

Effect of suspension pH and nozzle diameter on the morphology and flowability of alumina - zircon granules fabricated by a spray dryer

Leila Sharifi¹, Mahdi Kalantar^{2*}¹ Ph.D. Candidate, Materials Engineering Group, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.² Assistant Professor, Materials Engineering Group, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.*Corresponding Author's Email: mkalantar@yazd.ac.ir (Mahdi Kalantar)**Paper History:**

Received: 2026-05-20

Revised: 2026-06-25

Accepted: 2026-08-16

Keywords:Alumina-Zircon Suspension,
Granulation,
Spray Drying,
Suspension pH,
Flowability

Abstract In this study, alumina-zircon granules were prepared under various conditions using a spray dryer. The primary challenge of this research was phase separation resulting from the density difference between alumina and zircon. Therefore, identifying optimal spray-drying conditions to obtain granules without zircon segregation was the main objective. Alumina suspensions containing 15 wt.% zircon and 2 wt.% dispersant were prepared at pH values of 4, 9.5, and 11, and granules were produced using a spray dryer equipped with a 700 μm nozzle. In another part of the study, the effect of spray dryer nozzle size on the morphology and flowability of the granules was investigated. The granules obtained from the alumina-zircon suspension containing 2 wt.% dispersant at pH 9 and prepared using a spray dryer equipped with a 1.5 mm nozzle exhibited excellent flow properties, including a repose angle of 28°, apparent density of 1.02 g/cm³, tapped density of 1.13 g/cm³, Hausner ratio of 1.11, and Carr's index of 9.9, making them suitable for pressing.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.581581.1363>URL: https://www.jamt.ir/article_251038.html

1. INTRODUCTION

Alumina-mullite-zirconia (AMZ) composites, composed of mullite and zirconia particles in an alumina matrix, have attracted significant attention due to their superior mechanical strength and thermal shock resistance compared to conventional alumina-mullite or alumina-zirconia composites (Yu et al., 2025). These materials are widely used in glass-melting furnaces, such as tubes, orifice rings, and spouts, owing to their excellent corrosion resistance and high-temperature performance (Majidian, Nikzad, Farvizi, Razavi, & Behzadi, 2025).

A cost-effective approach to producing AMZ ceramics involves using readily available zircon and alumina as raw materials. Powder pressing is a practical and reproducible shaping method, but obtaining pressed parts with optimal properties requires granules with controlled size, density, and flowability. Spray drying is an effective technique for producing such granules, where the preparation of a stable, high-fluidity suspension is essential for achieving uniform and high-quality granules (Ewsuk, 2001; TSUBAKI, YAMAKAWA, MORI, & MORI, 2002). While previous studies have investigated alumina or zirconia granules prepared by spray drying, their quality and flowability have not been comprehensively addressed (Chen, Yang, Xu, Cheng, & Lu, 2021; Durmus & Ozgen, 2015; Höhne, Mieller, & Rabe, 2020). For the first time, biphasic Al_2O_3 - ZrSiO_4 granules were fabricated by spray drying. The effects of suspension pH and nozzle diameter on the quality of the resulting granules were investigated.

2. MATERIALS AND METHODS

Two powders were used as the primary raw materials in this study: reactive alumina (Al_2O_3 , AH221, 99.5%, Aria Arad Lian Faravar, Iran) and zirconium silicate (ZrSiO_4 , KFS, 98.5%, Kamenas, Italy). Based on previous studies, two common dispersants suitable for alumina-based systems are Dolapix and polyacrylic acid (PAA). However, an attempt was made to use a domestic dispersant in this study. Therefore, ORM-430M, an Iranian dispersant manufactured by Kimia Ceram Zarrin Company, was selected to facilitate cost-effective large-scale production in the future. In addition, sodium tripolyphosphate (TPP) was used as a secondary additive to further improve the rheological behavior of the suspensions. A low-molecular-weight polyvinyl alcohol (PVA, molecular weight ≈ 7000 g/mol; Taiwan) was employed as the binder.

Alumina-zircon suspensions were prepared from 85 wt.% alumina, 15 wt.% zircon, 2 wt.% dispersant, and 0.2 wt.% TPP in water (55 wt.% solids). The powders were gradually added to the aqueous dispersant solution and stirred in a 5 L jar mill for 5 h, followed by the addition of a 1.25 wt.% PVA solution and a further 2 h of stirring. The resulting suspension (pH ≈ 9.5) was labeled AZ-2. For acidic and alkaline conditions, HCl or KOH was added to produce AZ-2-H and AZ-2-OH, respectively.

Granulation was performed using two spray dryers: Soha Electric (700 μm nozzle, inlet/outlet temperatures of 190/110 °C) and GEA Niro A/S (1.5 mm nozzle, inlet/outlet temperatures of 250/75 °C). The suspension



feed rate was 15–20 mL/min, with 500 mL processed per run. During granulation, the suspension was continuously stirred to prevent sedimentation.

The shear stress-shear rate and viscosity-shear rate behaviors of the prepared suspensions were evaluated using an MCR 301 rheometer equipped with a cylindrical cup geometry at 25 °C. Before measurement, the suspensions were pre-sheared at a shear rate of 500 s⁻¹ for 3 min to ensure a reproducible initial state. Subsequently, the shear rate was gradually increased from 0.1 s⁻¹ to 1000 s⁻¹, with 50 data points recorded over this range. Granules were evaluated using several standard tests. The angle of repose (JIS R 9301-2-2), apparent density (DIN EN ISO 23145-2), tapped density (determined by tapping the sample 200 times with a displacement of 3 mm, EN ISO 787-11), Hausner ratio, and Carr index were used to assess granule quality. Optical microscopy (OM, Olympus BX61) and scanning electron microscopy (SEM, FESEM MIRA3 TESCAN-XMU) were employed to investigate granule morphology, particle size, and phase distribution.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The prepared alumina-zircon granules were characterized by optical microscopy, SEM, XRD, angle of repose, apparent and tapped density, and Hausner ratio. Optical images revealed that granules from both acidic (AZ-2-H) and alkaline (AZ-2-OH) suspensions were generally spherical with broad size distributions. Using the first spray dryer (700 µm nozzle), granules smaller than 50 µm were obtained (average ≈ 25 µm, ImageJ), while the second spray dryer (1.5 mm nozzle) produced coarser granules smaller than 150 µm (average ≈ 100 µm), indicating that nozzle diameter strongly affects granule size. The pH had only a minor effect on granule size for the first device.

The angle of repose measurements indicated that the finer granules produced by the first device exhibited higher angles, corresponding to poorer flowability, whereas the coarser granules produced by the second device exhibited better flowability (≈27–28°). Granule shape, size distribution, and surface smoothness influenced flowability; spherical, smooth granules exhibited lower repose angles, whereas polydisperse or irregular granules increased interparticle friction. Acidic suspensions reduced electrostatic repulsion between particles, promoting aggregation and increasing repose angles. In contrast, alkaline suspensions increased electrostatic repulsion, yielding more uniform, smoother, and smaller granules with improved flowability.

SEM images confirmed the granule morphology and surface quality. The alkaline suspension (AZ-2-OH) produced smoother and more spherical granules, whereas the acidic suspension (AZ-2-H) yielded granules with rougher surfaces. The wall thickness of the granules ranged from 5 to 15 µm. Some AZ-2-H granules exhibited visible intergranular boundaries due to their rigidity, whereas AZ-2-OH granules were softer and displayed indistinct boundaries.

XRD patterns of the AZ-2 granules matched those of the initial alumina-zircon powder mixture, showing only alumina and zircon phases, with no additional

phases formed. The phase composition remained consistent with that of the starting mixture, indicating that no zircon loss occurred during suspension preparation or spray drying.

Overall, granule properties, including size, flowability, sphericity, surface smoothness, and phase composition, were strongly influenced by suspension pH, viscosity, and spray dryer nozzle size, which are critical parameters for producing high-quality granules suitable for pressing and subsequent ceramic processing (Figure 1).

Fig. 1. XRD patterns of (a) the alumina-zircon mixture prior to granulation and (b) the AZ-2 granules.

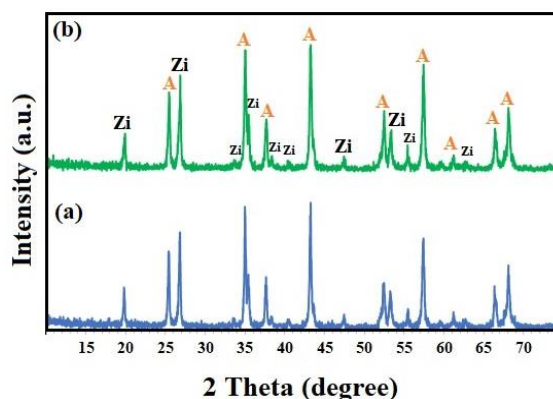


Figure 1. XRD patterns of (a) the alumina-zircon mixture prior to granulation and (b) the AZ-2 granules

4. CONCLUSION

Biphasic granules of alumina-zircon powders were successfully prepared in this study. The effects of parameters such as suspension pH and spray dryer characteristics were investigated to obtain functional granules through spray drying. Achieving a homogeneous distribution of zircon within alumina granules was the primary challenge, which was successfully addressed through the proper selection of spray-drying parameters. Overall, this study demonstrates that the combined control of suspension pH and spray-drying nozzle diameter plays a decisive role in tailoring the dispersion state, rheological behavior, and final granule characteristics of alumina-zircon systems. Acidic conditions (pH = 4) favor flocculated systems with lower viscosity and lead to finer granules, whereas alkaline conditions (pH = 11) promote strong electrostatic stabilization, resulting in well-dispersed suspensions and larger, denser, and more uniform granules. The intermediate denser (pH = 9.5) represents a transitional regime with balanced interactions and moderate granule characteristics.

