

بررسی چگونگی تشکیل نانوکلوخه متخلخل تیتانیوم اکسید شناور در بستر سیال مخروطی و ارزیابی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آن

مریم محمدی، علیرضا بهرامیان*، پانید محجوب

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی همدان، همدان، ایران

چکیده: در این پژوهش به بررسی رفتار هیدرودینامیکی بستر سیال مخروطی دارای نانوذره‌های تیتانیوم اکسید Aeroxide P25 (TiO₂) آب‌دوست موقع شناورسازی و مطالعه نظری مکانیک تماس نانوذره‌ها و چگونگی تشکیل کلوخه‌های متخلخل پرداخته شد. نانوذره‌های تیتانیوم اکسید با قطر اولیه ۲۱ nm در یک بستر آزمایشگاهی توسط دو جریان گاز نیتروژن و هوا در سرعت‌های ظاهری گوناگون شناور شدند. اندازه کلوخه‌ها در زمان شناوری توسط تصویربرداری برخط لیزری و پس از شناوری به کمک میکروسکوپ پراش الکترونی (SEM) در بازه ۲۰۰-۴۰ μm تعیین شد. تصویرهای لیزر نشان داد میانگین قطر کلوخه‌های شناور شده با گاز نیتروژن و هوا به ترتیب برابر ۱۱۲ و ۱۳۱ μm بود، در حالی که متوسط اندازه کلوخه‌های پیچیده در پایان شناوری بستر با گاز نیتروژن و هوا توسط SEM به ترتیب ۷۵ و ۹۵ μm تعیین شد. آنالیز دینامیکی بستر نشان داد اندازه کلوخه‌های پایانی به شدت تابع زمان شناورسازی آن‌ها است. به دلیل وجود نیروهای جاذبه قوی بین نانوذره‌ها، اندازه کلوخه‌های اولیه تشکیل شده در بازه تقریبی ۲۲۰-۱۸۰ μm قرار گرفت که با ادامه روند سیالیت، ذره‌های شکسته شده و کلوخه‌هایی در بازه ۱۴۵-۱۰۰ μm تشکیل می‌شوند. همچنین تأثیر سایر پارامترهای عملیاتی مانند سرعت جریان گاز و میزان پرشدگی اولیه بستر در چگونگی تشکیل کلوخه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نیروی کشسانی کلوخه‌های به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و منحنی تنش-کرنش اندازه‌گیری شد. مدول یانگ با برآزش منحنی نیرو-جاب‌جایی، ۱۴۴ kPa محاسبه شد که نتیجه‌های به دست آمده با نتیجه مدل هرترز (۱۴۱ kPa) همخوانی داشت. نتیجه‌های آزمون تعیین کرویت ذره‌ها نشان داد افزایش سرعت جریان گاز و استفاده از هوا به عنوان سیال شناورسازی می‌توانند به طور جزئی موجب افزایش میانگین کرویت کلوخه‌ها شوند (۰/۸۶-۰/۸۲). طبق آزمایش‌ها زمان شناورسازی تأثیر زیادی بر کاهش میزان کرویت ذره‌ها داشت (۰/۷۷-۰/۵۸) که متأثر از پدیده شکست کلوخه‌های درشت در زمان شناوری و تشکیل کلوخه‌هایی با لبه‌های تیز بود. اندازه‌گیری مدول یانگ نشان داد که کلوخه‌های تشکیل شده اولیه بسیار شکننده بوده و دارای تخلخل سطحی بالای ۸۰٪ هستند، در حالی که تخلخل کلوخه‌های پایانی کم‌تر از ۵۰٪ بوده و بیش‌تر دارای سطحی به نسبت صاف هستند. این نتیجه‌ها با داده‌های به دست آمده از مرجع‌ها برای ذره‌های آب‌دوست تیتانیا همخوانی خوبی دارد.

واژگان کلیدی: تیتانیوم اکسید، چگونگی تشکیل کلوخه، نانوذره‌های متخلخل، نیروی کشسانی، شناوری، بستر سیال مخروطی.

KEYWORDS: Titanium oxide, Agglomerates, Porous nanoparticles, Elastic force, Floating, Conical fluidized bed.

مقدمه

ویژگی مکانیکی نانوپودرها برای بهینه‌سازی فرآوری آن‌ها در صنایعی همچون داروسازی، شیمیایی، بتن و سرامیک از اهمیت به‌سزایی برخوردار است [۳-۱]. فرایندهایی مانند خشک کردن و جداسازی به روش شناورسازی ذره‌ها در یک بستر سیال صورت می‌گیرند [۴،۵]. به دلیل وجود نیروهای جاذبه قوی بین ذره‌ای در نانوذره‌های معدنی، به‌طورعموم این ذره‌ها طی فرایند شناورسازی به صورت کلوخه در می‌آیند [۸-۶]. بستر سیال مخروطی ترکیبی از ویژگی‌های مناسب بسترهای سیال و فواره‌ای را دارا می‌باشد. این بستر برای اختلاط ذره‌های جامد با اندازه کم‌تر از ۱۰۰ میکرون و بزرگ‌تر از یک میلی‌متر با توزیع گسترده‌ای از ذره‌ها که به آسانی شناور نمی‌شوند، مناسب است [۱۰،۹]. دانش هیدرودینامیک جریان گاز و ذره‌ها در بستر سیال مخروطی برای طراحی آن‌ها در هر دو مقیاس آزمایشگاهی و صنعتی ضروری است. در طول فرایند تولید، نانوذره‌ها ساختارهای زنجیره‌ای کوچکی تشکیل می‌دهند که اندازه‌ی آن‌ها به ۱۰۰ nm می‌رسد. سپس این توده‌های کوچک به کمک برهم‌کنش‌های فیزیکی تجمع پیدا می‌کنند و کلوخه‌های ساده‌ای با اندازه‌های ۱۰ μm می‌سازند، که به‌طورعمده در طی ذخیره‌سازی پودر تشکیل می‌شوند. سرانجام کلوخه‌های ساده به کلوخه‌های پیچیده‌ای تبدیل می‌شوند که اندازه‌ی آن‌ها می‌تواند به ۵۰۰ μm نیز برسد. به عنوان یک فرایند چند مرحله‌ای، ساختارهای به دست آمده با ویژگی‌های خاصی که با اندازه خود همانندی نشان داده می‌شوند شناسایی می‌شوند [۱۱،۱۲]. در یک ساختار با اندازه خود همانندی مشخص که توسط ذره‌هایی با اندازه ثابت d_p تشکیل شده، تعداد ذره‌ها N_p (چگالی کلوخه ρ_{agg}) به صورت توانی تابعی از نسبت قطر کلوخه‌های به دست آمده به قطر نانوذره‌های اولیه است [۴].

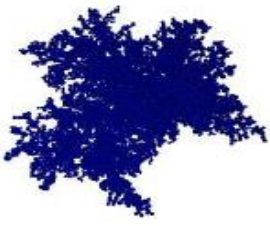

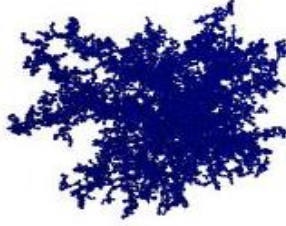
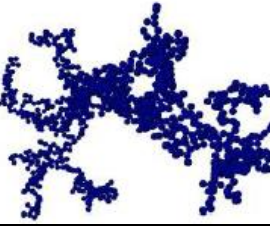
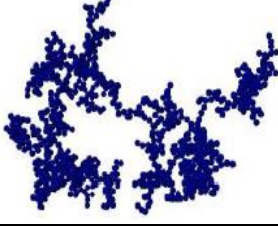

$$N_p = k_n \left(\frac{d_a}{d_p} \right)^{D_f} \quad (1)$$

در این معادله d_{agg} قطر کلوخه، k_n به عنوان ضریب ورودی و D_f اندازه خود همانندی جرمی می‌باشد که از این پس به عنوان

اندازه خود همانندی معرفی می‌شود [۱۳، ۱۴]. داشتن اندازه خود همانندی نانوذره‌های معدنی می‌تواند اطلاعات مناسبی برای توصیف ساختار کلوخه‌های به دست آمده در مدل‌سازی فرایندهای نفوذ در درون روزنه‌های آن‌ها در اختیار پژوهشگران قرار دهد. همچنین اطلاعات مربوط به مکانیسم رشد و شکست کلوخه‌ها را می‌توان با داشتن اندازه خود همانندی تعیین نمود [۱۵]. شکل ۱ مدل‌های رشد کلوخه‌ها در یک فضای سه بعدی و اندازه خود همانندی مرتبط با آن را نشان می‌دهد. در این شکل مکانیسم تجمع خوشه-خوشه^(۱) (DLA) توده‌هایی با اندازه خود همانندی ۱/۸ نشان داده شده است در حالی که خودهماندی $D_f=2/50$ نشان‌دهنده سازوکار انباشتگی ذره-خوشه می‌باشد. اندازه خودهماندی ۳/۰۰ در خوشه‌های تشکیل شده توسط انباشتگی بالستیک ذره-خوشه نشان داده می‌شود.

نانوذره‌ها در زمان شناوری، به دلیل نیروهای چسبندگی و شرایط دینامیکی درون بستر به شکل کلوخه در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. نیروهای مؤثر بر کلوخگی ذره‌ها به دو دسته‌ی چسبندگی (نیروهای تشکیل دهنده توده ذره‌ها) و جداسازی (نیروهای شکست توده‌ها) تقسیم می‌شوند. نیروهای واندروالسی، موینگی، حلالیت و الکترواستاتیک در گروه چسبندگی قرار دارند [۱۸]، در حالی که نیروهای گرانش، شناوری، انبساط بستر و برخورد بین ذره‌ها به عنوان نیروهای جداسازی طبقه بندی می‌شوند. نیروی موینگی به عنوان یک پل مایع بین دو کلوخه کروی بسیار متخلخل عمل می‌کند. هرچند نیروی الکترواستاتیکی در حضور رطوبت ذره‌ها کاهش می‌یابد، ولی می‌تواند در محیط‌های بسیار خشک هم رخ دهد. مطالعه‌های پیشین نشان داده‌اند که مولکول‌های آب که با جذب فیزیکی بین نانوذره‌ها قرار گرفته‌اند، دارای برهم‌کنش جذبی هستند که از ترکیب نیروهای موینگی و حلالیت تشکیل شده است. حضور نیروی موینگی می‌تواند از سهم نیروی واندروالسی بکاهد [۲۰، ۱۹]. به منظور برآورد نیروهایی که بر کلوخگی ذره‌ها تأثیر می‌گذارند و ثبات شکل کلوخه‌ها در شرایط عملیاتی، مدول یانگ ذره‌ها تعیین می‌شود.

(۱) Difusion limited agglomeration

	واکنش محدود	بالستیک	نفوذ محدود
ذره خوشه			
	$D_f=3/00$	$D_f=3/00$	$D_f=2/50$
خوشه خوشه			
	$D_f=2/09$	$D_f=1/95$	$D_f=1/80$

شکل ۱ - مدل‌های رشد کلوخه‌ها در یک فضای سه بعدی و اندازه خود همانندی مرتبط با آن [۲۴]

و ۱۷۴ kPa گزارش نمود. با توجه به ماهیت شکننده کلوخه‌ها، روش‌های مورد استفاده برای آنالیز نمونه‌ها می‌تواند به سادگی یکپارچگی ساختاری و اندازه آن‌ها را به خطر بیندازد. بنابراین برای تعیین ساختار و اندازه کلوخه‌های پایانی، لازم است تا همه فناوری‌هایی که برای این منظور استفاده می‌شوند به دقت مورد ارزیابی قرار گیرند.

