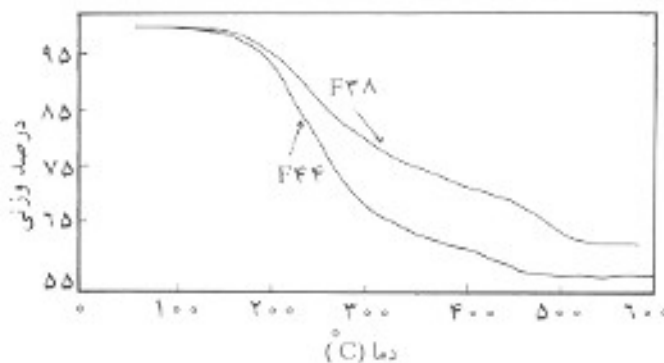
همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در طراحی سیستم محمل چهار جزء باید در نظر گرفته شود که عبارتند از جزء اصلی، جزء فرعی، نرم‌کننده و کمک فراورس. موم پلی‌اتیلن سنگین واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی اراک به علت وجود مزایای زیر می‌تواند به عنوان هر دو جزء اصلی و فرعی در طراحی سیستم محمل در این پژوهش در نظر گرفته شود:

۱- گسترده‌گی منحنی توزیع وزن مولکولی این موم (شکل ۱) کمک می‌کند تا این ماده بتواند نقش هر دو جزء اصلی و فرعی را با هم داشته باشد. به عبارت دیگر، خروج اجزای آن با دمای ذوب و وزن مولکولی پایین در مراحل اولیه فرایند محمل‌زدایی، مجاری لازم را برای خروج اجزای دیگر که دمای ذوب و وزن مولکولی بیشتری دارند فراهم می‌سازد.

۲- وسیع بودن محدوده بین دمای خمیری شدن و ذوب این موم سبب می‌شود که مخلوط از نرم‌شوندگی مناسب و کافی برخوردار باشد، به نحوی که به سهولت در حفره قالب جریان یابد و تمام زوایای



شکل ۱- منحنی توزیع وزن مولکولی موم HDPE



شکل ۲- منحنی آزمون TG مخلوطهای تریپن F28 و F44 (سرعت گرمادهی ۲۰ C/min است).

آن را کاملاً پر کنند. بدین ترتیب می توان بدون ایجاد خطر ترک خوردگی و جدایی مواد، قطعاتی با بازده تابشستگی زیاد تهیه کرد. در ضمن، این امر خطای موجود در تنظیم دقیق دستگاه تریپن را، که به عوامل مختلفی چون جریان هوا در محیط آزمایش، انتقال دما از طریق رسانش به محیط اطراف دستگاه و دقت سیستم گرمایش ارتباط پیدا می کند، پوشش می دهد و در عمل تریپن خمیر مشکل خاصی را بوجود نمی آورد.

در فرمولبندی محمل از استاریک اسید به عنوان نرم کننده و همچنین کمک فراورش استفاده شد که از افزودنیهای متداول در فرایند قالبگیری تریپنی به شمار می رود. استفاده از این نرم کننده به ۱۲/۵ درصد وزنی محدود شد، زیرا به دلیل غیرقطبی بودن درشت مولکولهای موم، استفاده بیشتر از این مقدار سبب جدایی اسید اضافی از ترکیب فرمولبندی به صورت توده ای زرد رنگ و سفید می شود.

محمل زدایی به روش اکسایش و تبخیر در هوا انجام گرفته است. با توجه به شکل ۲ می توان سه مرحله کاهش وزن را به صورت زیر تشخیص داد:

۱- کاهش وزن حدود ۳ درصد در فاصله دمایی ۱۶۰-۸۵ C موم پلی اتیلن سنگین مورد نظر دارای درصد کمی آب و مواد دیگر موجود در خط تولید واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک است. با توجه به محدوده دمایی یاد شده بنظر می رسد که بخش اعظم کاهش وزن در این محدوده دمایی به خروج آب و مقدار کمی به روغنهای سبک در ترکیب موم و همچنین الیگومرها مربوط باشد.