In parallel, nozzle diameter directly controls the atomization process and droplet size distribution, thereby governing granule size and packing behavior. Larger nozzle diameters produce coarser droplets and consequently larger granules with improved flowability due to reduced interparticle cohesive forces, whereas smaller nozzles generate finer and more uniform particles but may compromise powder flowability.

In summary, granule formation during spray drying is governed by a coupled set of parameters, including surface chemistry (pH) and process hydrodynamics

(nozzle diameter), which together control droplet formation, drying kinetics, and particle packing. Therefore, optimization of these parameters is essential to achieve a balance among suspension stability, processability, and the desired powder properties for downstream forming applications.

REFERENCES

1. Chen, J., et al. (2021). "Preparation of ZrO₂ microspheres by spray granulation." *Powder Technology* 385: 234-241. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.02.067>
2. Durmus, C. and O. S. Ozgen (2015). "Experimental synthesis of granulated zirconia powders by spray dryer." *Materials Letters* 145: 243-246. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.121>
3. Ewsuk, K. (2001). "Powder granulation and compaction." *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*: 7788-7800. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12103-4>
4. Höhne, P., et al. (2020). "Advancing spray granulation by ultrasound atomization." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 17(5): 2212-2219. <https://doi.org/10.1023/A:1004743001686>
5. Majidian H, Nikzad L, Farvizi M, Razavi M, Behzadi B. Reactive Spark Plasma Sintering of Alumina-Mullite-Zirconia Composites. *Ceramics International*. 2025 Jun 8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.101>
6. TSUBAKI, J., et al. (2002). "Optimization of granules and slurries for press forming." *Journal of the Ceramic Society of Japan* 110(1286): 894-898. <https://doi.org/10.2109/jcersj.110.894>
7. Yu X, He C, Liu M, Liu X, Guo Z, Yang M, Liu Y, Hu S, Mi R, Min X, Huang Z. Influence of γ -Al₂O₃ and Al(OH)₃ on the mechanical properties of corundum- zirconia-mullite composite materials prepared using zircon. *Ceramics International*. 2025 Mar 8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.054>



مقاله‌ی کامل پژوهشی

بررسی تأثیر pH دوغاب و قطر نازل 0 دستگاه اسپری درایر بر خواص ریزساختاری و جریان‌یابی گرانول‌های آلومینا - زیرکن

لیلا شریفی^۱، مهدی کلانتر^{۲*}

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده‌ی مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

^۲ استاد، دانشکده‌ی مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

تاریخچه‌ی مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۵/۰۲/۳۰

بازنگری: ۱۴۰۵/۰۴/۰۴

پذیرش قطعی: ۱۴۰۵/۰۵/۲۵

کلیدواژه‌ها:

دوغاب آلومینا - زیرکن،

گرانول‌سازی،

اسپری درایر،

pH دوغاب

چکیده در این تحقیق، گرانول‌های آلومینا - زیرکن تحت شرایط گوناگون با استفاده از دستگاه اسپری درایر تهیه شدند. یکی از چالش‌های اساسی در تهیه‌ی این گرانول‌ها احتمال بروز پدیده‌ی جدایش فازی ناشی از اختلاف چگالی میان ذرات آلومینا و زیرکن است که می‌تواند به ناهمگنی ریزساختاری در محصول نهایی منجر شود. بر این اساس، بهینه‌سازی پارامترهای فرایند خشک کردن پاششی، به منظور دستیابی به گرانول‌هایی یکنواخت و عاری از جدایش زیرکن، هدف اصلی تحقیق در نظر گرفته شد. دوغاب‌های آلومینا حاوی ۱۵ درصد وزنی زیرکن، ۲ درصد وزنی پراکنده‌ساز، ۱/۲۵ درصد چسب و ۰/۲ درصد وزنی تری‌پلی‌فسفات برای بهبود خواص جریان‌یابی دوغاب، در pHهای ۴، ۹/۵ و ۱۱ تهیه شدند. سپس، با استفاده از دستگاه اسپری درایر، با نازلی به قطر ۷۰۰ نانومتر، گرانول‌ها تهیه شدند. رفتار جریان‌یابی دوغاب‌ها و خواص گرانول‌های به‌دست‌آمده بررسی و مقایسه شد. در بخش دیگری از تحقیق، تأثیر قطر نازل دستگاه اسپری درایر بر خواص ریزساختاری و جریان‌یابی گرانول‌ها بررسی شد. در نهایت، گرانول‌های به‌دست‌آمده از دوغاب آلومینا - زیرکن با ۲ درصد وزنی پراکنده‌ساز و pH=۹/۵ و تهیه‌شده از دستگاه اسپری درایر با قطر نازل ۱/۵ میلی‌متر، کروی‌شکل با خواص جریان‌یابی عالی شامل زاویه‌ی رپوز ۲۸ درجه، چگالی ظاهری 1.02 g/cm^3 ، چگالی ضربه‌ای 1.13 g/cm^3 ، ضریب هاسنر ۱/۱۱ و ضریب کار ۹/۹ مناسب برای شکل‌دهی به روش پرس بودند. همچنین، تصاویر میکروسکوپ الکترونی گرانول‌ها توزیع مناسب ذرات زیرکن در زمینه‌ی آلومینا را نشان داد.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.581581.1363>

URL: https://www.jamt.ir/article_251038.html

اسپات‌ها^۳ است (Mazzei et al., 2000).

۱- مقدمه

استفاده از ماده‌ی اولیه زیرکن و آلومینا روشی مقرون‌به‌صرفه برای تهیه‌ی سرامیک‌های آلومینا - مولایت - زیرکونیا است. زیرکن در دمای حدود ۱۶۰۰ درجه‌ی سلسیوس به زیرکونیا و سیلیس تجزیه می‌شود. بخشی از آلومینا با سیلیس واکنش می‌دهد و مولایت تشکیل می‌شود (Awaad, 2006). در صورتی‌که درصد وزنی زیرکن غالب باشد، تجزیه‌ی زیرکن و تشکیل

کامپوزیت‌های آلومینا - مولایت - زیرکونیا شامل ذرات مولایت و زیرکونیا در زمینه‌ی آلومینا هستند و خواصی چون استحکام مناسب در دماهای بالا، مقاومت عالی در برابر سایش و مقاومت به خوردگی بالا دارند (Majidian et al., 2025) (Yu et al., 2025). کاربرد این دیرگدازها در کوره‌های ذوب شیشه مانند تیوب‌ها^۱، اورفیس‌رینگ^۲ و

3. Spouts

1. Tubes
2. Orifice Ring

*عهده‌دار مکاتبات: مهدی کلانتر

نشانی: ایران، یزد، دانشگاه یزد، دانشکده‌ی مهندسی معدن و متالورژی

پیام‌نگار: mkalantar@yazd.ac.ir

فازهای مولایت و زیرکونیا در دمای ۱۶۵۰ درجه تکمیل می‌شود، ولی در ترکیباتی که درصد وزنی آلومینا بر زیرکن غالب است، دمای تجزیه‌ی زیرکن به دمای ۱۵۵۰ درجه کاهش می‌یابد (Nasrollahnejad et al., 2016).

در میان روش‌های شکل‌دهی قطعات سرامیکی، پرس پودرهای سرامیکی روشی اقتصادی و قابل‌تکرار است. برای دستیابی به قطعه‌ی پرس‌شده با خواص مناسب، لازم است از گرانول با خواص بهینه استفاده شود (Ewsuk, 2001; Tsubaki et al., 2002). با استفاده از اسپری درایر می‌توان به مخلوط‌های پودری با خواص جریان‌یابی مناسب دست یافت. گام اساسی در تهیه‌ی گرانول با خواص مناسب، از طریق اسپری درایر، تهیه‌ی دوغابی پایدار با سیالیت مناسب و قابل‌پاشش است (Sathish et al., 2012).

در دیگر تحقیقات، گرانول‌های تک‌فازی آلومینا یا زیرکونیا با استفاده از اسپری درایر تهیه شدند. خواص گرانول‌ها مانند استحکام خام، تراکم‌پذیری و تغییر شکل‌پذیری مطالعه شده است، اما کیفیت و جریان‌پذیری آن‌ها گزارش نشد (Chen et al., 2021; Durmus & Höhne et al., 2020; Ozgen, 2015).