به دلیل محدودیت‌های آزمایشگاهی و ساختار پیچیده کلوخه‌ها تعیین کشسانی آن‌ها به طور کامل یک خاصیت چالش برانگیز به حساب می‌آید. روش دندان‌گذاری به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی می‌تواند به‌طور چشمگیری بر روی ساختار کلوخه تأثیر گذاشته و مانع از دستیابی به نتیجه دلخواه شود [۲۱]. در سال ۱۹۸۷ میلادی، کندال و همکاران [۲۵] ضریب کشسانی توده‌های نانوذره‌های سرامیکی را اندازه‌گیری کردند و مدلی برای تخمین مدول یانگ براساس حجم پرشدگی بستر، انرژی بین سطحی ذره‌ها و اندازه کلوخه‌ها ارائه دادند. با این حال، آزمایش‌ها به ساختارهایی با تخلخل کمتر از ۷۰٪ محدود شد. در ادامه در سال ۱۹۹۲ میلادی کندال [۲۶] پژوهش‌های خود را در راستای تعیین ضریب کشسانی کلوخه‌های کروی به دست آمده از یک خشک کن پاششی متشکل از ذره‌های زیرکونیوم با اندازه ۲۱۰ nm متمرکز کرد. او مرحله‌های شکست کلوخه را مدل‌سازی و استفاده از نانوذره برای مطالعه تغییر شکل کلوخه را توصیف نمود، هرچند با محدودیت تعیین تخلخل ذره‌ها روبه‌رو شد. بیکا و همکاران [۲]

تخلخل بالای ۹۰٪ کلوخه‌های پیچیده و اندازه به نسبت بزرگ‌تر ساختارهای به دست آمده ($\approx 100 \mu\text{m}$)، آن‌ها را بسیار شکننده می‌کند [۲۱]. موازنه بین نیروهای چسبندگی و جداسازی بین نانوذره‌ها برای پیش‌بینی متوسط اندازه کلوخه‌های به دست آمده به کار می‌رود [۱۰، ۱۶، ۱۷، ۲۲]. به‌طور معمول متوسط اندازه کلوخه‌ها چنان فرض می‌شود که در آن نیروهای چسبندگی و جداسازی با یکدیگر در تعادل باشند. هرچند، روشی برای پیش‌بینی توزیع اندازه و میانگین قطر کلوخه‌ها وجود ندارد. ولی به خوبی مشخص شده است که پودرهای چسبنده، کلوخه‌هایی با توزیع اندازه بسیار گسترده که به‌طور معمول دارای توزیع اندازه نرمال هستند را تشکیل می‌دهند [۲۱-۲۳]. مدل‌های نظری گوناگونی برای پیش‌بینی میانگین اندازه کلوخه‌های شناور شده وجود دارد. با این حال به‌طور عمده این مدل‌ها در تخمین اندازه متوسط کلوخه‌ها نسبت به مقدار واقعی دارای خطا می‌باشند. در یک سامانه خشک، نیروهای اصلی که بر روی شناوری کلوخه‌ها عمل می‌کنند، شامل نیروهای واندروالسی و برخورد هستند. از این رو یک تعادل نیرویی ساده ولی متشکل از نیروهای مؤثر می‌تواند تقریب مناسبی برای توزیع اندازه کلوخه‌ها در درون بستر سیال باشد. فابره [۲۴] نشان داد کسر تخلخل کلوخه‌های به دست آمده از شناوری نانوذره‌های آب‌دوست تیتانیوم اکسید بالا بوده و بر اساس آن ضریب کشسانی ذره‌ها را ۲۹۳ GPa تعیین نمود. فابره [۲۴] مدول یانگ ذره‌های تیتانیوم اکسید را بر اساس مدل‌های هرتز و کندال مورد بررسی قرار داده و مقدار آن را به ترتیب برابر ۱۴۲ kPa

بخش تجربی

ماده مصرفی و آزمایش‌های شناوری

در این پژوهش از نانوپودر تیتانیوم اکسید (Aeroxide P25 (TiO₂)) با چگالی ۴۰۰۰ kg/m³ و قطر ۲۱ nm خریداری شده از شرکت Evonik آلمان استفاده شد. آزمایش‌ها در یک بستر سیال مخروطی آزمایشگاهی از جنس شیشه پلاستیکی انجام شد. این بستر از نظر هندسی شبیه به مقیاس صنعتی است که در صنایع پتروشیمی و دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از یک توزیع کننده گاز شامل یک صفحه متخلخل فولاد ضدزنگ با ضخامت ۳ mm با اندازه منفذ ۱۰ μm استفاده شد. به منظور جداسازی ذره‌های کوچک‌تر از یک میکرومتر، گاز خروجی توسط یک صافی غشای نایلونی با اندازه روزنه ۰/۴۵ μm صاف شد. ارتفاع اولیه بستر ۰/۴ m برای همه آزمایش‌ها تعیین شد. شناورسازی نانوذره‌های خشک تیتانیوم اکسید در دمای ۲۵ °C توسط نیتروژن باخلوص بالا و هوا به عنوان گاز شناورسازی، مورد بررسی قرار گرفت. در هر مرحله افت فشار بستر در سرعت‌های ظاهری گاز، از صفر تا ۱/۴ m/s اندازه‌گیری شد. همه آزمایش‌ها با افزایش جریان گاز از حالت بستر ثابت به طور کامل به حالت شناور انجام شدند. سرعت جریان گاز توسط یک روماتر اندازه‌گیری شد. شکل ۲ نمایی از شمای بستر در زمان آزمایش‌های شناورسازی نانوذره‌ها (الف) و اندازه هندسی بستر (ب) را نشان می‌دهد.

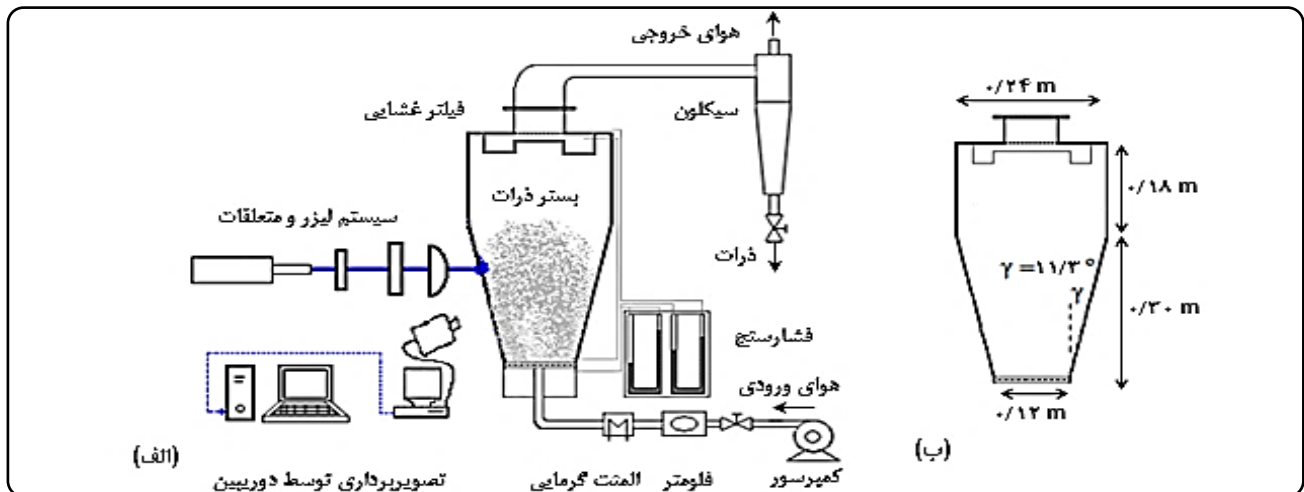
تعیین شکل و اندازه ذره‌ها

اندازه و شکل نانوذره‌های تیتانیوم اکسید پیش از شناوری و نانوکلوخه‌های به دست آمده (پس از شناورسازی) توسط میکروسکوپ پراش الکترونی اسکن (SEM, Cam Scan MV2300) در ولتاژ ۱۰ kV مورد بررسی قرار گرفت. ساختار نانوذره‌ها و کلوخه‌های به دست آمده به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Zeiss EM900) با استفاده از ولتاژ شتاب دهنده ۲۰۰ kV ارزیابی شد. برای تعیین اندازه ذره‌های اولیه و کلوخه‌های شناور شده مقدار کمی از نانوذره‌های تیتانیوم اکسید و نانوکلوخه‌های به دست آمده از بستر به طور مستقیم، در اتانول پراکنده شد و سپس قطره‌های مخلوط بر روی سطح شیشه‌ای به طور کامل تمیز لایه نشانی شد. اندازه‌گیری‌های قطر ذره‌ها پس از خشک شدن لایه خیس روی سطح لام برای تصویربرداری میکروسکوپ پراش الکترونی صورت گرفت. آزمایش‌های غربالگری بر اساس خالی کردن بستر شناور شده در سینی‌های غربالگری با تعدادی از غربال‌های استاندارد و جداسازی

با بررسی روی ویژگی‌های مکانیکی کلوخه‌های خیس و خشک و برجسته کردن ضعف ریخت شناسی آن‌ها، مدل نظری واقع‌گرایانه‌ای برای به دست آوردن ویژگی‌های مکانیکی کلوخه‌ها ارائه کردند. با این وجود، همه داده‌های جمع‌آوری شده از مقاله‌ها و بررسی شده توسط بیکا و همکاران برای کلوخه‌هایی با تخلخل کمتر از ۷۵٪ مناسب است.

ضریب کشسانی مواد متخلخل می‌تواند توسط مدل‌های نظری گوناگونی پیش‌بینی شود [۲۷]. این مدل‌ها مقدار کسر حجمی کلوخه و مدول ینگ ذره‌های اولیه را مد نظر قرار می‌دهند. با این حال، مدل‌های هاسلمن، وانگ، مارتین هاینس و فانی نیوگ، دارای پارامترهایی تنظیم‌کننده‌ای بوده که مبتنی بر اطلاعات تجربی کشسانی ذره‌ها می‌باشند [۲۸-۳۱]. کندال و همکاران [۲۵] مدل ساده‌ای ارائه کردند که در آن از کسر حجمی کلوخه‌های جامد و قطر آن‌ها برای تخمین ضریب کشسانی کلوخه متخلخل استفاده می‌شود. با این حال، هیچ کدام از این مدل‌ها برای ساختارهای با تخلخل بیش از ۹۰٪ نانوکلوخه‌ها، دارای اعتبار آزمایش شده نیستند. میکروسکوپ نیروی اتمی با ایجاد یک برهم‌کنش بین حسگر و نمونه عمل، برای اندازه‌گیری مدول ینگ از فیلم‌های نانوذره‌های با تخلخل بالا استفاده شده است. با این حال ثابت شده که نتیجه‌های کشسانی کلوخه‌های به دست آمده در زمان شناوری در بستر و همچنین آزمایش با میکروسکوپ نیروی اتمی، به دلیل تخلخل پایین‌تر کلوخه‌های پیچیده نانوذره‌ها در عملیات فشرده‌سازی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی نسبت به حالت شناوری آن‌ها متفاوت است [۲۱].