فرا گرفتن نمونه در این محدوده دمایی سبب انبساط حجمی مایع محمل و تعریق سطح نمونه می گردد. با گذشت زمان و بتدریج که این اجزاء از بدنه خارج می شوند، این عوامل نیز کاهش می یابد.

۲- کاهش وزن حدود ۱۶ تا ۱۸ درصد در فاصله دمایی ۲۵۰-۲۳۰ C این کاهش وزن ناشی از خروج استاریک اسید و

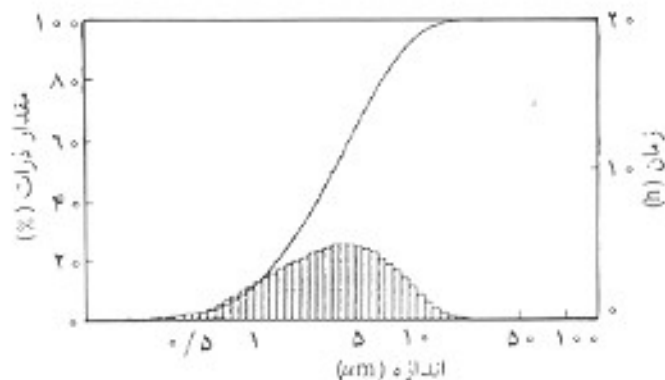
بخشی نیز ناشی از خروج محمل است. بخش اصلی ترکیب شیمیایی موم پلی اتیلن را درشت مولکولهای پلی اتیلن با زنجیرهای کوتاه و بلند هیدروکربنی و متوسط وزن مولکولی ۸۷۰۰ تشکیل می دهد. به علت اینکه محمل زدایی در اتمسفر اکسیدی صورت گرفته است، احتمال وقوع واکنشهای گرماگیر تجزیه ای و واپس شدن یا واکنشهای مجدد اجزای حاصل نیز می رود که بحث این جزئیات خارج از حوصله این مقاله است.

۳- کاهش وزن حدود ۹ درصد در فاصله دمایی ۵۵۰-۴۶۰ C بقایای محمل، که به صورت رسوب کربنی سیاه رنگ در پایان مرحله قبل در بدنه بجا مانده است، در این محدوده دمایی با اکسیژن موجود در اتمسفر کوره واکنش می دهد و به صورت CO یا CO₂ از بدنه خارج می شود. با رسیدن به دمای ۶۰۰ C تمام محمل پلی اتیلنی از بدنه خارج شده و رنگ بدنه کاملاً سفید می شود.

موضوع مهم مقدار محمل در این آزمایش است. پودر انتخابی اولیه اگر دارای دانه بندی پله ای یا چندگانه ای باشد، فضای دانه بندی پودر کمتر می شود و در نتیجه مقدار کمتری محمل لازم می شود [۷]. اما، درصد بهینه محمل در مخلوط تریپنی زمانی حاصل می شود که از دانه بندی متشکل از ۲۵ درصد دانه های ریز (کوچکتر از ۴ μm) و ۷۵ درصد دانه های درشت (از ۶۰ تا ۱۰۰ μm) استفاده شود [۸]، که در مورد سیلیس گداخته این موضوع کاملاً تحقق یافته است (شکل ۳). منظور از عبارت بهینه آن است که بدون افزایش گرانش روی مخلوط تریپنی بتوان به درصد بالایی از ماده جامد در بدنه (۷۰ درصد) که در برگزیده موارد زیر است دست یافت:

- کاهش انقباض حجمی و جلوگیری از ریزش محمل طی فرایند محمل زدایی،

- افزایش استحکام مکانیکی بدنه بعد از محمل زدایی برای کمک به حمل و نقل آن و جلوگیری از تاب برداشتن و تغییر شکل قطعه در



شکل ۳- منحنی توزیع اندازه ذرات پودر سیلیس گداخته پس از ۱۸ ساعت آسیاب تر.