پن و همکاران (Pan et al., 2011) گرانول‌سازی پودرهای آلومینا-۲۰ درصد وزنی زیرکونیا را انجام دادند تا ترکیب مورد نظر در مقیاس میکرومتری برای پاشش پلاسما آماده شود. پس از گرانول‌سازی، برای کاهش تخلخل و حذف مواد آلی، گرانول‌ها در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سلسیوس کلسینه شدند. با کلسینه کردن، سطح گرانول‌ها ناصاف ولی اندازه‌ی آن‌ها افزایش یافت.

ییلدیز و همکاران (Yildiz & Soydan, 2019) گزارش دادند که، حتی با بهینه‌سازی پارامترهای فرایند گرانول‌سازی، ساخت گرانول‌های آلومینای کروی نرم و چقرمه‌شده با زیرکونیا به‌آسانی مورد انتظار انجام نشد. اگرچه برخی مطالعات درباره‌ی تلاش‌های انجام‌شده برای گرانول‌سازی سیستم‌های آلومینا، آلومینا-زیرکونیا یا زیرکونیا مشاهده شده است، مطالعات بسیار محدودی

درباره‌ی گرانول‌سازی مخلوط آلومینا-زیرکن وجود دارد. تنها مطالعه‌ی مرتبط مطالعه‌ی لی و خور (Khor & Li, 2001) گزارش شده است. آن‌ها گرانول‌های آلومینا-زیرکن (با نسبت‌های مولی $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ برابر با ۳:۲) را با استفاده از اسپری درایر به دست آوردند. گرانول‌های تولیدشده بسیار متخلخل، تقریباً کروی و با سطوح ناهموار آسیب‌دیده بودند. با این حال، جریان‌پذیری گرانول‌ها در مقایسه با مخلوط پودر اولیه بالا بود، اما توزیع ذرات زیرکن گزارش نشد.

در این تحقیق، برای نخستین بار، گرانول‌های دوفازی آلومینا-زیرکن ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$) به روش اسپری درآینگ تهیه شدند و تأثیر pH دوغاب و قطر نازل اسپری درایر بر کیفیت گرانول بررسی شد. در این پژوهش، سعی شد با مخلوط کردن مناسب مواد اولیه‌ی زیرکن و آلومینا در حالت تر و سپس تهیه‌ی دوغابی پایدار به‌وسیله‌ی پراکنده‌ساز و چسب مناسب، با استفاده از دستگاه اسپری درایر، گرانول‌های کروی و باکیفیتی تهیه شود؛ برای انجام دادن این کار، دوغاب‌های گوناگونی از آلومینا-زیرکن در pH‌های متنوع تهیه و به کمک اسپری درایر گرانول‌های کروی تشکیل شدند. از آنجایی‌که برای دستیابی به گرانول‌های مورد نظر باید خواص کلئیدی دوغاب‌های تهیه‌شده کنترل شود، رفتار جریان‌یابی دوغاب‌ها بررسی شد. سپس، تأثیر pH دوغاب و قطر نازل اسپری درایر بر کیفیت گرانول‌ها مانند شکل، اندازه، زاویه‌ی قرارگیری، چگالی ظاهری، نسبت هاسنر و جریان‌پذیری مطالعه شد. همچنین، توزیع ذرات زیرکن در گرانول‌ها با مشاهدات ریزساختاری ارزیابی شد. گرانول‌های به‌دست‌آمده پیش‌ماده‌ی تولید کامپوزیت AMZ در مرحله‌ی زینتر هستند.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از آلومینای ایرانی با شناسه‌ی AH221 از شرکت آرادلیان فراور آریا با خلوص ۹۹/۵ درصد و

pH آن با استفاده از اسید و باز تغییر داده شد. برای تهیه‌ی دوغاب با محیط اسیدی (شناسه‌ی AZ-2-H)، اسید کلریدریک به دوغاب افزوده شد تا pH در محدوده‌ی اسیدی قرار گیرد. همچنین، برای بررسی تأثیر محیط قلبایی، هیدروکسید پتاسیم به دوغاب AZ-2 اضافه شد (شناسه‌ی AZ-2-OH). شرایط گوناگون دوغاب‌های تهیه‌شده در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱. شرایط گوناگون دوغاب‌های تهیه‌شده (درصد وزنی)

شناسه	آلومینا	زیرکن	ORM	روان‌ساز	چسب	pH
AZ-2-H	۸۵	۱۵	۲	۰/۲	۱/۲۵	۴
AZ-2	۸۵	۱۵	۲	۰/۲	۱/۲۵	۹/۵
AZ-2-OH	۸۵	۱۵	۲	۰/۲	۱/۲۵	۱۱

از دو دستگاه اسپری درایر برای گرانول‌سازی استفاده شد. ابتدا از دستگاه شرکت سها الکتریک و با قطر نازل ۷۰۰ میکرومتر استفاده شد. سپس، از دستگاه مدل GEA Niro A/S (ساخت کشور دانمارک) برای گرانول‌سازی استفاده شد. قطر نازل دستگاه دوم ۱/۵ میلی‌متر است. دمای ورودی و خروجی دستگاه اول به ترتیب در ۱۹۰ و حدود ۱۱۰ درجه‌ی سلسیوس تنظیم شد. در دستگاه دوم، دمای ورودی و خروجی متفاوتی برای گرانول‌سازی انتخاب شد تا بتوان ورودی و شارژ مناسب و کافی از دوغاب به درون دستگاه و همچنین خروجی گرانول کافی از این فرایند داشت. در نهایت، دمای ورودی و خروجی، براساس تجربه، در دستگاه دوم حدود ۲۵۰ و ۷۵ درجه‌ی سلسیوس تنظیم شد. فلوی ورودی دوغاب در حدود ۱۵-۲۰ سی‌سی در دقیقه قرار داده شد. مقدار حجم دوغاب تهیه‌شده، برای هر بار اسپری درایر و تهیه‌ی گرانول، ۵۰۰ سی‌سی در نظر گرفته شد. پیش از انجام دادن گرانول‌سازی، دوغاب به مدت ۱۵ دقیقه هم زده شد. در حین انجام دادن گرانول‌سازی با دستگاه نیز دوغاب به‌طور مداوم بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت تا با هم زدن از ته‌نشینی احتمالی ذرات جلوگیری شود.

۲-۳- مشخصه‌یابی

زیرکن شرکت کامنانس ایتالیا با خلوص بیش از ۹۸/۵ درصد استفاده شد. برای سیستم‌های آلومینایی معمولاً از پراکنده‌سازهای پایه‌ی پلی‌اکریلیک‌اسید استفاده می‌شود. با توجه به اینکه این پراکنده‌سازها در ایران تولید نمی‌شوند و تهیه‌ی آن‌ها با محدودیت مواجه است، در این تحقیق، از پراکنده‌ساز پایه‌ی پلی‌اکریلیک با شناسه‌ی ORM-430M تولید شرکت کیمیا سرام زرین استفاده شد. برای بهبود رفتار جریان‌یابی دوغاب از تری‌پلی‌فسفات (TPP) و برای گرانول‌سازی از چسب پلی‌وینیل‌الکل (PVA) ساخت کشور تایوان با جرم مولکولی کم (۷۰۰۰ گرم بر مول) استفاده شد.

۲-۲- تهیه‌ی گرانول آلومینا - زیرکن

برای تهیه‌ی دوغاب آلومینا-زیرکن از ترکیب پودری شامل ۸۵ درصد وزنی آلومینا و ۱۵ درصد وزنی زیرکن به همراه ۲ درصد وزنی پراکنده‌ساز ORM استفاده شد. همچنین، از ۰/۲ درصد TPP نیز برای روان‌سازی بهتر استفاده شد. ابتدا پراکنده‌ساز و TPP در مقدار مشخصی از آب حل شدند. سپس، مخلوط پودرها به تدریج و طی زمان حدوداً یک ساعت به محلول آب و پراکنده‌ساز افزوده شد. پس از آن، مخلوط تهیه‌شده (پودرهای مورد نظر به همراه آب، پراکنده‌ساز و TPP) به جارمیل ۵ لیتری منتقل شد. مقدار آب به گونه‌ای تنظیم شد تا مقدار ماده‌ی جامد در دوغاب ۵۵ درصد وزنی باشد. مخلوط مورد نظر به مدت ۵ ساعت هم زده شد تا دوغابی نسبتاً یکنواخت به دست آید. سپس، محلول چسب PVA حاوی ۱/۲۵ درصد جامد به دوغاب افزوده می‌شد و مجدد به مدت ۲ ساعت در جارمیل هم زده شد. pH دوغاب به دست‌آمده در حدود ۹/۵ و با شناسه‌ی AZ-2 در جدول ۱ نشان داده شده است. گفتنی است که در مقادیر پایین‌تر از ۲ درصد وزنی پراکنده‌ساز، امکان تهیه‌ی سوسپانسیون پایدار وجود نداشت. جزئیات مربوط به بررسی غلظت‌های پایین پراکنده‌ساز در مطالعه‌ی قبلی نویسندگان گزارش شده است (Sharifi & Kalantar, 2026).