در این پژوهش داده‌های آزمایشگاهی همراه با یک مدل نظری برای شناورسازی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید در یک بستر سیال مخروطی در مقیاس استاندارد ارائه شده است. ساز و کار تشکیل ساختارهای کلوخه‌ها به صورت آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته و اندازه آن‌ها به صورت دینامیکی با استفاده از تصویربرداری لیزر و با استفاده از تصویربرداری میکروسکوپ عبور الکترونی به صورت ایستا مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. شکل ساختارهای کلوخه‌ها با تصویربرداری میکروسکوپ پراش الکترونی نشان داده شده است. میزان کشسانی کلوخه‌های به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و آزمایش‌های تنش-کرنش اندازه‌گیری شد. موردهایی همچون تعیین سرعت رسوب، کم‌ترین سرعت شناوری سرعت جریان گاز، میزان پرشدگی بستر در تشکیل و شکست کلوخه‌ها و تخلخل نمونه مورد بررسی قرار می‌گیرد. سرانجام نتیجه‌های پیش‌بینی مدل با داده‌های تجربی مقایسه شده است.



شکل ۲ - (الف) نمای از شمای بستر در زمان آزمایش‌های شناورسازی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید، (ب) اندازه‌های هندسی بستر

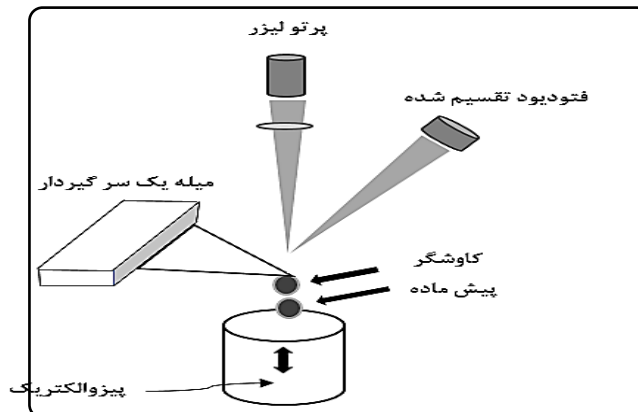
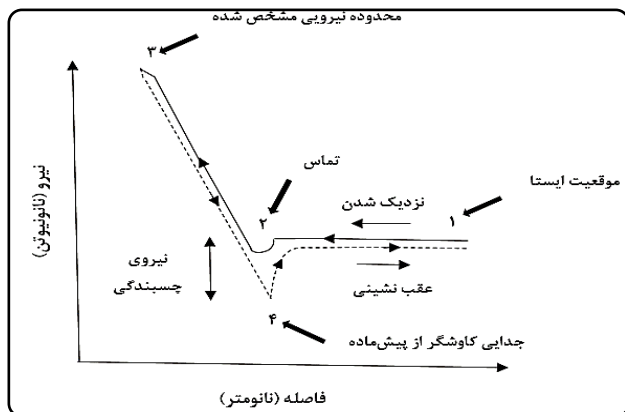
تعیین کشسانی

با استفاده از یک میکروسکوپ نیروی اتمی مدل (Nanowizard 3, JPK) نیروهای چسبندگی بین نانوذره‌ها و همچنین اندازه‌گیری‌های تنش-کرنش به طور مستقیم با اندازه‌گیری نیرو سنجیده شد. برای تعیین کشسانی ذره‌ها، مقدار کمی نانوپودر بر روی یک لام میکروسکوپ شیشه‌ای به اندازه یک سانتی‌متر مربع قرار گرفته و با استفاده از یک قطعه شیشه‌ای ضخیم تخت فشار داده شد، تا زمانی که یک لایه همگن از پودر به صورت یکنواخت با چشم غیرمسلح دیده شود. سپس، نمونه به آرامی تکان داده می‌شود تا پودر را بدون دمیدن یا لمس کردن از سطح حذف کند و از تغییرهای ساختاری آن جلوگیری شود. این مرحله‌های پخش و تکان دادن چند بار تکرار شد تا از وجود یک لایه پودر به اندازه کافی ضخیم برای اندازه‌گیری میکروسکوپ نیروی اتمی اطمینان شود. منحنی نیرو (الف) و نمای شمایی میکروسکوپ نیروی اتمی (ب) در شکل ۳ نشان داده شده است. کلوخه با قطر ویژه با استفاده از چسب اپوکسی برای اتصال بین کاوشگر به میله یک‌سر گیردار متصل می‌شود. سپس نقطه‌های مناسب برای به دست آوردن منحنی جابه‌جایی نیرو با استفاده از تصویر سطح نمونه تعیین می‌شوند. نخست منحنی نیرو-جابه‌جایی، کاوشگر و پیش ماده از هم جدا بودند به همین دلیل پیش ماده به وسیله پیزوالکتریک به نوک کاوشگر نزدیک می‌شدند، تا زمانی که تماس بین آن‌ها رخ دهد (نقطه ۲). سپس پیش ماده برای رسیدن به انحراف مشخص تحت فشار قرار گرفت (نقطه ۳). در ادامه، پیش ماده به آرامی برداشته شد، بنابراین میله یک‌سر گیردار به دلیل نیروهای چسبندگی بین ذره‌ها خم می‌شد. عقب نشینی پیش ماده تا زمانی که

ذره‌ها بر اساس اندازه‌شان صورت گرفت. ذره‌ها پیش و پس از شناورسازی غربالگری شده و از الک با مش استاندارد ۳۰ عبور داده شدند تا کلوخه‌های درشت‌تر از $550 \mu\text{m}$ که در موردهایی اندازه آن‌ها به میلی‌متر نیز می‌رسد از آن جدا شود.

تجهیزهای تصویربرداری

برای مطالعه رفتار کلوخگی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید در بستر مخروطی، از لیزر مدل نئودیموم ایتروم آلومینیوم (Nd:YAG) با انرژی 20 mJ/pulse استفاده شد. از آنجا که انرژی‌های پالس بالا برای تصویربرداری منظم موردنیاز است، پرتو لیزر با طول موج 1064 nm و میزان تکرار 10 Hz از پشت بستر وارد می‌شود. تصویرهای سایه‌ای از کلوخه‌ها در رابط بین بستر و صفحه آزاد با دوربین CCD مدل (Ophir-Spiricon. BA 150) گرفته شد. سامانه لیزر با یک دوربین CCD با شارژ همراه با بزرگنمایی 480×640 پیکسل و اندازه پیکسل $16 \mu\text{m}$ همراه بود. در هنگام تصویربرداری به کمک لیزر زاویه نور لیزر و دوربین CCD 90° درجه نسبت به سطح در نظر گرفته شد. یک لنز هدف با بزرگنمایی قابل تنظیم بین $2/5$ تا 10 برابر، سطحی به کوچکی $25 \times 25 \text{ mm}^2$ را اندازه‌گیری کرد. پردازش تصویر با استفاده از نرم افزار تجزیه و تحلیل تصویر imageJ تعیین متوسط اندازه کلوخه‌ها را حین شناوری فراهم کرد. در هنگام تصویربرداری تعیین می‌شود که نانوکلوخه‌های تیتانیوم اکسید در سطح بالای بستر به حالت تعلیق دیده می‌شوند. پرتو لیزر نخست از یک لنز استوان‌های با فاصله کانونی 200 نزدیک به آینه اسکن عبور کرد و سپس به وسیله یک لنز کروی پرتو در امتداد جهت افقی متمرکز شد، برای تولید ورق نوری 40 mm و ضخامت $600 \mu\text{m}$ عبور کرد.



شکل ۳ - آنالیز طیف سنجی نیرو؛ (الف) طرح میکروسکوپ نیروی اتمی؛ (ب) منحنی نیرو-جابجایی

الکترواستاتیک و سطوح صاف، نیروی تماس می‌تواند به صورت زیر بیان شود [۳۳].

$$F_v dw = \frac{h_w \theta R_a}{16\pi\delta^2} \left(1 + \frac{h_w \theta}{8\pi^2 \delta^3 H_r}\right) \quad (2)$$

در این معادله h_w ثابت لیفشیتز-واندروالس، R_a شعاع کلوخه، ϕ کسر حجمی جامد کلوخه و δ فاصله تماس است که به طور معمول 0.4 nm در نظر گرفته می‌شود [۳۳]. H_r مدول یانگ کلوخه است که با استفاده از معادله زیر محاسبه می‌شود [۳۳].

$$H_r = 17/1\phi^4 \left[\frac{E_p \Gamma}{d_p}\right]^{1/3} \quad (3)$$

این معادله به مدول یانگ نانوذره‌ها E_p ، کار چسبندگی ذره‌ها Γ و قطر d_p بستگی دارد [۲۱]. ضریب همگر H_a برای محاسبه H_r میانگینی از مواردی است که آب و یا خلاء را به عنوان محیط مورد توجه قرار می‌دهند، به این دلیل که مولکول‌های آب نمی‌توانند به طور کامل از سطح نانوذره‌ها حذف شوند. چون ضریب همگر از ادغام پتانسیل جذب واندروالس بر روی حجم و تعداد مولکول‌ها برآورد شده است، برای ساختارهای متخلخل، جاذبه بستگی به کسر جامد دارد. بنابراین، در هنگام محاسبه‌ی توزیع برهم‌کنش، ثابت لیفشیتز-واندروالس در کسر جامد ضرب می‌شود تا بخش بدون کلوخه نیز حساب شود. این کار جمله‌ی پایانی نیروی واندروالس بین دو کلوخه متخلخل نرم را نتیجه می‌دهد [۳۴].

نیروی برخورد

به‌علت پویایی درون بستر سیال، کلوخه‌ها پیوسته با هم برخورد می‌کنند. نیروی برخورد برای کلوخه‌هایی که به طور عمودی برخورد می‌کنند، از نظریه کشسانی به دست می‌آید [۳۵]. نیروی

نوک کاوشگر و پیش ماده جدا شده‌اند ادامه می‌یابد (نقطه ۴). انحراف اندازه‌گیری شده‌ی میله یک سر گیردار توسط دیود نوری و پیزوالکتریک ثبت می‌شود. منفی‌ترین نیروی مورد نیاز برای جدایی نوک کاوشگر و پیش ماده منجر به نیروهای بین ذره‌ای می‌شود.

تعیین مدول یانگ

مدول یانگ با استفاده از نرم افزار پردازش داده JPKSPM و روش برازش مدل هرترز با منحنی‌های تخمین نیرو محاسبه شد [۳۲]. نخست، نقطه‌ی تماس کانتیلور-نمونه در صفر تنظیم شد، سپس مبدأ x (نقطه تماس) و ارتفاع خمیدگی کانتیلور که توسط نرم افزار تعیین کشسانی به روش "دندان‌گذاری" تصحیح شده بود تنظیم شد. منحنی‌های پس‌زدگی به دلیل امکان خطا در اندازه‌گیری کشسانی کلوخه‌ها در نظر گرفته نشدند. بنابراین تنها منحنی‌های نزدیکی ارائه شدند و برای تخمین مدول یانگ مورد استفاده قرار گرفتند. به کمک سایر مدل‌های مکانیکی تماس مانند که برای تعیین نیروهای چسبندگی ذره‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، کشسانی کلوخه‌ها تعیین شد [۲۱].