جدول ۳- نتایج آزمایشهای برای بررسی اثر نسیتهای مختلف محمل در خمیر تزریقی بر استحکام ماهیچه.

کد نمونه	درصد محمل در خمیر	استحکام (MPa)	درصد تخلخل بعد از گرماجوشی	درصد انقباض حجمی بعد از گرماجوشی
F24	۲۴	$6/1 \pm 0/46$	۱۳	۱۸/۸
F30	۳۰	$5/48 \pm 0/31$	۲۲	۲۲/۷
F38	۳۸	$5 \pm 0/62$	۳۱/۵	۲۶/۳
F44	۴۴	$4/65 \pm 0/50$	۴۰	۲۹/۷
F50	۵۰	$3/5 \pm 0/43$	۴۶	۳۵/۸

مرحله گرماجوشی.

تخلخل ۳۱/۵ درصد است، بهترین نمونه است. در این نمونه نسبت محمل به پودر در خمیر اولیه برابر ۳۸ درصد و استحکام آن برابر ۵MPa است.

توجه به این نکته نیز ضروری است که در ساخت این ماهیچه‌ها به دلیل شرایط خاص کاربردی آنها وجود درصد معینی تخلخل (چیزی حدود ۳۰ درصد) بعد از عمل گرماجوشی ضروری است [۵].

مراجع

نتیجه آزمایشها در جدول ۳ فهرست شده است. این نتیجه مشخص می‌سازد که نمونه‌ای که با کد F38 مشخص شده و در آن نسبت محمل به پودر در خمیر اولیه ۳۸ درصد است، بهترین ماهیچه را بوجود می‌آورد، زیرا درصد تخلخل در آن ۳۱/۵ است که نزدیکترین رقم به ۳۰ درصد است. همچنین، درصد انقباض حجمی قطعه بعد از گرماجوشی ۲۶/۳ است که نزدیکترین رقم به ۲۵ است و هر دو عامل جزء مشخصات مطلوب در این گونه بدنه‌ها تلقی می‌شوند [۵]. اشاره می‌شود که اعداد مندرج برای هر یک از نمونه‌ها میانگین ۶ آزمایش مختلف است و وزن هر یک از مخلوطهای تزریقی ۳۵۰ گرم بوده است.

۱- کیانپور منصور، اسماعیلی مسعود، کاربرد محملهای پلیمری در فرآورش سرامیک؛ مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال نهم، شماره دوم، تابستان ۱۳۷۵.

۲- کیانپور منصور، ستر پلی‌نفتیل اتیلن از مومهای واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی اراک و تعیین کارایی آن به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش روغنهای روان کننده؛ مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دهم، شماره سوم، پاییز ۱۳۷۶.

3. Mutsuddy B.C.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*; **68**, 1796-1802, 1989.
4. Whelan A.; *Injection Moulding Materials*; Applied Science, U.K. and USA, 378, 1982.
5. Briscoe E., Br. Pat.10,066,518, 1964.
6. Randall M.; *Ceramic Industry*; **147**, 9, 90-4, 1997.
7. Shukla N. and Hill D.; *J. Am. Ceram. Soc.*; **72**, 10, 1747-1803, 1989.
8. Kamat G.; *Trans. Indian Inst. Met.*; **43**, 1, 43-6, 1990.

نتیجه گیری

موم پلی اتیلنی چگالی سنگین تولید واحد پلی اتیلن پتروشیمی اراک به علت گستردگی منحنی توزیع وزن مولکولی می‌تواند به عنوان هر دو جزء اصلی و فرعی سیستم محمل در تهیه ماهیچه‌های سرامیکی همراه با پودر سیلیس گداخته از راه فرایند قالبگیری تزریقی عمل کند. در یکی از ماهیچه‌های سرامیکی، که ضمن این پژوهش تهیه شده و در آن میزان