به‌منظور بررسی تأثیر pH بر رفتار جریان‌یابی دوغاب،

(2021). به‌منظور بررسی ریخت‌شناسی، اندازه و توزیع فازهای موجود در گرانول‌ها، از میکروسکوپ نوری (Olympus BX61، OM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM: FESEM، MIRA3TESCAN-XMU) استفاده شد. به‌منظور بررسی ترکیب فازی، از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD؛ Philips، PW3710) با نرخ اسکن ۲ درجه بر دقیقه، تابش $\text{Cu K}\alpha$ و ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰ کیلوولت استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

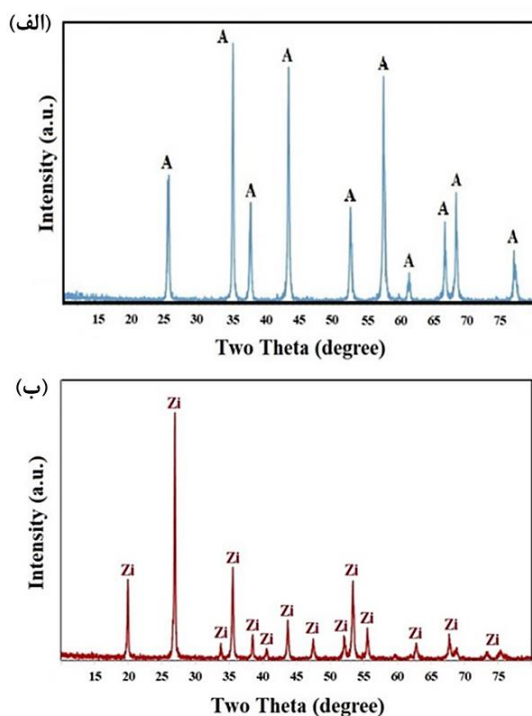
۳-۱- مشخصات مواد اولیه

آنالیز آلومینا و زیرکن مورد استفاده به همراه اندازه‌ی متوسط ذرات آن‌ها در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی و اندازه‌ی ذرات مواد اولیه

ماده‌ی اولیه	Al_2O_3	Na_2O	CaO	SiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	MgO	TiO_2	$d_{50} (\mu\text{m})$
آلومینا	۹۹/۷	۰/۲	۰/۱<	۰/۱<	-	۰/۱<	-	-	۰/۸
زیرکن	۰/۵	-	۰/۰۸	۳۳/۹	۶۵/۲	۰/۰۸	۰/۰۲	۰/۲۲	۰/۶

اندازه‌ی ذرات آلومینا گسترده نیست.



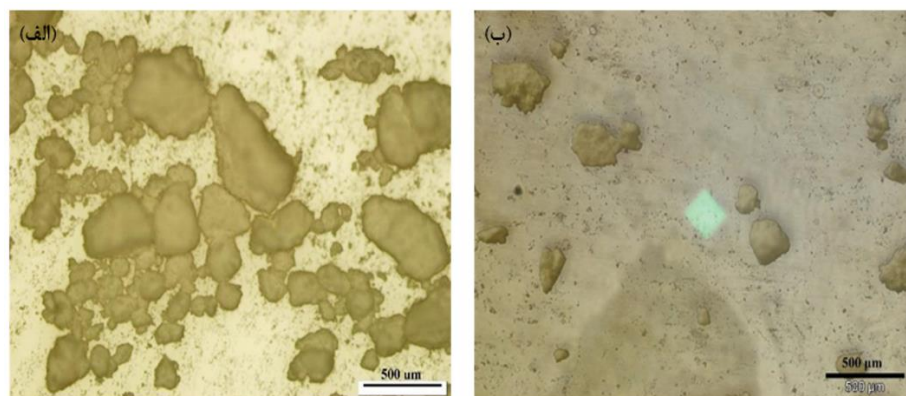
شکل ۱. (الف) الگوی پراش پرتو ایکس ذرات آلومینا و

(ب) زیرکن

به‌منظور ارزیابی رفتار دوغاب‌ها از دستگاه رئومتر (مدل Physica MCR 301 ساخت شرکت Auton Pear) در دمای ۲۵ درجه‌ی سلسیوس استفاده شد. ابتدا به‌مدت ۳ دقیقه سرعت برشی 500 s^{-1} به دوغاب‌ها اعمال شد تا هرگونه برهم‌کنش میان ذرات بی‌اثر شود. سپس، سرعت برشی از ۰/۱ تا ۱۰۰۰ بر ثانیه افزایش داده شد و ۵۰ تنش برشی در این بازه ثبت شد.

ارزیابی گرانول‌های تهیه‌شده با استفاده از آزمون‌های استاندارد شامل اندازه‌گیری زاویه‌ی ریز (JIS R 9301-2-2)، چگالی ظاهری (DIN EN ISO 23145-2) و چگالی ضربه‌ای پس از ۲۰۰ ضربه براساس استاندارد EN ISO 787-11 انجام شد. سپس، به‌منظور ارزیابی کیفیت و جریان‌پذیری گرانول‌ها، نسبت هاسنر و شاخص کار (Carr's Index) محاسبه و بررسی شدند (Sharma et al.,).

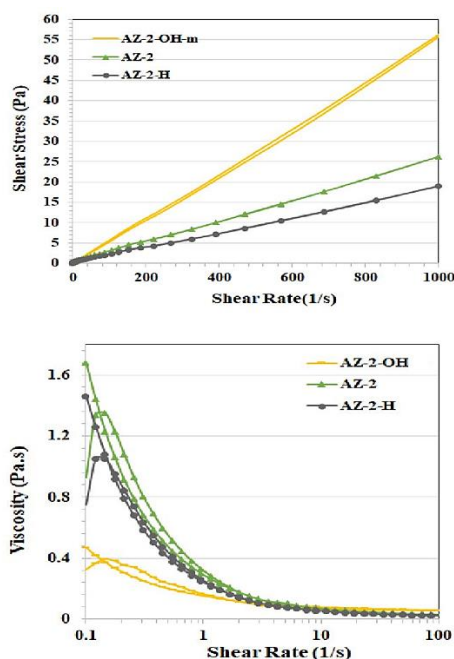
الگوی پراش پرتو ایکس آلومینا نیز در شکل ۱ نشان داده شده است. تمامی پیک‌های مشاهده‌شده مربوط به آلفا آلومینا با شناسه‌ی کارت ۰۰-۰۱۱-۰۶۶۱ است. مطابق تصویر میکروسکوپ نوری آلومینا در شکل ۲، ذرات آلومینا بی‌شکل، گوشه‌دار و دارای توزیع اندازه‌ی ذرات گسترده است. اندازه‌ی آگلومره‌های آلومینا بیشتر از ۱ میلی‌متر نیستند. هرچند نگرانی‌هایی درخصوص اندازه‌ی ذرات پودر اولیه‌ی آلومینا وجود داشت، در روند تهیه‌ی دوغاب و گرانول‌سازی، مشکلی از این نظر مشاهده نشد. بنابراین، احتمالاً این ذرات آگلومره شده‌اند و، در حین قرارگیری در محیط آبی، از هم جدا می‌شوند. برای اطمینان از اندازه‌ی ذرات آلومینا، توزیع اندازه‌ی ذرات آن با استفاده از دستگاه PSA برآورد شد که نمودار توزیع ذرات آن در شکل ۳ دیده می‌شود. براساس این آنالیز، ذرات آلومینا بیشتر از ۰/۳ و کمتر از ۳ میکرومتر و با متوسط اندازه‌ی ذرات ۰/۸ میکرومتر هستند. توزیع



شکل ۲. (الف) تصویر میکروسکوپ نوری ذرات آلومینا و (ب) زیرکن

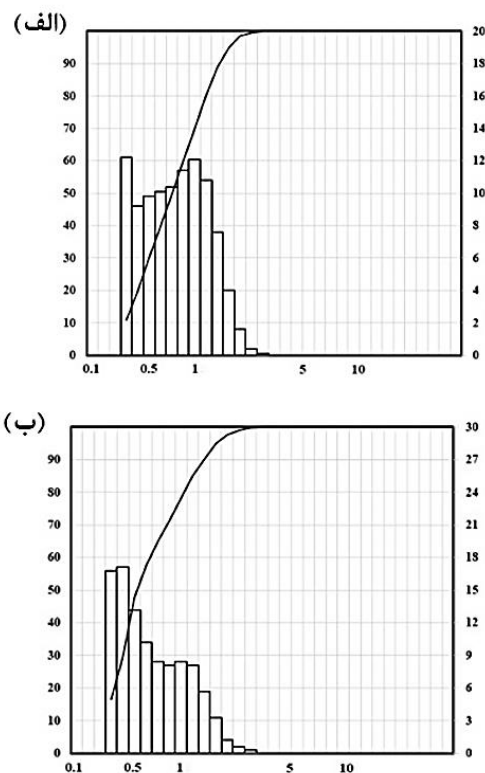
۳-۲- بررسی رفتار جریان‌یابی دوغاب‌ها

تغییر pH دوغاب می‌تواند رفتار جریان‌یابی آن را تغییر دهد و در نهایت شکل گرانول‌های پاششی را کنترل کند (Naglieri et al., 2013). رفتار جریان‌یابی دوغاب‌های تهیه‌شده با ۲ درصد وزنی پراکنده‌ساز ORM در شرایط اسیدی و قلیایی در شکل ۴ مشاهده می‌شود. با افزایش سرعت برشی، تنش برشی دوغاب‌ها افزایش می‌یابد، ولی گرانروی آن‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به روند کاهش گرانروی، دوغاب‌ها رفتار برشی‌رقیق‌شونده از خود نشان می‌دهند. بر این اساس، با افزایش سرعت هم زدن، سیالیت دوغاب افزایش می‌یابد.