بخش نظری

نیروهای مؤثر بر چسبندگی نانوذره‌ها

نیروی واندروالس

هنگامی که دو جسم نرم با نیروهای جذب کننده به سمت هم کشیده می‌شوند، یک سطح تخت در محل تماس به وجود می‌آید [۳۳]. نیروی بین دو جسم نرم شامل برهم‌کنش بین ناحیه‌های تغییر شکل داده و بین اجسام می‌باشد و در بازه واندروالس قرار دارد. با استفاده از فرضیه‌های تغییر شکل کوچک غیرکشسان، نبود اجزای

مدل مکانیک تماس نانوذره‌ها

مدل‌های مکانیک تماس گوناگون برای توصیف تغییر شکل جامدها وجود دارد. در این‌جا چهار نوع از مدل‌های مکانیک تماس متداول را معرفی می‌شود. تغییر شکل کشسان، که شامل اثر هندسه است، نخست با نظریه هرترزین در سال ۱۸۸۱ میلادی مورد مطالعه قرار گرفت [۳۲]. این نظریه ویژگی تغییر شکل پذیری کششی مواد را به وسیله یک منطقه تماس دایره‌ای یک کره با یک صفحه توصیف می‌کند [۳۷]. فرض بر این است که هیچ تعامل سطحی از جمله نیروی وندروالس یا نیروهای چسبندگی وجود ندارد. نظریه‌های دیگر بر اساس مدل هرترز ساخته شده‌اند. نظریه^۴ JKR تماس‌های چسبندگی را در نظر می‌گیرد [۳۷]. این مدل شامل تنها یک چسبندگی کوتاه در ناحیه تماس است. نظریه‌ی هرترز هم مانند نظریه‌ی JKR، تماس‌های کشسان کروی-کروی را فرض می‌کند. نظریه^۵ DMT به تعامل‌های واندروالس در خارج از رژیم تماسی کشسان کمک می‌کند. نظریه JKR برای شعاع بزرگ جامدها سازگار است در حالی که نظریه DMT به شعاع کوچک جامدهای سفت و سخت اعمال می‌شود [۳۷]. مدل^۶ MD حالت‌های متوسط را بین مدل‌های JKR و DMT مورد بررسی قرار می‌دهد [۳۷]. مدل هرترز توسط معادله زیر توصیف می‌شود:

$$F_{Hertz} = \frac{4}{3} \frac{E^*}{1-\nu^*} R_{Tip}^2 (s_0 - s)^{\frac{3}{2}} \quad (10)$$

در این معادله E^* و ν^* به ترتیب مدول کشسانی یانگ و نسبت پواسون نمونه پودری است. R_{Tip} شعاع نوک کاوشگر، s_0 فاصله تماس نمونه با شیشه، و s عمق نفوذ سوزن به درون نمونه پودری است.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین شکل و اندازه کلوخه‌ها

شکل ۴ تصویرهای میکروسکوپ پراش الکترونی نانوذره‌های تیتانیوم اکسید و کلوخه‌های به دست آمده را نشان می‌دهد. شکل ۴ (الف) تصویری از نانوذره‌های اولیه تیتانیوم اکسید با اندازه متوسط ۳۰nm را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از تصویر می‌توان دریافت شکل نانوذره‌های اولیه به تقریب کروی بوده که در برخی موردها به دلیل وجود نیروهای بین ذره‌ای دو یا چند ذره به یکدیگر متصل شده و ذره‌ها شکل بیضوی به خود گرفته‌اند. شکل ۴ (ب) تصویری

برخورد بستگی به درجه فشردگی دارد که تابعی از چگالی ρ_{agg} ، مدول یانگ H_r ، نسبت پواسون ν ، اندازه d_{agg} و سرعت نسبی برخورد کلوخه‌ها V_x می‌باشد. معادله زیر فرض می‌کند که کلوخه‌ها کره‌هایی هستند که به یک سیال با گرانی μ و چگالی ρ_f برخورد می‌کنند [۱۶-۱۸، ۳۴]:

$$F_{Coll} = 0.166 \left(\frac{\rho_a^2 \pi V_x^6}{k^2} \right)^{1/5} \quad (4)$$

$$k = \frac{1-\nu^2}{\pi H_r} \quad (5)$$

تخمین سرعت نسبی کلوخه بستگی به رفتار سیالیت دارد. در حالت سیالیت حبابی^۱ (ABF) به صورت زیر است [۱۸، ۳۶].

$$v_b = (1.5 \bar{P}_{s,n} g D_b \epsilon_b)^{0.5} \quad (6)$$

که $\bar{P}_{s,n}$ فشار متوسط بدون بعد ذره‌های یک سامانه غیرچسبنده است که ۰/۰۷۷ در نظر گرفته می‌شود [۶]. g شتاب گرانش، ϵ_b کسر تخلخل از بستر سیال و D_b قطر حباب می‌باشد که به صورت زیر برآورد شده است [۳۳].

$$D_b = 0.652 (A_t (u_0 - u_{mf}))^{2/5} \quad (7)$$

سطح مقطع بستر (A_t) ، سرعت سطحی گاز (u_0) و کم‌ترین سرعت مایع شدن^۲ (u_{mf}) که از معادله زیر محاسبه می‌شود [۳۳].

$$u_{mf} = \frac{0.00923 d_a^{1.82} (\rho_a - \rho_f)^{0.94}}{\mu^{0.88} \rho_f^{0.06}} \quad (8)$$

انتظار می‌رود سرعت نسبی در حالت سیالیت غیرحبابی^۳ (APF) در حدود صفر و سرعت رسوب کلوخه (رژیم جریان استوکس) همچنین سرعت سطحی گاز باشد. حد پایین برای دو نوع کلوخه معلق این است که به سختی در یک مسیری به تقریب موازی قرار می‌گیرند. حد بالا این است که یک کلوخه در حال حرکت به سمت پایین در سرعت ته نشین شدن خود با یک کلوخه که با سرعت سیال گاز به سمت بالا در حرکت است برخورد کند. سرعت نسبی برای سیالیت غیرحبابی و برای داشتن توزیع متقارن، باید به صورت زیر باشد [۳۳].

$$v_{nb} \approx \frac{1}{2} \left[u_0 + \frac{(\rho_a - \rho_f) d_a^2 g}{18\mu} \right] \quad (9)$$

(۱) Agglomerate bubbling fluidization

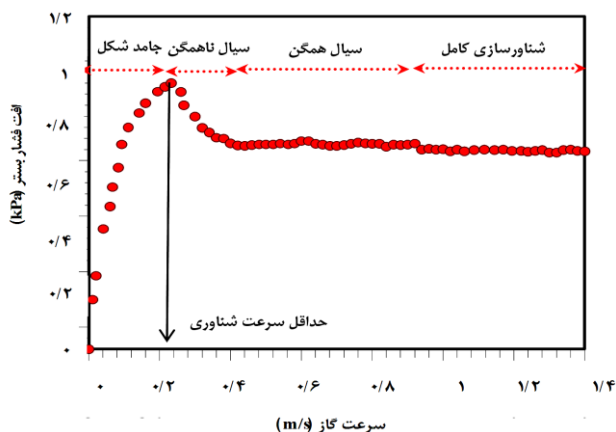
(۳) Agglomerate particulate fluidization

(۵) Derjaguin-Muller-Toropov

(۲) Minimum fluidization velocity

(۴) Johnson- Kendall- Roberts

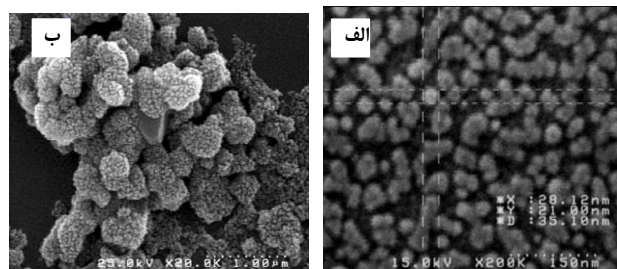
(۶) Maugis-Dugdale



شکل ۵ - افت فشار بستر به عنوان تابعی از سرعت گاز برای بستر پر شده با ارتفاع ثابت ۰/۰۴ m

بستر کم بود. هنگامی که سرعت گاز به حدود ۰/۲۱۴ m/s افزایش یافت، افت فشار به بیشترین مقدار خود (حدود ۱ kpa) رسید که این مقدار به عنوان کمترین سرعت شناوری شناخته می‌شود. بالا بودن مقدار کمینه سرعت شناوری به دلیل اتصال قوی بین ذره‌های تیتانیوم اکسید و صفحه توزیع کننده است. مطالعه‌ها نشان داده است که بارگذرای ذره‌ها روی کمینه سرعت شناوری تأثیر می‌گذارد. به طوری که با کاهش ارتفاع بستر پر شده نیروهای بین ذره‌ای بین ذره‌ها و بستر کاهش می‌یابد [۳۸]. در بازه‌ی سرعت گاز در بازه بین ۰/۲ m/s تا ۰/۴ m/s، رژیم جریان نانوذررها به صورت شناورسازی جزئی با ویژگی‌های ویژه بستر مانند حالت جوششی بستر و کانالیزه شدن بستر همراه است. این وضعیت موجب می‌شود تا افت فشار مورد نیاز برای غلبه بر نیروی چسبندگی بین نانوذرهای تیتانیوم اکسید با جداره دیواره‌ها و توزیع کننده افزایش یابد. پس از شناورسازی بستر، افت فشار کاهش یافته و پس از آن حدود ۰/۴ m/s، به تقریب ثابت باقی ماند.

مشاهده‌های آزمایشگاهی نشان دادند که در سرعت‌های گاز بیش‌تر از ۰/۴ m/s، رژیم شناورسازی ذره‌ها از حالت ناهمگن به همگن تغییر می‌کند. دلیل این انتقال اغلب کلوخه شدن نانوذرهای اولیه برای تشکیل کلوخه‌های ساده و تفاوت در اندازه ذره‌های درون بستر محسوب می‌شود. در سرعت‌های بالاتر از چهار برابر کمترین سرعت شناوری، گاز به وسیله کانال‌ها و شکاف‌های در بستر عبور می‌کند و با ایجاد فواره‌های شبیه به آنچه که در بسترهای فواره‌ای دیده می‌شود بالا می‌رود در حالی که تأثیر چشمگیری بر افت فشار بستر نمی‌گذارد. هنگامی که افت فشار بستر به بیش‌تر از ۲۰ درصد وزن ذره‌ها در واحد سطح رسید، بستر به حالت شناوری کامل درآمد.



