بررسی اثر نسبتهای محمل موم پلی‌اتیلن سنگین بر 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 احمدمحرابی، رامبد آقاجانی
تهران، پژوهشگاه مواد و انرژی، صندوق پستی ۱۴۱۵۵-۴۷۷۷
دریافت: ۷۸/۱۰/۱۴، پذیرش: ۷۹/۹/۱۹

چکیده

در این پژوهش، کارایی موم پلی‌اتیلن سنگین راحد 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 درمخلوط 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 بهینه محمل در حبر تزریقی برای رسیدن به این میزان تخلخل باید بالغ بر ۳۸ درصد شود.

واژه‌های کلیدی: گرماجوشی، 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، ریخته گری نواری، ریخته گری دوغابی، اکستروژن، قالبگیری فشاری و خشک فشردن، کاملا وسیع بوده و اخیرا هم مورد بررسی مروری مبسوطی قرار گرفته و به چاپ رسیده است [۱]. مومها در زمره انواع پلیمرها بشمار می‌روند که نقش حساسی به عنوان محملهای پلیمری در فراورشهای 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 اخیرا 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 تجارتی (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 درنظر 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 گرمانرم یا گرماسخت و

جدول ۱- مقایسه خواص عمومی موم واحد پلی‌اتیلن‌اراک با چند موم تجارتی دیگر.

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

موم یا نظیر آن)، جزء فرعی (پلیمر یا رزین گرمانرم با وزن مولکولی نسبتا پایین) ، نرم کننده و در نهایت کمک فراورشهاست [۳،۴]. نقش پلیمری که به عنوان جزء اصلی بکار می‌رود عبارت از دادن سیالیت مناسب به مخلوط تزریقی (حدود Nsm^{-2} ۱۰۰۰-۱۰۰)، ترکردن دانه‌های 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 می‌شود، 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 پلی‌اتیلن سنگین هم به عنوان جزء اصلی و هم فرعی سیستم محمل در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت و سپس خواص مکانیکی قطعات حاصل اندازه‌گیری شد.

روش قالبگیری تزریقی در فرایند ساخت سرامیک، اولین بار برای تهیه ماهیچه ریخته‌گری دقیق پره‌های توربین موتور جت از اواسط دهه ۶۰ عنوان شد [۵]، ولی بعد از یک رکود طولانی اخیرا دوباره مطرح شده است [۶].

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

تجربی

مواد

موم پلی‌اتیلن سنگین از واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی اراک تهیه شده است. پودر سیلیس گداخته از شرکت Hines Milling and Processing Ltd انگلستان با مشخصات مندرج در جدول ۲ تهیه و استاریک‌اسید از شرکت مرک خریداری شده است.

دستگاهها

دستگاه تزریق از نوع پیستونی با سیستم راه‌انداز هیدرولیکی و قطر سیلندر تزریقی ۴۰mm است که قابلیت تزریق مواد سرامیکی تا وزن ۱۰۰ g و فشار حداکثر ۱۵ MPa از طریق نازلی به قطر ۶ mm را دارد. شرایط تزریق از نظر دما، فشار و سرعت تزریق به ترتیب ۱۲۰°C، ۵ MPa و $2cms^{-1}$ انتخاب شده است. این دستگاه در پژوهشگاه مواد و انرژی طراحی و ساخته شده است. دستگاه اندازه‌گیری استحکام ساخت شرکت Instron انگلستان مدل ۱۱۹۶ است. دستگاه تجزیه گرماوزنی (TG) ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان، مدل ۱۶۴۰ است. دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) ساخت شرکت Waters انگلستان مدل ۱۵۰C است. دستگاه سنجش دانه‌بندی پودر (PSA) ساخت شرکت Fritsch Analysette آلمان و مدل ۲۲ است. سیستم محمل مشتمل بر ۸۷/۵ درصد وزنی موم پلی‌اتیلن با چگالی زیاد به عنوان جزء اصلی و همچنین جزء فرعی و ۱۲/۵ درصد

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

خواص فیزیکی	
ضریب انبساط گرمایی* ($^{\circ}C^{-1}$)	$0/5-0/6\times10^{-6}$
وزن مخصوص ظاهری (g/cm^3)	2/16-2/20
رنگ	سفید
نتایج تجزیه شیمیایی	
SiO_2	99/70 (%)
Al_2O_3	1150 (ppm)
Fe_2O_3	185 "
CaO	57 "
Na_2O	29 "
K_2O	58 "

* ضریب انبساط گرمایی در دمای ۲۰ تا ۷۰۰°C اندازه‌گیری شده است.

وزنی استئاریک‌اسید به عنوان نرم کننده و کمک فراورش 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 ۳/۵ μm رسید.