شکل ۴. بررسی رفتار جریان‌یابی دوغاب‌های تهیه‌شده با ۲ درصد وزنی پراکنده‌ساز در محیط اسید و قلیا

پیک‌های زیرکن با شماره‌ی کارت ۰۰-۰۰۷-۰۳۴۳ شناسایی شدند. تمامی پیک‌های شکل ۱ به زیرکن تعلق دارند و پیک دیگری در آنالیز این ماده مشاهده نشد. شکل ذرات، زیرکن براساس شکل ۲، بی‌شکل و با توزیع اندازه‌ی گسترده است. همچنین، آگلومره‌های زیادی دارد که متشکل از ذرات بسیار ریز است. توزیع اندازه‌ی ذرات از ۰/۲ تا ۳ میکرومتر و متوسط اندازه‌ی ذرات زیرکن با استفاده از دستگاه PSA در حدود ۰/۶ میکرومتر تخمین زده شد (شکل ۳).



شکل ۳. (الف) توزیع اندازه‌ی ذرات آلومینا و (ب) زیرکن با استفاده از دستگاه PSA

pH دوغاب باید به گونه‌ای انتخاب شود که، در آن pH، بار سطح ذرات یکسان باشد. در $pH=5-8$ که بار سطح ذرات آلومینا مثبت و بار سطح ذرات زیرکن منفی است، نیروی بین ذرات جاذبه است که موجب چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود. بنابراین، در این محدوده‌ی pH بررسی انجام نشد.

در $pH=11$ ، بار سطحی ذرات آلومینا و زیرکن هر دو منفی است و دافعه‌ی ایجادشده میان ذرات موجب پراکنده شدن آن‌ها می‌شود و در نتیجه ساختارهای داخلی، در حالت سکون، کمتر تشکیل می‌شوند و تنش تسلیم کمتر است، درحالی‌که در محیط اسیدی آزموده‌شده بار سطحی ذرات زیرکن کمی مثبت و بار سطحی ذرات آلومینا مثبت است. از آنجاکه pH آزموده‌شده (در حدود ۴) به pH ایزوالکتریک زیرکن نزدیک است، مقدار بزرگی بار سطحی ذرات زیرکن زیاد نخواهد بود که در نتیجه پایداری ذرات در مقایسه با دوغاب با $pH=11$ کمتر خواهد شد. بنابراین، به نظر می‌رسد علت کاهش کمتر گرانروی در دوغاب AZ-2-H به کمتر بودن بار سطحی ذرات در محیط اسیدی مربوط است.

تنش نهایی در $pH=11$ بیشتر از $pH=9/5$ است. به نظر می‌رسد میزان پراکندگی در $pH=11$ به افزایش حجم هیدرودینامیکی مؤثر ذرات و در نتیجه افزایش ویسکوزیته‌ی ظاهری سوسپانسیون منجر می‌شود. این رفتار را می‌توان به تشکیل لایه‌های دافعه‌ی الکترواستاتیکی ضخیم‌تر و کاهش امکان لغزش ذرات نسبت داد. در مقابل، در $pH=9/5$ به دلیل دافعه‌ی کمتر ذرات امکان بازآرایی و لغزش ذرات بیشتر است و ویسکوزیته‌ی پایین‌تری مشاهده می‌شود.

معمولاً دوغابی با ویسکوزیته‌ی بالا و تنش تسلیم پایین دارای ساختار داخلی است که با اعمال تنش کم شکسته می‌شود (یعنی آغاز جریان آسان است)، اما در برابر جریان پیوسته مقاومت بیشتری نشان می‌دهد. این ویژگی در مواردی که حفظ شکل دوغاب در حالت

مقادیر تنش تسلیم، تنش نهایی و گرانروی دوغاب‌ها در جدول ۳ آورده شده است. در دوغاب AZ-2 با حضور پراکنده‌ساز، ساختارهای اولیه‌ی تشکیل‌شده درون دوغاب بیشتر شدند (افزایش تنش تسلیم). با اعمال سرعت برشی تا ۱۰۰۰ بر ثانیه، تنش برشی افزایش یافت. دوغاب-AZ، با آنکه تنش تسلیم بیشتری از دوغاب AZ-2-OH داشت، تنش نهایی آن کمتر شد. برعکس، دوغاب AZ-2-OH که تنش تسلیم کمی داشت، تنش نهایی بیشتری از خود نشان داد.

سازوکار عملکرد پراکنده‌ساز ORM مورد استفاده مشابه پراکنده‌سازهای رایج بر پایه‌ی پلی‌کربوکسیلات نظیر Dolapix CE-64 است. این نوع پراکنده‌سازها از طریق سازوکار پایداری الکتروستریک عمل می‌کنند. این پراکنده‌ساز شامل زنجیره‌ای از گروه‌های کربوکسیلات تکرار شونده COO^- است. به‌طوری‌که این گروه‌های عاملی آنیونی بر سطح ذرات جذب می‌شوند و دافعه‌ی الکترواستاتیکی را افزایش می‌دهند، درحالی‌که زنجیره‌های جانبی پلیمری با ایجاد مانع فضایی از تجمع ذره - ذره جلوگیری می‌کنند. این سازوکار ترکیبی موجب کاهش نیروهای وان‌دروالسی، افزایش پایداری دوغاب و کاهش ویسکوزیته در بارگذاری‌های جامد بالا می‌شود.

جدول ۳. تنش تسلیم و تنش نهایی دوغاب‌ها

کد دوغاب	تنش تسلیم (Pa)	تنش نهایی (Pa)
AZ-2	۰/۹	۲۶
AZ-2-OH	۰/۳	۵۶
AZ-2-H	۰/۷	۱۸

محیط اسید و قلیا، با تغییر غلظت یون‌های H^+ و OH^- ، موجب تغییر بار سطحی ذرات می‌شود و پایداری آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نقطه‌ی ایزوالکتریک آلومینا و زیرکن به ترتیب در حدود pH ۹-۸ و ۴/۵ است (Garrido, & Califano, 2007; Nouri et al., 2019). pH اولیه دوغاب‌ها در حضور پراکنده‌ساز در حدود ۹/۵ بود. برای ایجاد پایداری الکترواستاتیکی در دوغاب‌های چندفازی،

سکون و جلوگیری از ته‌نشینی ذرات ضروری است. مطلوب است.

۳-۳- بررسی خواص گرانول‌ها

ارزیابی گرانول‌های تهیه‌شده با بررسی تصاویر میکروسکوپ نوری، اندازه‌گیری زاویه‌ی رپوز، چگالی ظاهری و محاسبه‌ی نسبت هاسنر، پراش پرتو ایکس (XRD) و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد.