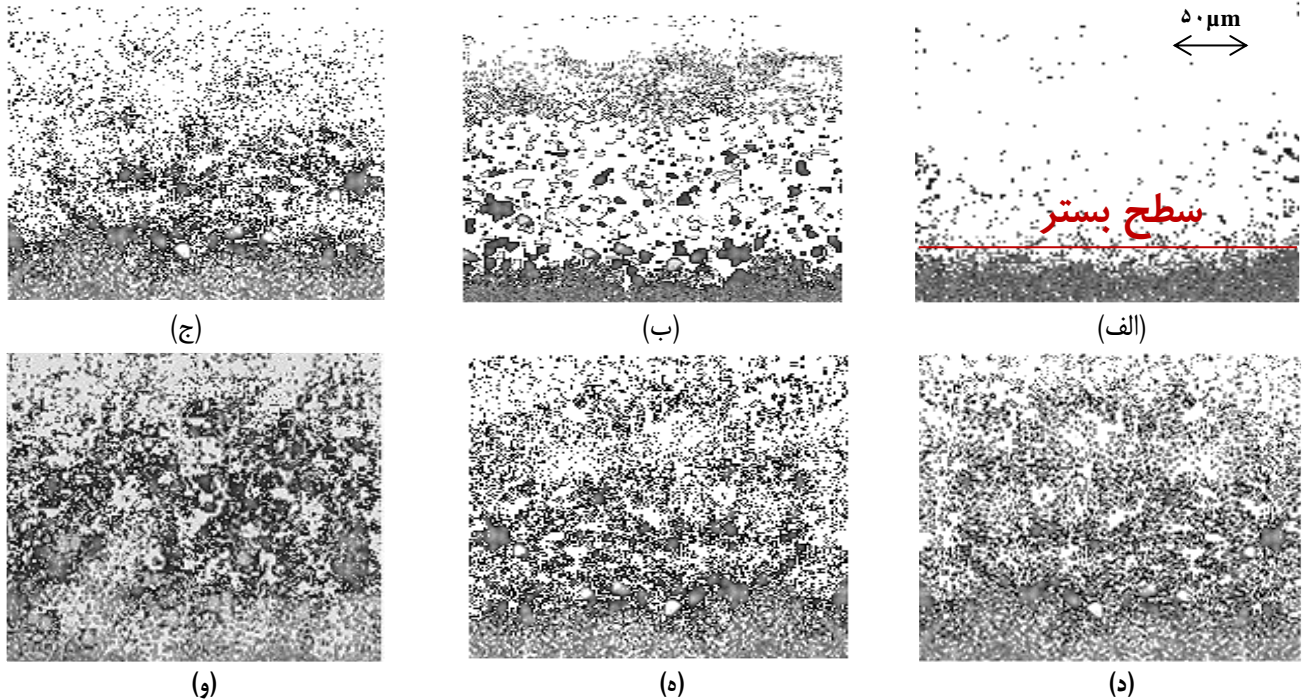
شکل ۴ - تصویرهای میکروسکوپ پراش الکترونی ذره‌های تیتانیوم اکسید: (الف) نانوذرهای تیتانیوم اکسید؛ (ب) کلوخه‌های به هم چسبیده تشکیل شده بر اثر شناورسازی بستر با جریان گاز نیتروژن با سرعت ۰/۳ m/s

از کلوخه‌های به هم چسبیده که به‌طور عمده در بازه اندازه ۳۰۰-۵۰۰ nm قرار دارند را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از تصویر با بزرگنمایی بالا درون تصویر ۴ (ب) می‌توان دریافت، کلوخه‌های پیچیده از به هم چسبیدن تعداد زیادی از نانوذرهای اولیه تشکیل شده‌اند. شکل کلوخه‌های به دست آمده به طور کامل تابع پارامترهای شناوری بستر بوده و در شرایط گوناگون متفاوت خواهند بود. شایان ذکر است که روش آماده‌سازی نمونه در روش تصویربرداری توسط میکروسکوپ پراش الکترونی و خلا ایجاد شده در زمان تصویربرداری، به شدت بر اندازه کلوخه‌های پایانی مؤثر است و اندازه آن را کاهش می‌دهد. بنابراین انتظار می‌رود اندازه واقعی کلوخه‌های اولیه بیش‌تر از مقدار گزارش شده در این پژوهش باشد.

پارامترهای شناوری

اثر سرعت جریان گاز و حداقل سرعت شناوری

آزمایش‌ها در بستر سیال مخروطی پر شده با نانوذرهای تیتانیوم اکسید خشک شده انجام شد. با افزایش سرعت گاز، بستر به تدریج از حالت ثابت به طور کامل به حالت شناور درآمد. در آغاز شناورسازی، نانوذرهای تیتانیوم اکسید با افزایش جریان گاز به حالت تعلیق درآمد در حالی که کلوخه‌های بزرگ در پایین بستر به حالت شناوری نرسیدند. نتیجه‌های شناورسازی نانوذرهای تیتانیوم اکسید از روش افزایش سرعت گاز به صورت تدریجی و دیدن اثر آن بر افت فشار بستر نشان داد با افزایش سرعت گاز به دلیل نیروهای چسبندگی قوی بین ذره‌ها، بستر به حالت کانالی درمی‌آید که مانع از شناورسازی ذره‌ها می‌شود. شناورسازی نخست در ناحیه مرکزی بستر صورت گرفت و سرانجام منطقه شناورسازی به همه ناحیه‌های بستر گسترش یافت. شکل ۵ نمودار افت فشار بستر بر حسب تابعی از سرعت جریان گاز را نشان می‌دهد. در سرعت‌های پایین گاز ورودی به بستر ($U_g < 0.1$ m/s) حرکت ذره‌ها ناچیز و افت فشار



شکل ۶ - تصویر کلوخه‌های تیتانیوم اکسید شناور در بستر سیال مخروطی توسط گاز نیتروژن (الف، ج، ر) و هوا (ب، د، و) در سرعت‌های ظاهری گوناگون گاز ۳ m/s (الف، ب)، ۵ m/s (ج، د) و ۱۰ m/s (ر، و)

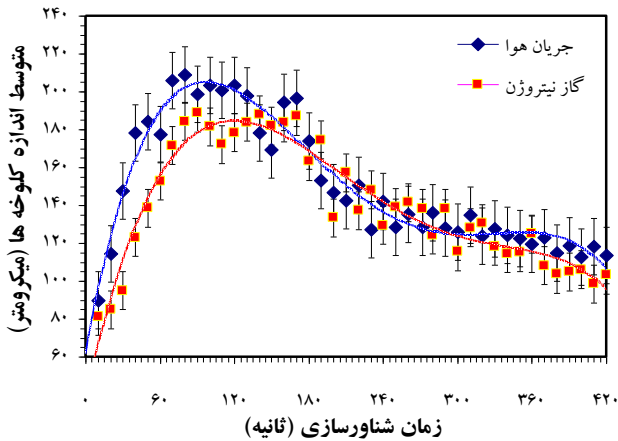
حدود ۱۰ mm پایین‌تر از بستری بود که توسط هوا شناور شد. همچنین تصویرهای بستر شناور شده توسط هوا نشان از تعداد بیش‌تری از کانال‌های نامنظم درون بستر بود.

شکل ۷ تغییرهای اندازه کلوخه‌های ساده شناور شده توسط گاز نیتروژن (الف، ج، د) و هوا (ب، د، و) که توسط نرم افزار ImageJ تجزیه و تحلیل شده است را برای سرعت جریان گاز ۵ m/s و ارتفاع ثابت بستر ۰/۰۴ m نشان می‌دهد. فرکانس دریافت اطلاعات ۵ Hz بود. همان‌گونه که از شکل ۷ می‌توان دریافت، میانگین قطر کلوخه‌های ساده با زمان به صورت غیرخطی در نوسان است. بر اساس این روش، میانگین قطر کلوخه‌های ساده شناور شده با گاز نیتروژن برابر ۷۵ μm گزارش می‌شود، در حالی که این مقدار برای بستر شناور شده توسط جریان هوا ۹۵ μm گزارش می‌شود. این نتیجه با نتیجه‌های به دست آمده از پردازش تصویرهای لیزری همخوانی کامل داشت (شکل ۶). آنالیز تصویرهای دیتامیکی تهیه شده از بستر توسط لیزر نشان داد اندازه کلوخه‌ها در آغاز شناوری تابع زمان شناورسازی ذره‌ها است. به دلیل وجود نیروهای جاذبه قوی بین نانوذره‌ها در آغاز شناوری، اندازه کلوخه‌های اولیه تشکیل شده به شدت افزایش داشته و از حدود ۹۵-۸۰ μm که مربوط به کلوخه‌های ساده می‌باشد به بازه تقریبی ۲۲۰-۱۸۰ μm می‌رسد که مربوط به

این فشار بالا برای غلبه بر نیروی چسبندگی و اتصال قوی بین ذره‌ها و صفحه توزیع کننده و اصطکاک بین ذره‌ها و دیواره‌های مخروطی مورد نیاز است.

اثر نوع گاز

شکل ۶ نتیجه‌های به دست آمده از پردازش تصویرهای به دست آمده از لیزر برای شناسایی کلوخه‌های تیتانیوم اکسید در سطح بستر طی شناورسازی با گاز نیتروژن (الف، ج، ر) و هوا (ب، د، و) در سرعت‌های گوناگون گاز ۳ m/s (الف، ب)، ۵ m/s (ج، د) و ۱۰ m/s (ر، و) نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است، نقطه‌های تیره نشان‌دهنده حضور کلوخه‌ها و ذره‌های درشت می‌باشند که در سطح بستر شناور هستند و با افزایش سرعت جریان هوا (گاز)، از نظر تعداد، افزایش چشمگیری پیدا می‌کنند. این نتیجه با داده‌های به دست آمده از نتیجه‌های پردازش تصویر در تعیین اندازه کلوخه‌های ساده سازگاری دارد (شکل ۷). همچنین تصویرها به خوبی نشان می‌دهند که میزان کلوخگی ذره‌ها (تعداد کلوخه‌های درشت) حین شناورسازی با جریان هوا بیش‌تر از هنگامی است که از گاز نیتروژن به عنوان سیال شناورسازی استفاده می‌شود. افزون بر این، سطح بستر شناور شده توسط گاز نیتروژن



شکل ۷ - تغییرهای اندازه‌ی کلوخه‌های شناور در بستر مخروطی توسط

دو جریان گاز نیتروژن و هوا به کمک نرم افزار تجزیه و تحلیل ImageJ

با نیتروژن به طور جزئی کم‌تر از کلوخه‌های شناور با هوا است. دلیل این موضوع را می‌توان به احتمال برخورد بیش‌تر کلوخه‌ها در جریان هوا با درصد رطوبت پایین و احتمال افزایش برخورد و چسبندگی بین ذره‌ها ارزیابی کرد. نتیجه‌ها نشان دادند زمان شناور سازی در آغاز آزمایش‌های شناوری تأثیر بر کاهش میزان کروییت ذره‌ها داشت و پس از آن (حدود ۶ دقیقه پس از شناوری) مستقل از زمان شد. بر اساس نتیجه‌های آنالیز کروییت ذره‌ها مشخص شد در پایان ۶ دقیقه شناورسازی نانوذره‌ها میزان کروییت کلوخه‌های نهایی در بازه ۰/۷۷-۰/۵۸ قرار داشت. کاهش میزان کروییت کلوخه‌ها از بازه ۰/۸۶-۰/۸۲ به ۰/۷۷-۰/۵۸ متأثر از پدیده شکست کلوخه‌های درشت در زمان شناوری و تشکیل کلوخه‌هایی با لبه‌های تیز بود. این موضوع نشان داد افزایش زمان شناورسازی ذره‌ها افزون بر کاهش اندازه کلوخه‌های نهایی کروییت آن‌ها را نیز تحت تأثیر خود قرار می‌دهد و منجر به تشکیل کلوخه‌هایی با شکل‌های گوناگون هندسی می‌شود.