روشها

اختلاط مواد برای تهیه خمیر تزریقی

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

۱ـ همزدن پودر خشک سیلیس گداخته با استئاریک‌اسید در دمای ۱۳۰°C با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه،

۲ـ افزودن تدریجی موم پلی‌اتیلن در همان دما با سرعت همزدن ۶۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه،

۳ـ همزدن مخلوط خمیری حاصل در همان دما با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه و

۴ـ همزدن مخلوط خمیری پس از گذشت ۱۵ دقیقه و رسیدن آن به دمای ۵۰°C با سرعت ۶۰ 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 پیستونی

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

محلل‌زدایی و گرماجوشی

نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت در خشک‌کن در دمای ۷۵°C قرار داده شد. سپس، در کوره محلل‌زدایی تا دمای ۶۰۰°C با رژیم گرمایی زیر ادامه یافت:

از دمای معمولی تا ۳۵۰°C با سرعت ۱°C/min و از ۳۵۰ تا ۶۰۰°C با سرعت ۱/۵°C/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 ۱۲۰۰°C با سرعت ۵°C/min و ۵ ساعت توقف در این دما.

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

آزمایشهای تعیین کیفی

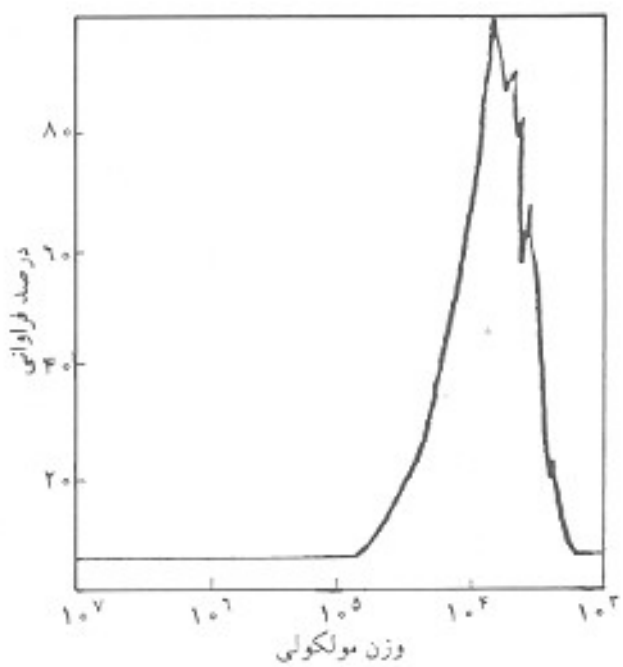
آزمایش درصد انقباض حجمی نمونه‌ها بعد از گرماجوشی به کمک اندازه‌گیری با کولیس انجام شد. آزمایش استحکام خمشی نمونه‌ها با روش سه نقطه‌ای و اندازه‌گیری درصد تخلخل نمونه‌ها از طریق روش غوطه‌وری (ارشمیدس) مطابق استاندارد ASTM C۳۷۳ انجام پذیرفت.

نتایج و بحث

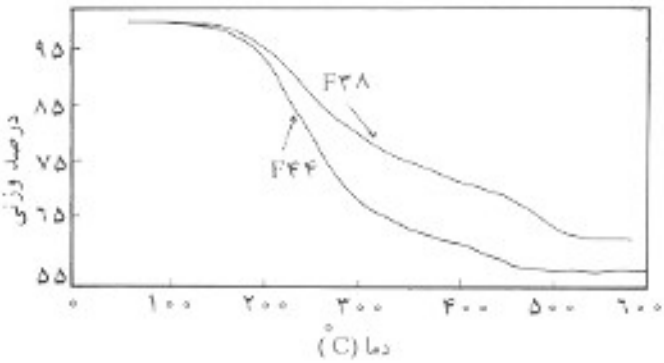
همان‌طور که قبلا اشاره شد، در طراحی سیستم محمل چهار جزء باید در نظر گرفته شود که عبارتند از جزء اصلی، جزء فرعی، نرم کننده و کمک فراورش. موم پلی‌اتیلن سنگین واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی اراک به علت وجود مزایای زیر می‌تواند به عنوان هر دو جزء اصلی و فرعی در طراحی سیستم محمل در این پژوهش در نظر گرفته شود:

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

۲ـ 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 ـ منحنی آزمون TG مخلوطهای تزریق F۳۸ و F۴۴ (سرعت گرمادهی °C/min ۲۰ است).

آن را کاملا پر کند. بدین‌ترتیب می‌توان بدون ایجاد خطر ترک خوردگی و جدایی مواد، قطعاتی با بازده انباشتگی زیاد تهیه کرد. در ضمن، این امر خطای موجود در تنظیم دقیق دستگاه تزریق 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 می‌کند، پوشش می‌دهد و در عمل تزریق خمیر مشکل خاصی را بوجود نمی‌آورد.

در فرمولبندی محمل از استاریک‌اسید به عنوان نرم‌کننده و همچنین کمک فراورش استفاده شد که از افزودنیهای متداول در فرایند قالبگیری تزریقی بشمار می‌رود. استفاده از این نرم‌کننده 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 توده‌ای زرد رنگ و سفت می‌شود.