۳-۳-۱- تأثیر pH دوغاب و قطر نازل اسپری درایر بر

ریخت‌شناسی و اندازه‌ی گرانول‌ها

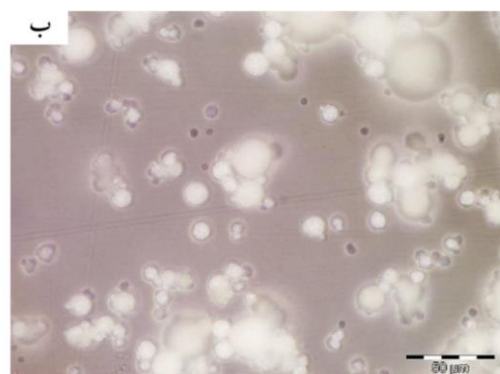
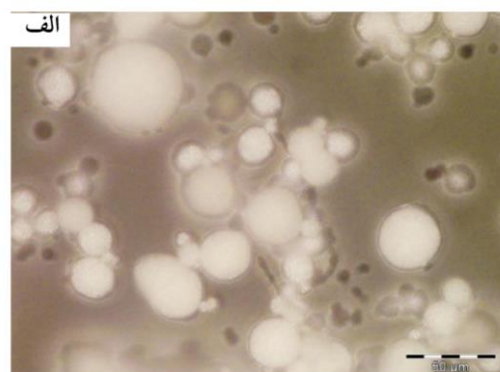
تصویر میکروسکوپ نوری از گرانول‌های تهیه‌شده در محیط اسیدی و قلیای به‌دست‌آمده از دستگاه اول در شکل ۵ نشان داده شده است. گرانول‌های تهیه‌شده در هر دو محیط اسیدی و قلیا کوچک بودند و توزیع اندازه‌ی بسیار گسترده‌ای داشتند. درواقع، گرانول‌ها اندازه‌ی یکنواخت و واحدی نداشتند، ولی کروی بودند. با توجه به اطلاعات حاصل از حدود ۱۰۰ گرانول، می‌توان گفت اندازه‌ی گرانول‌های تهیه‌شده با دستگاه اول کمتر از ۵۰ میکرومتر است؛ متوسط اندازه‌ی آن‌ها با استفاده از نرم‌افزار ImageJ تخمین زده شد. جدول ۴ متوسط اندازه‌ی گرانول‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. در هر دو حالت اسیدی و بازی، دوغاب‌ها پایداری بهتری داشتند و گرانروی دوغاب‌ها کاهش یافت. در سیستم آلومینا-زیرکن در حالت بازی، آلومینا و زیرکن هر دو بار منفی زیادی می‌گیرند و دوغاب بسیار پایدار می‌شود و گرانروی به‌شدت افت می‌کند و قطرات یکنواخت‌تر می‌شوند. درنتیجه، گرانول‌های کوچک‌تر تولید می‌شوند. اما کاهش اندازه‌ی گرانول‌ها زیاد نیست؛ زیرا آنکه اندازه‌ی قطرات خروجی دیگر چندان تغییر نمی‌کند و عمده‌تاً توسط نازل کنترل می‌شود. بنابراین، گرانروی به‌شدت کاهش می‌یابد، ولی اندازه‌ی گرانول‌ها کمی کاهش می‌یابد. اما در pH اسیدی، آلومینا بار مثبت زیادی دارد و زیرکن نیز مثبت است، ولی شدت بار مشابه نیست. پس،

ضخامت لایه‌ی مضاعف الکتریکی کاهش می‌یابد و احتمال تشکیل ساختارهای فشرده‌تر درون قطره زیاد می‌شود. بنابراین، هنگام خشک شدن، قطره جمع‌شدگی بیشتری دارد و گرانول متراکم‌تر می‌شود. درنتیجه، قطر نهایی گرانول تا حدودی کاهش می‌یابد.

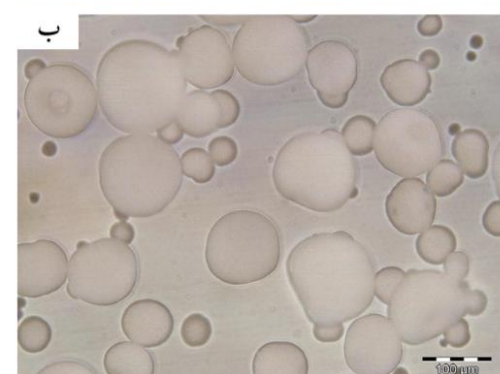
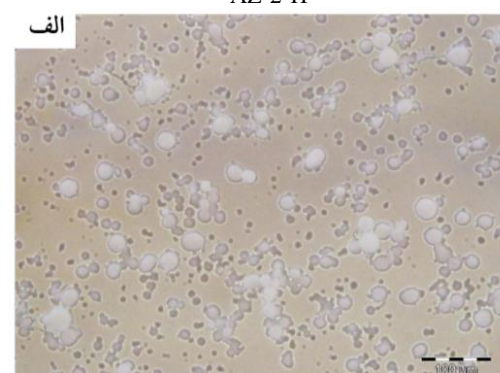
تصویر میکروسکوپ نوری از گرانول‌های تهیه‌شده از دوغاب AZ-2 توسط دو دستگاه در شکل ۶ نشان داده شده است. اندازه‌ی گرانول‌ها با دوغاب AZ-2 با استفاده از دستگاه اسپری درایر دوم افزایش یافت و مشاهده شد که با دوغاب AZ-2، با همان شرایط تهیه، قابلیت تولید گرانول‌های درشت‌تر وجود دارد. افزایش قطر نازل موجب تشکیل جریان مایع با قطر بزرگ‌تر در خروجی می‌شود که بر اثر نیروهای برشی و ناپایداری‌های هیدرودینامیکی به قطرات درشت‌تر با توزیع اندازه‌ی وسیع‌تر تبدیل می‌شود. از آنجاکه قطر گرانول‌های به‌دست‌آمده از اسپری درایر تابع مستقیم اندازه‌ی قطرات اولیه است، افزایش قطر نازل به‌طور طبیعی به تولید گرانول‌های بزرگ‌تر منجر می‌شود. متوسط اندازه‌ی گرانول‌های تهیه‌شده با دستگاه دوم با استفاده از نرم‌افزار ImageJ در حدود ۱۰۰ میکرومتر تخمین زده شد. بنابراین، قطر نازل دستگاه اسپری درایر می‌تواند نقش مهمی در تولید گرانول‌ها و خواص آن‌ها به‌ویژه اندازه‌ی گرانول‌ها داشته باشد.

۳-۳-۲- تأثیر pH دوغاب و قطر نازل اسپری درایر بر خواص جریان‌یابی گرانول

زاویه‌ی ریپوز، به‌عنوان شاخصی از رفتار جریان‌پذیری پودر، به‌شدت به ریخت‌شناسی گرانول‌ها، توزیع اندازه‌ی ذرات، زبری سطح و ماهیت نیروهای بین‌ذره‌ای وابسته است (Sharma et al., 2021). جدول ۴ زاویه‌ی ریپوز گرانول‌ها را نشان می‌دهد. زاویه‌ی ریپوز گرانول‌های تهیه‌شده با دستگاه اول بیشتر از زاویه‌ی ریپوز گرانول‌های تهیه‌شده با دستگاه دوم است. هر سه نوع گرانولی که به‌وسیله‌ی دستگاه اول تهیه شده‌اند ابعاد کوچک‌تری دارند و در نتیجه گرانول‌ها سطح تماس بیشتری دارند که این امر باعث افزایش چسبندگی و کاهش لغزش بین گرانول‌ها می‌شود. این عامل می‌تواند دلیل بیشتر بودن زاویه‌ی ریپوز گرانول‌های دستگاه اول باشد. نتایج نشان داد که کمترین زاویه‌ی ریپوز در $pH=9/5$ حاصل شد، شرایط اسیدی و بازی زاویه‌ی ریپوز را بیشتر (نامطلوب‌تر) کرده است. افزایش زاویه‌ی ریپوز در $pH=4$ را می‌توان به تشکیل آگلومره‌های نامنظم، افزایش زبری سطح و افزایش چسبندگی بین ذرات ناشی از فلوکولاسیون ناهمگن نسبت داد. همچنین، احتمال داده می‌شود که اسیدها بتوانند با سطوح ذرات واکنش بدهند و تغییراتی در ساختار و ترکیب سطح ایجاد کنند که بر خواص گرانول اثر می‌گذارد. در برخی موارد، حتی اسید باعث آزاد شدن یون‌هایی مانند Al^{+3} از سطح ذرات آلومینا می‌شود که می‌تواند خواص شیمیایی و فیزیکی دوغاب و گرانول را تغییر دهد. در این شرایط، اندازه‌ی گرانول‌ها کوچک‌تر است و ناهمگنی ریخت‌شناختی و افزایش اصطکاک بین‌ذره‌ای مانع از حرکت آزادانه‌ی ذرات می‌شود و جریان‌پذیری پودر را کاهش می‌دهد. در $pH=11$ ، علی‌رغم بهبود پایداری کلوئیدی و یکنواخت‌تر شدن ریخت‌شناسی گرانول‌ها، کاهش اندازه‌ی ذرات و افزایش سطح ویژه موجب غالب شدن نیروهای سطحی، به‌ویژه نیروهای واندروالسی، بر وزن ذرات می‌شوند. این موضوع تمایل ذرات به چسبندگی و تشکیل ساختارهای قوی در



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ نوری گرانول‌های تهیه‌شده از دستگاه اول به‌دست‌آمده از دوغاب (الف) AZ-2-OH و (ب) AZ-2-H



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ نوری گرانول‌های تهیه‌شده از دوغاب AZ-2 با استفاده از (الف) دستگاه اول و (ب) دستگاه دوم

می‌یابد. بنابراین، کمینه شدن زاویه‌ی رپوز در این pH را می‌توان ناشی از تعادل بهینه میان اندازه‌ی گرانول، یکنواختی ریخت‌شناختی و شدت نیروهای بین‌ذره‌ای دانست.