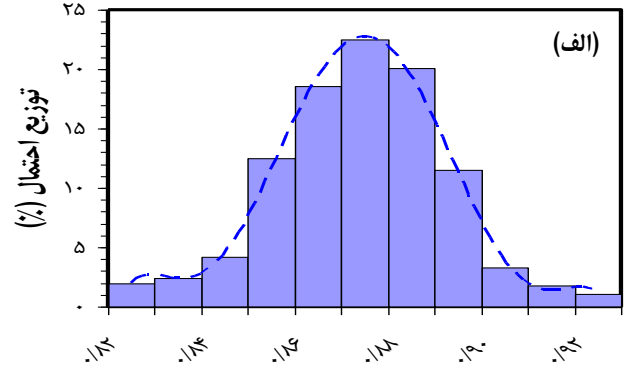
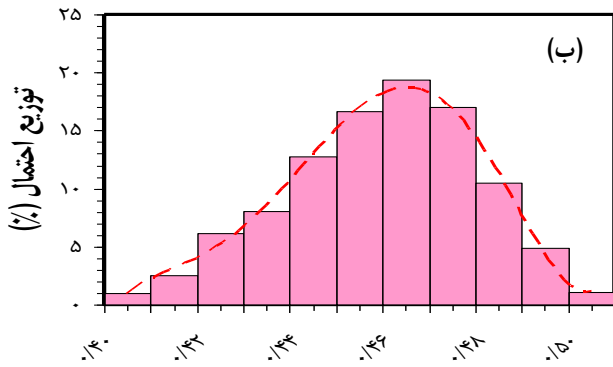
شکل ۸ منحنی توزیع احتمال برحسب کسر تخلخل کلوخه‌های تیتانیوم اکسید در زمان شناورسازی با گاز نیتروژن طی یک دقیقه (الف) و هفت دقیقه (ب) را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که تخلخل کلوخه‌های اولیه تشکیل شده در بستر شناور در بازه ۰/۸۰ تا ۰/۹۲ قرار دارد (شکل ۸ الف). اندازه‌گیری مدول یانگ نشان داد که کلوخه‌های تشکیل شده اولیه (پس از یک دقیقه از زمان شناورسازی) بسیار شکننده بوده و دارای تخلخل سطحی بالای ۸۰٪ هستند، بگونه‌ای که بیش از نیمی از کلوخه‌ها دارای تخلخلی در بازه ۰/۸۸-۰/۸۶ می‌باشند. مطابق شکل ۸ (ب) تخلخل کلوخه‌های پایانی پس از پایان شناوری (۷ دقیقه پس از شناورسازی

جدول ۱ - داده‌های پردازش تصویر ImageJ از متوسط اندازه و کروییت کلوخه‌های شناور در سرعت‌های گوناگون جریان گاز طی یک دقیقه شناورسازی

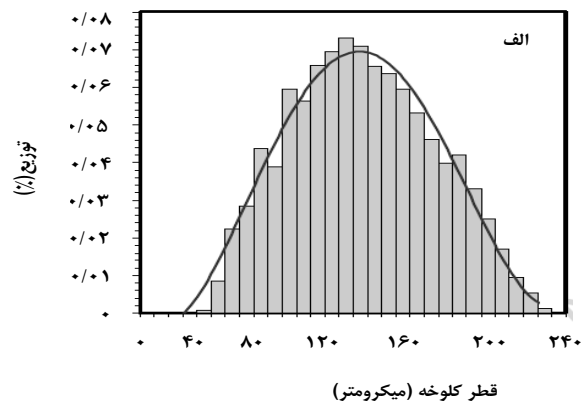
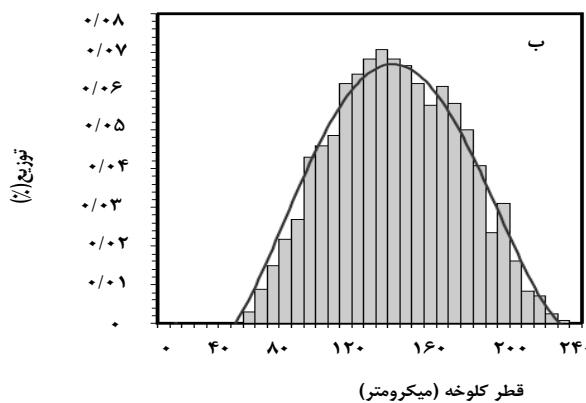
سرعت گاز (متر بر ثانیه)	میانگین قطر کلوخه‌های ساده (میکرومتر)		میانگین کروییت کلوخه‌های ساده (میکرومتر)	
	نیتروژن	هوا	نیتروژن	هوا
۰/۳	۷۷/۸	۹۴/۵	۰/۸۲	۰/۸۳
۰/۵	۷۵/۸	۹۳/۰	۰/۸۳	۰/۸۴
۱/۰	۷۴/۳	۹۲/۷	۰/۸۳	۰/۸۶

کلوخه‌های پیچیده با تخلخل بالا است (در بازه ۶۰ تا ۱۸۰ ثانیه پس از شناورسازی). با ادامه روند سیالیت اثر این نیروهای بین ذره‌ای به تدریج ضعیف‌تر شده و کلوخه‌های درشت تشکیل شده بر اثر نیروی برخورد بین ذره‌ای به کلوخه‌های کوچک‌تر با اندازه‌هایی در بازه ۱۴۵-۱۰۰ μm شکسته می‌شوند. روند نتیجه‌گیری از داده‌های به دست آمده طی ۷ دقیقه نشان‌دهنده زمان کافی برای اندازه‌گیری میانگین قطر کلوخه‌ها داشت، به گونه‌ای که اندازه کلوخه‌ها پس از گذشت زمانی در حدود ۶ دقیقه پس از شناوری به طور تقریبی مستقل از زمان می‌شود. این بدان معناست که در این شرایط سرعت تشکیل و شکست کلوخه‌ها در بستر به تقریب برابر است.

جدول ۱ نتیجه‌های داده‌های پردازش تصویر در تعیین میانگین اندازه و کروییت کلوخه‌های ساده شناور شده با گاز نیتروژن در سرعت‌های گوناگون جریان گاز ارایه شده است. میانگین قطر کلوخه‌ها از میانگین حساسی نانو کلوخه‌ها به دست آمده است [۳۸]. جدول ۳ وابستگی پایین اندازه متوسط کلوخه‌های ساده به سرعت جریان گاز را در یک دقیقه شناورسازی نانوذره‌ها نشان می‌دهد. با توجه به افزایش تعداد ذره‌های ریز میکرونی در سطح بستر در حالی که سرعت جریان گاز از ۳ m/s تا ۱/۰ m/s افزایش می‌یابد، اندازه متوسط کلوخه‌های ساده در آن ناحیه کمی کاهش می‌یابد. نتیجه‌های پردازش تصویرهای لیزری نشان می‌دهند کلوخه‌های بزرگ و سنگین‌تر تمایل دارند در پایین بستر و در بالای صفحه توزیع کننده باقی بمانند و حتی در سرعت به نسبت بالای گاز تمایلی به شناوری ندارند، در حالی که با افزایش سرعت جریان گاز، تعداد کلوخه‌های سبک شناور دارای نانوذره‌ها در بستر به طرز چشمگیری افزایش یافته و در نتیجه برخورد بین ذره‌ها افزایش می‌یابد در نتیجه میزان کروییت کلوخه‌ها بر اثر برخورد به طور جزئی افزایش می‌یابد. هر چند اختلاف معناداری بین نتیجه‌های به دست آمده از شناوری کلوخه‌ها با جریان گاز نیتروژن و هوا وجود ندارد ولی میزان میانگین کروییت کلوخه‌های شناور شده



شکل ۸ - منحنی توزیع احتمال برحسب کسر تخلخل کلوخه‌های تیتانیوم اکسید حین شناورسازی با گاز نیتروژن طی یک دقیقه (الف) و هفت دقیقه (ب)



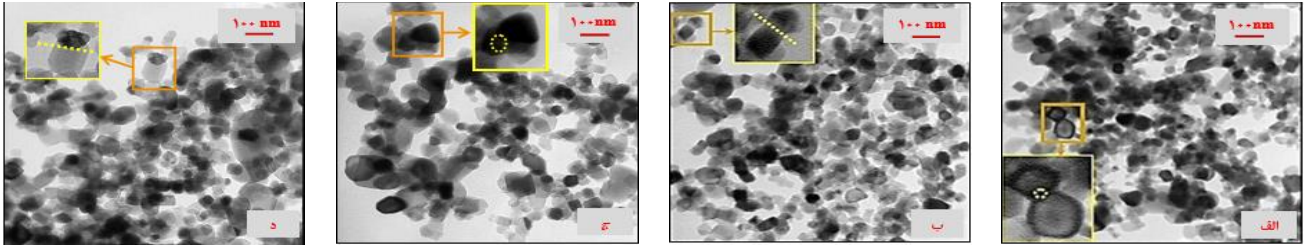
شکل ۹ - منحنی احتمال توزیع قطر کلوخه‌ها در بستر شناور شده توسط گاز نیتروژن (الف) و جریان هوا (ب) طی تصویربرداری به کمک لیزر

داده‌های به دست آمده توسط میکروسکوپ پراش الکترونی (آنالیز استاتیکی پس از پایان شناورسازی ذره‌ها) با تصویرهای لیزر (آنالیز دینامیکی در زمان شناوری) به خوبی می‌توان دریافت متوسط اندازه کلوخه‌های به دست آمده توسط میکروسکوپ پراش الکترونی کم‌تر از داده‌های گزارش شده توسط تصویربرداری با لیزر بود. این موضوع ممکن است به دلیل بروز شکستگی کلوخه‌ها در هنگام انتقال از بستر، خطاهای تجربی به علت غربالگری ذره‌ها به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها و یا چگونگی آماده‌سازی نمونه‌ها روی سطح لام شیشه‌ای و یا خلاء ایجاد شده در میکروسکوپ پراش الکترونی در زمان تصویربرداری استاتیکی باشد.

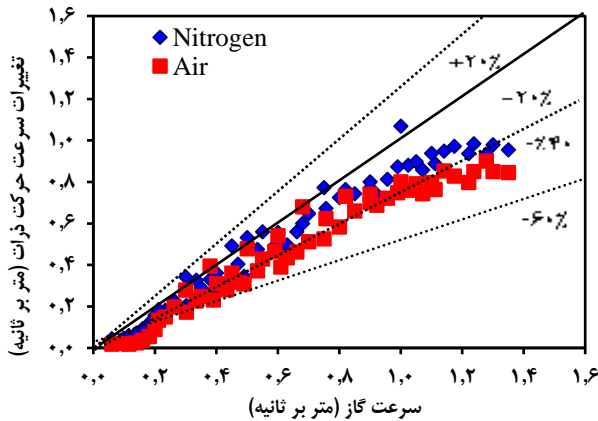
شکل ۱۰ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری از تشکیل نانوکلوخه‌های تیتانیوم اکسید پس از شناورسازی توسط نیتروژن (الف، ب) و جریان هوا (ج، د) با سرعت‌های ظاهری گاز $1/m/s$ (الف) و $0.3/m/s$ (ب) را نشان می‌دهد. ناحیه‌های تیره تصویرهایی از کلوخه‌های پیچیده و ساده را نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، نانوذره‌های تیتانیوم اکسید تمایل به ایجاد ساختار

ذره‌ها) کم‌تر از ۵۰٪ بوده و از نظر ظاهری بیش‌تر دارای سطحی به نسبت صاف بودند.