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

۱ـ کاهش وزن حدود ۳ درصد در فاصله دمایی °C ۱۶۰ـ۸۵، موم پلی‌اتیلن سنگین مورد نظر دارای درصد کمی آب و مواد دیگر موجود در خط تولید واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی اراک است. با توجه به محدوده دمایی یاد شده بنظر می‌رسد 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.

قرار گرفتن نمونه در این محدوده دمایی سبب انبساط حجمی مایع محمل و تعریق سطح نمونه می‌گردد. با گذشت زمان و بتدریج که این اجزاء از بدنه خارج می‌شوند، این عوامل نیز کاهش می‌یابد.

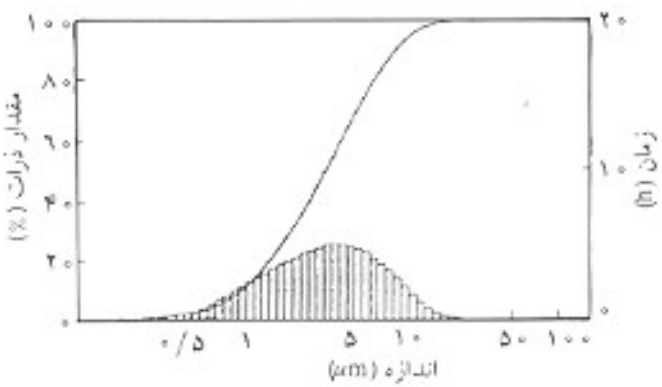
۲ـ کاهش وزن حدود ۱۶ تا ۱۸ درصد در فاصله دمایی °C ۳۵۰ـ۲۳۰. این کاهش وزن ناشی از خروج استاریک‌اسید و بخشی نیز ناشی از خروج محمل است. بخش اصلی ترکیب شیمیایی موم پلی‌اتیلن را درشت‌مولکولهای پلی‌اتیلن با زنجیرهای کوتاه و بلند هیدروکربنی و متوسط وزن مولکولی ۸۷۰۰ تشکیل می‌دهد. به علت اینکه محمل‌زدایی در اتمسفر اکسیدی صورت گرفته است، احتمال وقوع واکنشهای گرماگیر تجزیه‌ای و واپلیمرشدن یا واکنشهای مجدد اجزای حاصل نیز می‌رود که بحث این جزئیات خارج از حوصله این مقاله است.

۳ـ کاهش وزن حدود ۹ درصد در فاصله دمایی °C ۵۵۰ـ۴۶۰. بقایای محمل، که به صورت رسوب کربنی سیاه‌رنگ در پایان مرحله قبل در بدنه بجا مانده است، در این محدوده دمایی با اکسیژن موجود در اتمسفر کوره واکنش می‌دهد و به صورت CO یا CO_2 از بدنه خارج می‌شود. با رسیدن به دمای °C ۶۰۰ تمام محمل پلی‌اتیلنی از بدنه خارج شده و رنگ بدنه کاملا سفید می‌شود.

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

ـ کاهش انقباض حجمی و جلوگیری از ریزش محمل طی فرایند محمل‌زدایی،

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



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

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

کد نمونه	درصد مخلوط در خمیر	استحکام (MPa)	درصد تخلخل بعد از گرماجوشی	درصد انقباض حجمی بعد از گرماجوشی
F۲۴	۲۴	۶/۱ ± ۰/۴۶	۱۳	۱۸/۸
F۳۰	۳۰	۵/۴۸ ± ۰/۳۱	۲۲	۲۲/۷
F۳۸	۳۸	۵±۰/۶۲	۳۱/۵	۲۶/۳
F۴۴	۴۴	۴/۶۵±۰/۵۰	۴۰	۲۹/۷
F۵۰	۵۰	۳/۵±۰/۴۳	۴۶	۳۵/۸

مرحله گرماجوشی.

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].

نتیجه آزمایشها در جدول ۳ فهرست شده است. این نتیجه مشخص می‌سازد که نمونه‌ای که با کد F۳۸ مشخص شده و در آن نسبت مخلوط 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.

نتیجه‌گیری

موم پلی‌اتیلنی چگالی سنگین تولید واحد پلی‌اتیلن پتروشیمی اراک به علت گستردگی منحنی توزیع وزن مولکولی می‌تواند به عنوان هر دو جزء اصلی و فرعی سیستم مخلوط 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 تخلخل ۳۱/۵ درصد است، بهترین نمونه است. در این نمونه نسبت مخلوط به پودر در خمیر اولیه برابر ۳۸ درصد و استحکام آن برابر ۵MPa است.

مراجع

۱ـ کیانپور منصور، اسماعیلی مسعود، کاربرد مخلوطهای پلیمری در فراورش سرامیک، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال نهم، شماره دوم، تابستان ۱۳۷۵.

۲ـ کیانپور منصور، سنتز پلی‌نقتیل اتیلن از مومهای واحد پلی‌اتیلن‌پتروشیمی اراک و تعیین کارایی آن به عنوان کاهش دهنده دمای ریزش روغنهای روان کننده، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دهم، شماره سوم، پائیز 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.