بستر پودری را افزایش می‌دهد و در نتیجه زاویه‌ی رپوز افزایش می‌یابد. در مقابل، در $pH=9/5$ ، تشکیل گرانول‌های درشت‌تر و نسبتاً یکنواخت‌تر موجب کاهش سطح ویژه و کاهش سهم نیروهای چسبندگی سطحی می‌شود و در نتیجه اصطکاک داخلی بستر پودری کاهش

جدول ۴. پارامترهای جریان‌یابی دوغاب‌های تهیه‌شده

شناسه‌ی دوغاب	دستگاه مورد استفاده	متوسط اندازه‌ی گرانول (میکرون)	زاویه‌ی رپوز	چگالی ظاهری (g/cm^3)	چگالی ضرب‌های (g/cm^3)	نسبت هاسنر	ضریب کار (%)	کیفیت جریان‌یابی
AZ-2-H	دستگاه اول	۱۳	۴۰	۰/۹۷	۱/۴۷	۱/۵۰	۳۳/۳	بسیار ضعیف
AZ-2	دستگاه اول	۲۵	۳۳	۱/۱۰۸	۱/۳۴	۱/۱۸	۱۶/۷	متوسط
AZ-2-OH	دستگاه اول	۲۳	۴۲	۱/۱۶	۱/۴۲	۱/۲۲	۱۷/۸	متوسط
AZ-2	دستگاه دوم	۱۰۰	۲۷	۱/۰۲	۱/۱۱۳	۱/۱	۹/۹	عالی

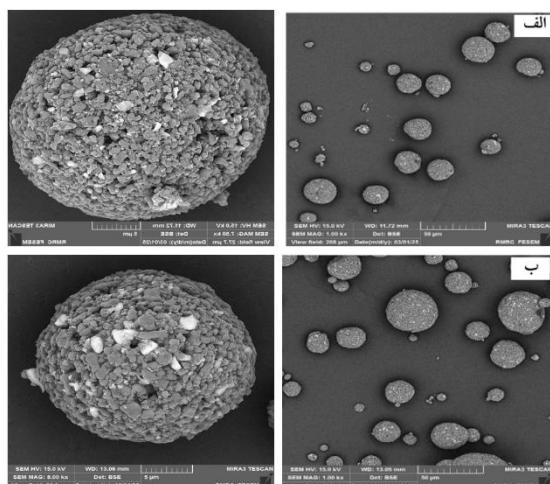
است. هرچه چگالی گرانول بیشتر باشد، گرانول متراکم‌تر و کیفیت آن مطلوب‌تر است. دیده می‌شود که استفاده از محیط اسیدی چگالی گرانول‌ها را کاهش داده و در مقابل محیط قلیایی چگالی گرانول‌ها را افزایش داده است. گرانول‌های تهیه‌شده با دستگاه اول متراکم‌تر بوده‌اند.

۳-۳-۳- ریزساختار گرانول‌ها و توزیع فاز

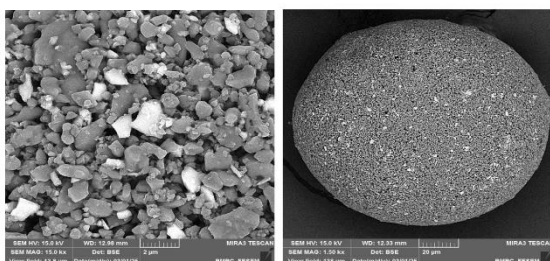
ریزساختار و صافی سطح گرانول به روش‌های گوناگونی ارزیابی می‌شوند که مهم‌ترین آن‌ها استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است. تصویربرداری از سطح گرانول، در بزرگ‌نمایی بالا، ناهمواری‌ها و ویژگی‌های سطحی گرانول را به دقت نشان می‌دهد. تصاویر SEM گرانول‌های به دست آمده در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. یکی از عواملی که بر صافی سطح گرانول سرامیکی تأثیر دارد ویسکوزیته‌ی دوغاب است. از آنجاکه دوغاب AZ-2-OH گرانروی بالاتری از دیگر دوغاب‌ها دارد، گرانول‌های حاصل از آن سطح صاف‌تری دارند؛ زیرا ویسکوزیته‌ی بالا مانع از حرکت بیش از حد ذرات درون دوغاب می‌شود و باعث می‌شود سطح گرانول‌ها یکنواخت‌تر شود. سطح گرانول AZ-2-H به دلیل پایین بودن ویسکوزیته‌ی دوغاب مربوطه‌ی آن ناهموارتر است؛

سیالیت گرانول دوفازی تحت تأثیر عوامل متعددی مانند اندازه و توزیع اندازه‌ی گرانول‌ها، محدوده‌ی اندازه‌ی گرانول‌ها، شکل گرانول‌ها، چگالی و تخلخل گرانول‌ها است. گرانول‌های ریزتر باعث افزایش سطح تماس و اصطکاک بین گرانول‌ها می‌شوند و سیالیت را کاهش می‌دهند، اما توزیع مناسب اندازه‌ی گرانول‌ها به بهبود سیالیت کمک می‌کند. از سویی، گرانول‌های کروی و منظم شکل معمولاً سیالیت بهتری از ذرات ناهموار و با شکل نامنظم دارند. همچنین، دیده می‌شود که نسبت هاسنر گرانول‌های تهیه‌شده با دستگاه اول بیشتر از گرانول‌های تهیه‌شده با دستگاه دوم است. هرچه نسبت هاسنر به عدد ۱ نزدیک‌تر و ضریب کار کمتر باشد، کیفیت گرانول در رده‌ی جریان‌یابی عالی‌تری قرار می‌گیرد. هرچه نسبت هاسنر یا قابلیت فشرده‌گی کمتر باشد، ویژگی سیالیت گرانول بیشتر است. هرچه مقدار فشرده شدن پودر نیز کمتر باشد، قابلیت جریان‌یابی پودر بیشتر است (Sharma et al., 2021). نسبت هاسنر روشی ساده، سریع و متعارف برای پیش‌بینی سیالیت پودر است. چگالی بالک، شکل و اندازه، مساحت سطح، مقدار رطوبت و چسبندگی مواد بر نسبت هاسنر تأثیرگذار هستند.

مقدار چگالی گرانول‌ها نیز در جدول ۴ آورده شده



شکل ۷. تصاویر SEM گرانول‌های تهیه‌شده از دستگاه اول به‌دست‌آمده از دوغاب‌های (الف) AZ-2-H و (ب) AZ-2-OH



شکل ۸. تصاویر SEM از دوغاب AZ-2 با استفاده از دستگاه دوم

ضخامت جداری گرانول‌ها با استفاده از مانت کردن گرانول‌ها و سپس پولیش کردن آن‌ها با کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی برآورد شد. ضخامت جداری گرانول‌ها متغیر و در حدود ۵-۱۵ میکرومتر برآورد شد. تصویر ریزساختار گرانول تهیه‌شده در محیط اسیدی (AZ-2-H) در شکل ۹ دیده می‌شود. با وجود ریز بودن گرانول‌ها، مرز میان گرانول‌ها در تصویر دیده می‌شود. جداری گرانول‌ها بسیار نازک و کمتر از ۳ میکرومتر تخمین زده شد. یکی دیگر از دلایلی که ممکن است این گرانول در تصویر مشخص باشد سخت بودن گرانول است؛ در صورتی‌که گرانول‌ها سخت تهیه شوند، به‌راحتی هنگام پولیش کنده نمی‌شوند و فضای میان خود را به‌راحتی پر نمی‌کنند. این در حالی است که در تصویر گرانول‌های تهیه‌شده در محیط قلیا هیچ مرزی مشاهده نشد؛ احتمالاً دلیل این است که گرانول‌ها نرم و

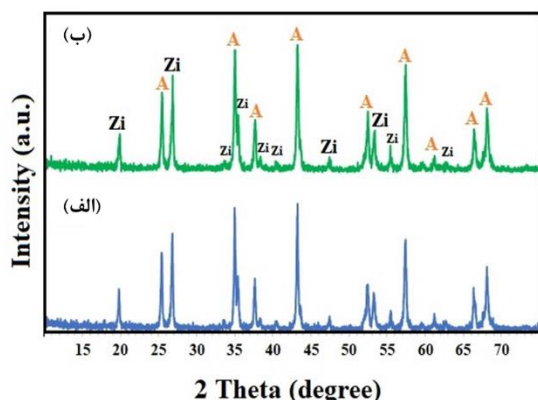
چون ذرات به‌راحتی درون دوغاب حرکت و تجمعات نامنظم ایجاد می‌کنند که به شکل پستی‌وبلندی در سطح گرانول نمایان می‌شود. در صورتی‌که گرانول‌ها کروی‌تر باشند و سطح آن‌ها صاف‌تر باشد، فرایند پرس و کیفیت قطعه نهایی بهبود می‌یابد.