شکل ۹ منحنی توزیع احتمال قطر کلوخه‌های شناور با گاز نیتروژن (الف) و هوا (ب) طی اندازه‌گیری به کمک تصویربرداری لیزری را نشان می‌دهد. می‌توان دید که توزیع قطر کلوخه طیف وسیعی را پوشش می‌دهد و تفکیک اندازه‌ها وجود دارد. توزیع قطر به شکل منحنی زنگوله‌ای نزدیک بود. کم‌ترین اندازه کلوخه‌های شناور شده از پایین بستر توسط نیتروژن و هوا به ترتیب برابر با $51 \mu m$ و $69 \mu m$ بود، در حالی که کم‌ترین اندازه کلوخه در پایین بستر به علت گردش شدید جامدها وجود نداشت. آنالیز داده‌های به‌دست آمده از لیزر در زمان شناوری نشان داد متوسط اندازه کلوخه‌ها در بستر شناور شده توسط جریان گاز نیتروژن و هوا به ترتیب $112 \mu m$ و $131 \mu m$ بود. در حالی که نتیجه‌های به دست آمده از میکروسکوپ پراش الکترونی پس از شناورسازی بستر نشان داد که متوسط اندازه کلوخه‌های نهایی در بستر شناور شده توسط گاز نیتروژن و هوا به ترتیب $75 \mu m$ و $95 \mu m$ بود. با مقایسه نتیجه‌های



شکل ۱۰ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکلوخه‌های تیتانیوم اکسید پس از شناورسازی با نیتروژن (الف، ب) و جریان هوا (ج، د) با سرعت‌های ظاهری گاز (الف، ج) $1/0 \text{ m/s}$ و (ب، د) $0/3 \text{ m/s}$



شکل ۱۱ - منحنی تغییرهای سرعت حرکت ذره‌ها در برابر سرعت جریان گاز نیتروژن و هوا در بستر با پرشدگی اولیه $0/4 \text{ m}$

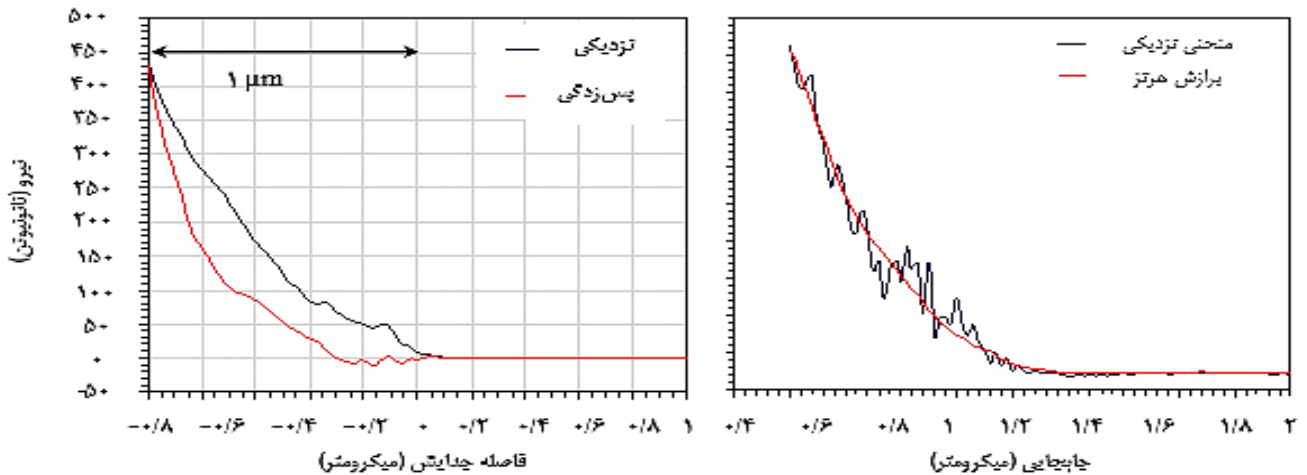
کلوخه پیچیده در سرعت بالای جریان گاز (سرعت‌های بالاتر از 1 m/s) دارند، در حالی که کلوخه‌های ساده اغلب در سرعت‌های پایین جریان (سرعت‌های کمتر از $0/3 \text{ m/s}$) شناور هستند. این امر ممکن است با افزایش احتمال تماس بین ذره‌ها با افزایش جریان گاز و تمایل به چسبیدن آن‌ها به یکدیگر به دلیل نیروهای بین ذره‌ای قوی توجیه می‌شود [۳۸]. شکل‌های ۱۰ (الف) و ۱۰ (ج) به ترتیب چگونگی اتصال دو و سه نانوذره در تشکیل یک کلوخه جدید با اندازه بزرگ‌تر را نشان می‌دهند. شکل‌های ۱۰ (ب) و ۱۰ (ج) محل نمونه‌ای از شکست دو کلوخه اولیه و تشکیل نانوذره اولیه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشخص است تصویرهای به دست آمده از بستر دارای نانوذره‌های تیتانیوم اکسید نشان از کلوخگی آن‌ها در هر دو جریان گاز دارد. هرچند می‌توان دریافت اندازه و میزان کرویت کلوخه‌های به دست آمده از شناوری بستر توسط جریان هوا به طور جزئی بیش‌تر از ذره‌هایی است که توسط گاز نیتروژن شناور شده‌اند. همان‌گونه که پیش از این نیز به دست آمد، اندازه کلوخه‌ها با افزایش سرعت جریان گاز به طور نسبی کاهش می‌یابد که تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری، به‌ویژه در مورد بستر شناور شده توسط جریان هوا، بخوبی این موضوع را تأیید می‌کنند.

شکل ۱۱ منحنی تغییرهای سرعت حرکت ذره‌ها در برابر سرعت جریان گاز نیتروژن و هوا را نشان می‌دهد. پراکندگی داده‌ها نشان می‌دهد که شناورسازی ذره‌ها با رژیم جریان غیریکنواخت همراه است. به نظر می‌رسد که بخش چشمگیری از جریان گاز به وسیله کانال‌ها از بستر خارج می‌شود. پراکندگی داده‌ها طی آزمایش‌های شناوری توسط نیتروژن نسبت به هوا کم‌تر است که نشان می‌دهد رژیم سیالیت بستر با گاز نیتروژن همگن‌تر است. تفاوت رژیم جریان در دو گاز شاید به علت جذب اکسیژن یا اثر رطوبت موجود در هوا است که بر نیروهای بین ذره‌ای تأثیر می‌گذارد و تفاوت به تقریب ناچیز چگالی و گرانشی نیتروژن در برابر هوا تأثیری بر نتیجه‌ها ندارد. می‌توان دید که وقتی سرعت ظاهری گاز

از U_{mf} فراتر می‌رود، انحراف از U_g به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. با وجود این که حبابی شدن بستر به دلیل توزیع مناسب ذره‌ها در فاز گاز به تأخیر می‌افتد، ولی مشاهده‌های آزمایشگاهی نشان دادند انتقال از رژیم شناوری ذره‌ای به حبابی، در زمان استفاده از هر دو جریان گاز نیتروژن و هوا به عنوان سیال شناورسازی، رخ می‌دهد. بنابراین سیال شناورسازی تأثیر به‌سزایی در نوع رژیم شناوری ذره‌ها در بستر نداشت.

تعیین کشسانی کلوخه‌ها

طبق این مدل کندال و همکاران [۲۶] میزان تخلخل تئوری ذره‌های تیتانیوم اکسید معادل $0/80$ محاسبه شد. این بدان معناست که حتی پس از مرحله‌ی فشرده‌سازی، پودر متراکم یک ترکیب بسیار متخلخل را نشان می‌دهد که تصویرهای میکروسکوپ پراش الکترونی نیز تأییدکننده این موضوع بودند. اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی با استفاده از روش دندان‌گذاری میکروسکوپ نیروی اتمی بر اساس تجزیه و تحلیل منحنی نیرو-جابجایی صورت گرفت. با استفاده از برازش منحنی نیرو-جابجایی تجربی، می‌توان مدول



شکل ۱۲ - (الف) آنالیز منحنی نیرو-فاصله ذره‌های تیتانیوم اکسید [منحنی آبی رنگ بخش نزدیکی و قرمز رنگ بخش پس‌زدگی است]. محور افقی جدایی بین کاوشگر و نمونه است. (ب). مقایسه بخش نزدیکی منحنی نیرو-جایجایی بدست آمده از شرایط تجربی در مقایسه با مدل تئوری برازش هرتر

در سرعت‌های پایین جریان (سرعت‌های کمتر از 0.3 m/s) شناور بودند. اندازه کلوخه‌های اولیه به دست آمده از نانوذره‌های اولیه به کمک میکروسکوپ پراش الکترونی در بازه اندازه $500\text{--}300 \text{ nm}$ تعیین شد. برخوردهای مکرر کلوخه‌ها با یکدیگر و همچنین با دیواره بستر موجب شد تا هنگام شناورسازی و گذشت زمان، کلوخه‌های درشت اولیه تشکیل شده در اثر برخورد با یکدیگر شکسته شده و کلوخه‌های تازه با اندازه کوچک‌تری تشکیل شوند که شکل منظمی ندارند. بر اساس روش تصویری برخط لیزر میانگین قطر کلوخه‌های شناور شده با گاز نیتروژن و هوا به ترتیب برابر $112 \mu\text{m}$ و $131 \mu\text{m}$ بود. در حالی که آنالیز داده‌های به دست آمده از میکروسکوپ پراش الکترونی نشان داد که متوسط اندازه کلوخه‌ها در بستر شناور شده با گاز نیتروژن و هوا به ترتیب $75 \mu\text{m}$ و $95 \mu\text{m}$ است. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده برای تعیین متوسط اندازه کلوخه‌های ساده و پیچیده تشکیل شده در بستر طبق دو روش دینامیکی (تصویربرداری برخط توسط لیزر) و استاتیکی (تصویربرداری به کمک میکروسکوپ پراش الکترونی) نشان داد، متوسط اندازه کلوخه‌های نهایی در روش استاتیکی کم‌تر از داده‌های گزارش شده توسط روش دینامیکی بود. دلیل‌هایی مانند چگونگی نمونه‌برداری ذره‌ها از بستر، آماده‌سازی نمونه‌ها برای تصویربرداری استاتیکی و خلا ایجاد شده در میکروسکوپ پراش الکترونی و یا خطاهای تجربی به علت غربالگری کلوخه‌ها می‌تواند سبب شکست کلوخه‌های درشت و کاهش اندازه آن‌ها شود. مطابق آزمایش‌ها زمان شناورسازی تأثیر به‌سزایی بر کاهش میزان کروییت ذره‌ها داشت