بالا بودن ویسکوزیته دوغاب AZ-2-OH معمولاً موجب افزایش درصد گرانول‌های کروی‌شکل و کاهش گرانول‌های غیرکروی و دوناتی‌شکل می‌شود. گرانول‌های کروی شکل بهتر و توزیع اندازه‌ی ذرات مناسب‌تری دارند که خواص پرس‌پذیری را تسهیل و تراکم بالاتری را فراهم می‌کنند. گرانول‌های کروی با ویسکوزیته مناسب سیلان‌پذیری بهتری در قالب پرس دارند و قالب پرس بهتر و یکنواخت‌تر نیز پر می‌کنند. بنابراین، ویسکوزیته بهینه موجب افزایش چگالی کامپوزیت پرس‌شده می‌شود، چون گرانول‌های مناسب به‌خوبی در هم فشرده می‌شوند و در نتیجه فضای خالی کاهش می‌یابد. از منظر ریزساختاری، قطرات بزرگ‌تر حجم داخلی بیشتری دارند که این موضوع بر سازوکار انتقال جرم در حین خشک شدن اثر می‌گذارد. در این حالت، گرادیان رطوبت درون قطره افزایش می‌یابد و سرعت پوسته‌سازی^۱ با سرعت پوسته‌سازی در قطرات کوچک متفاوت است. این شرایط معمولاً به تشکیل گرانول‌های متراکم‌تر و در بسیاری از موارد کروی‌تر منجر می‌شود؛ زیرا زمان کافی برای بازآرایی ذرات درون قطره قبل از خشک شدن کامل فراهم می‌شود.

1. Shell formation

قابل تخریب هستند (شکل ۱۰).

در طی فرایند، به دلیل ته‌نشینی یا خشک کردن پاششی، کاهش غلظت زیرکن رخ نداده است.



شکل ۱۱. الگوی پراش پرتو ایکس الف) مخلوط آلومینا و زیرکن قبل از گرانول‌سازی و ب) گرانول AZ-2

۴- نتیجه‌گیری

گرانول‌های دوفازی آلومینا-زیرکن، که در کاربردهای گوناگون از آن‌ها استفاده می‌شود، از طریق فرایند خشک کردن پاششی طراحی و تولید شدند. نتایج نشان داد با انتخاب مناسب pH دوغاب و قطر نازل اسپری درایر می‌توان به گرانول با خواص جریان‌یابی عالی و مناسب برای پرس کردن دست یافت.

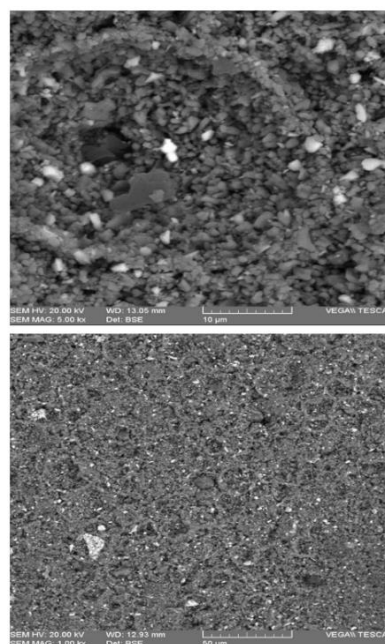
بررسی اثر مقادیر مختلف pH نشان داد که دوغاب اسیدی دوغابی با کمترین ویسکوزیته است که به تولید گرانول‌های کوچک‌تر منجر شد.

دوغابی که در محیط بازی تهیه می‌شود دوغابی دفلوکوله با پایداری قابل قبول است که به تشکیل گرانول‌های کوچک، ولی با ابعادی بزرگ‌تر از دوغاب محیط اسیدی منجر می‌شود.

استفاده از اسپری درایر با قطر نازل ۱/۵ میلی‌متر به تولید گرانول‌های بزرگ‌تر، نسبت هاسنر پایین‌تر و جریان‌پذیری عالی منجر شد. گرانول‌های به‌دست‌آمده برای پرس مناسب هستند.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه یزد تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی گرانول AZ-2-H تهیه‌شده با دستگاه اول



شکل ۱۰. تصویر میکروسکوپ الکترونی گرانول AZ-2-OH تهیه‌شده با دستگاه اول

۳-۳-۴- ترکیب فازی گرانول‌ها

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) گرانول تهیه‌شده AZ-2 و پودرهای مخلوط آلومینا-زیرکن در شکل ۱۱ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. فازهای اصلی گرانول AZ-2 شامل آلومینا و زیرکن هستند که مشابه مخلوط پودر آلومینا و زیرکن قبل از گرانول‌سازی هستند. شماره‌ی کارت‌های استاندارد آلومینا و زیرکن به ترتیب ۰۷۵۰-۰۱ و ۰۷۸۲-۰۱ است. علاوه بر فازهای اصلی، فاز دیگری مشاهده نشد. مقدار فازهای آلومینا و زیرکن در گرانول تقریباً برابر با مخلوط اولیه‌ی پودر برآورد شد که نشان می‌دهد تمام ذرات زیرکن در گرانول حضور دارند و

منابع

- Transactions of the Indian Institute of Metals*, 65, 485-490.
<https://doi.org/10.1007/s12666-012-0158-1>
- Sharifi, L., & Kalantar, M. (2026). Fabrication and characterization of biphasic Al₂O₃-ZrSiO₄ granules and related composites: Effect of dispersant content. *Ceramics International*.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.01.015>
 - Sharma, S., Sharma, T., Deep, M., & Sharma, A. (2021). Techniques to Determine Powder Flow Properties. *International Journal of Contemporary Technology and Research*, 3(2), 199-204.
<https://doi.org/10.46860/cgcijctr.2021.06.31.199>
 - Tsubaki, J., Yamakawa, H., Mori, T., & Mori, H. (2002). Optimization of granules and slurries for press forming. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 110(1286), 894-898. <https://doi.org/10.2109/jcersj.110.894>
 - Yıldız, Ö., & Soydan, A. M. (2019). Synthesis of zirconia toughened alumina nanopowders as soft spherical granules by combining co-precipitation with spray drying. *Ceramics International*, 45(14), 17521-17528.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.314>
 - Yu, X., He, C., Liu, M., Liu, X., Guo, Z., Yang, M., ..., & Min, X. (2025). Influence of γ -Al₂O₃ and Al(OH)₃ on the mechanical properties of corundum-zirconia-mullite composite materials prepared using zircon. *Ceramics International*, 51(17), 23671-23679.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.03.054>
 - Chen, J., Yang, H., Xu, C. M., Cheng, J. G., & Lu, Y. W. (2021). Preparation of ZrO₂ microspheres by spray granulation. *Powder Technology*, 385, 234-241.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.02.067>
 - Durmus, C., & Ozgen, O. S. (2015). Experimental synthesis of granulated zirconia powders by spray dryer. *Materials letters*, 145, 243-246.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.121>
 - Ewsuk, K. (2001). Powder granulation and compaction. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 7788-7800. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12103-4>
 - Garrido, L. B., & Califano, A. N. (2007). Effect of an excess of polyelectrolyte on viscoelastic properties of suspensions of alumina and zircon mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3), 24-30.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.01.036>
 - Höhne, P., Mieller, B., & Rabe, T. (2020). Advancing spray granulation by ultrasound atomization. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 17(5), 2212-2219.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13534>
 - Khor, K., & Li, Y. (2001). Crystallization behaviors in the plasma-spheroidized alumina/zircon mixtures. *Materials letters*, 48(2), 57-63. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00280-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00280-9)
 - Majidian, H., Nikzad, L., Farvizi, M., Razavi, M., & Behzadi, B. (2025). Reactive spark plasma sintering of alumina-mullite-zirconia composites. *Ceramics International*.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.06.101>
 - Mazzei, A., Rodrigues, J., & Pandolfelli, V. (2000). Alumina-mullite-zirconia composites obtained by reaction sintering Part II. R-Curve behavior. *Journal of Materials Science*, 35, 2815-2824.
<https://doi.org/10.1023/A:1004743001686>
 - Naglieri, V., Gutknecht, D., Garnier, V., Palmero, P., Chevalier, J., & Montanaro, L. (2013). Optimized slurries for spray drying: Different approaches to obtain homogeneous and deformable alumina-zirconia granules. *Materials*, 6(11), 5382-5397.
<https://doi.org/10.3390/ma6115382>
 - Nasrollahnejad, R., Majidian, H., Abadzadeh, T. and Nikzad, L. (2016). Type and amount of the final phases of alumina-zircon. 5(1), 25-32. (In Persion)
<https://doi.org/10.30501/jamt.2637.70321>
 - Nouri, S., Hoseinian, F. S., Rezai, B., & Saberyan, K. (2019). New pretreatment method for high-tension electrical separation of zircon from quartz. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(8), 1737-1743.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)65081-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65081-8)
 - Pan, Z., Wang, Y., & Sun, X. (2011). Fabrication and characterization of spray dried Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ powders treated by calcining and plasma. *Powder technology*, 212(2), 316-326.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.06.004>
 - Sathish, S., Geetha, M., Udayakumar, A., Senthil Kumar, S., & Asokamani, R. (2012). Granulation of nano alumina powder for improved flowability by spray drying.