کشسانی را به دست آورد. شکل ۱۲ (الف) نتیجه‌های منحنی نیرو-فاصله جدایش به دست آمده از آنالیز نتیجه‌های میکروسکوپ نیروی اتمی را نشان می‌دهد. اختلاف بین منحنی‌های پس‌زدگی و نزدیکی در شکل ۱۲ (الف) نشانگر تغییر شکل کشسانی نمونه است. طبق برازش منحنی نیرو-جابه‌جایی، مدول یانگ کلوخه‌های پایانی برابر 144 kPa محاسبه شد که با نتیجه به دست آمده از مدل نظری هرتر (141 kPa) همخوانی داشت. شکل ۱۲ (ب) به مقایسه داده‌های بخش نزدیکی منحنی نیرو-جایجایی به دست آمده از شرایط تجربی نسبت به نتیجه‌های به دست آمده از مدل نظری برازش هرتر می‌پردازد. با مقایسه دو منحنی می‌توان دریافت که داده‌های تجربی به دست آمده از منحنی نزدیکی با داده‌های برازش شده از مدل هرتر در توافق خوبی هستند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی چگونگی تشکیل کلوخه‌های اولیه متخلخل دارای نانوذره‌های تیتانیوم اکسید با قطر اولیه 21 nm و ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کلوخه‌های پایانی بر اساس نظری مکانیک تماس ذره‌ها پرداخته شد. نانوذره‌های تیتانیوم اکسید در یک بستر سیال مخروطی به وسیله دو جریان گاز نیتروژن و هوا در سرعت‌های ظاهری گوناگون گاز شناور شدند. تصویرهای لیزر گرفته شده از بستر شناور نشان دادند نانوذره‌ها تمایل به ایجاد ساختار کلوخه پیچیده در سرعت بالای جریان گاز (سرعت‌های بالاتر از 1 m/s) داشته، در حالی که کلوخه‌های ساده اولیه بیش‌تر

فهرست نمادها

d_p	قطر ذره‌ها
d_{agg}	قطر کلوخه
D_b	قطر حباب
D_f	اندازه خود همانندی جرمی
E	مدول یانگ نانوذره‌ها
g	شتاب گرانش
h_w	ثابت لیفشیتز-واندروالس
H_a	ضریب همکر
H_r	مدول یانگ کلوخه
k_n	ضریب ورودی
$\bar{P}_{s,n}$	فشار متوسط بدون بعد ذره‌ها
R_a	شعاع کلوخه
V_x	سرعت ذره‌ها
δ	فاصله تماس ذره‌ها
ϵ_b	کسر تخلخل بستر
ϕ	کسر حجمی جامد کلوخه
μ	گرانروی
ρ_{agg}	چگالی کلوخه
Γ	کار چسبندگی ذره‌ها

(۰/۷۷-۰/۵۸). این نتیجه متأثر از پدیده شکست کلوخه‌های درشت در زمان شناوری و تشکیل کلوخه‌هایی با لبه‌های تیز بود. نتیجه‌های آزمایش‌های شناوری همچنین نشان داد با افزایش سرعت جریان گاز از $0/3 \text{ m/s}$ به $1/0 \text{ m/s}$ میزان کرویت کلوخه‌های به‌دست آمده بیش‌تر شد. هرچند میزان کرویت کلوخه‌های شناور شده با نیتروژن به‌طور جزئی کمتر از کلوخه‌های شناور با هوا بود. میزان کشسانی کلوخه‌های به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و آزمایش‌های تنش- کرنش اندازه‌گیری شد. تمرکز مطالعه بر کلوخه‌های شکننده نانوذره‌ها با اندازه‌ی در بازه چند صد میکرومتر بوده که به دلیل نیروهای جاذبه قوی بین ذره‌های اولیه شکل گرفته‌اند. مدول یانگ، با برازش منحنی نیرو-جابجایی، 144 kPa محاسبه شده که با داده‌های به دست آمده از مدل هرتر همخوانی نزدیکی داشت. این نتیجه‌ها، قابلیت استفاده از مدل هرتر را برای پیش‌بینی کشسانی ساختارهای بسیار متخلخل غیرکروی تأیید می‌کند. نتیجه‌های پژوهش در اندازه‌گیری مدول یانگ نشان داد که کلوخه‌های اولیه تشکیل شده دارای تخلخل بالای 80% بسیار شکننده هستند (در بازه $0/82$ تا $0/90$)، در حالی که تخلخل کلوخه‌های پایانی کم‌تر از 50% بوده و بیش‌تر دارای سطحی به‌نسبت صاف می‌باشند. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد استفاده از بستر سیال مخروطی می‌تواند گزینه مناسبی برای جایگزینی با بسترهای سیال معمول برای شناوری نانوذره‌های آبدوست تیتانیوم اکسید با هدف کاهش میزان کلوخگی و افزایش ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی ذره‌های پایانی برای انجام پژوهش‌های کاربردی به‌ویژه در صنایع دارویی و شیمیایی باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۲۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۳۰

مراجع

- [1] Iwadata Y., Horio M., Prediction of Agglomerate Sizes in Bubbling Fluidized Beds of Group C Powders, *Powder Technology*, **100(2-3)**: 223-226 (1998).
- [2] Bika D.G., Gentzler M., Michaels J.N., Mechanical Properties of Agglomerates, *Powder Technology*, **117(1-2)**: 98-112 (2001).
- [3] Rong W., Pelling A.E., Ryan A., Gimzewski J.K., Friedlander S.K., Complemen Tary Temand AFM Force Spectroscopy to Characterize the Nanomechanical Properties of Nanoparticle Chain Aggregates, *Nano Letters*, **4(11)**: 2287-2292 (2004).
- [4] Ommen J.R.V., Valverde J.M., Pfeffer R., Fluidization of Nanopowders: A Review, *J. Nanopart. Res.*, **14(737)**: (2012).
- [5] Quevedo J.A., Omosebi A., Pfeffer R., Fluidization Enhancement of Agglomerates of Metal Oxide Nanopowders by Microjets, *American Ins. Chem. Eng. (AIChE Journal)*, **56(6)**: 1456-1468 (2010).

- [6] Shabanian J., Jafari R., Chaouki J., [Fluidization of Ultrafine Powders](#), *Int. Rev. Chem. Eng.*, **4(1)**: 16-50 (2012).
- [7] Parveen F., Berruti F., Briens C., McMillan J., [Effect of Fluidized Bed Particle Properties and Agglomerate Shape on the Stability of Agglomerates in a Fluidized Bed](#), *Powder Technology.*, **237**: 46-52 (2013).
- [8] Khadilkar A., Rozelle P.L., Pisupati S.V., [Models of Agglomerate Growth in Fluidized Bed Reactors: Critical Review, Status and Applications](#), *Powder Technology.*, **264**: 216-228 (2014).
- [۹] شیخی ا.، ستوده قره باغ ر.، مستوفی ن.، ضرغامی، ر.، محجوب جهرمی م.، [تعیین مشخصه‌های هیدرودینامیکی بسترهای سیال سه فازی به کمک پایش نوسان‌های ارتعاش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، \(۴\) ۴۳: ۳۰ تا ۵۳ \(۱۳۹۰\).](#)
- [10] Xiao G., Grace J.R., Lim C.J., [Limestone Particle Attrition in High-Velocity Air Jets](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51(1)**: 556-560 (2012).
- [11] de Martin L., Bouwman W.G., van Ommen J.R., [Multidimensional Nature of Fluidizednanoparticle Agglomerates](#), *Langmuir*, **30(42)**: 12696-12702 (2014).
- [12] Hu D.D., Zhuang J.B., Ding M.L., [A Review of Studies on the Granular Agglomeration Mechanisms and Anti Agglomeration Methods](#), *Key Engineering Materials*, **501**: 515-519 (2012).
- [13] Bushell G., Yan Y., Woodfield D., Raper J., Amal R., [On Techniques for the Measurement of the Mass Fractaldimension of Aggregates](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **95(1)**: 1–50 (2002).
- [14] de Martin L., Fabre A., van Ommen J.R., [The Fractal Scaling of Fluidized Nanoparticle Agglomerates](#), *Chem. Eng. Sci.* **112**: 79-86 (2014).
- [15] Vicsek T., "Fractal Growth Phenomena", World Scientific Pub Co Inc, (1992).
- [16] Zhou T., Li H.Z., [Force Balance Modelling for Agglomerating Fluidization of Cohesive Particles](#), *Powder Technology*, **111(1-2)**: 60-65 (2000).
- [17] Turki D., Fatah N., [Behavior and Fluidization of the Cohesive Powders: Agglomerates Sizes Approach](#), *Brazilian. J. Chem. Eng.*, **25(1)**: 697 (2008).
- [18] Matsuda S., Hatano H., Muramoto T., Tsutsumi A., [Modeling for Size Reduction of Agglomerates in Nanoparticle Fluidization](#), *American Inst. Chem. Eng. (AIChE) Journal*, **50(11)**: 2763-2771 (2004).
- [19] Salameh S., Schneider J., Laube J. Alessandrini A., Facci P., Seo J.W., Colombi Ciacchi L., Mädler L., [Adhesion Mechanisms of the Contactinterface of TiO₂ Nanoparticles in Films and Aggregates](#), *Langmuir*, **28(31)**: 11457-11464 (2012).
- [20] Laube J., Salameh S., Kappl M., Madler L., Ciacchi L.C., [Contact Forces Between TiO₂ Nanoparticles Governed by An Interplay of Adsorbed Water Layers and Roughness](#), *Langmuir*, **31(41)**: 11288-11295 (2015).
- [21] Fabre A., Salameh S., Ciacchi L.C., Kreutzer M.T., van Ommen J.R., [Contact Mechanics of Highly Porous Oxide Nanoparticle Agglomerates](#), *Journal of Nanoparticle Research*, **18**: (2016).

- [22] Tamadondar M.R., Zarghami R., Boutou K., Tahmasebpoor M., Mostoufi N., [Size of Nanoparticle Agglomerates in Fluidization](#), *Can. J. Chem. Eng., Wiley Online Library*, **94(3)**: 476-484 (2016).
- [23] Sokolov S. V., Kätelhön E., Compton R. G., [A Thermodynamic View of Agglomeration](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **119(44)**: 25093-25099 (2015).
- [24] Fabre A., ["Fluidized Nanoparticle Agglomerates, Formation, Characterization, and Dynamics"](#), Ph.D. Dissertation, Delft University of Technology, Delft, Netherlands, (2016).
- [25] Kendall K., Alford N.M., Birchall J.D., [Elasticity of Particle Assemblies as a Measure of the Surface Energy of Solids](#), *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **412(1843)**: (1987).
- [26] Kendall K., Weihs T.P., [Adhesion of Nanoparticles within Spray Dried Agglomerates](#), *Journal of Physics D: Applied Physics*, **25(1A)**: (1992).
- [27] Yoshimura H.N., Molisani A.L., Narita N.E., Cesar P.F., Goldenstein H., [Porosity Dependence of Elastic Constants in Aluminum Nitride Ceramics](#), *Materials Research*, **10(2)**: 127 (2007).
- [28] Hasselman D.P.H., [On the Porosity Dependence of the Elastic Moduli of Polycrystalline Refractory Materials](#), *Journal of the American Ceramic Society*, **45(9)**: 452-453 (1962).
- [29] Wang J.C., [Young's Modulus of Porous Materials](#), *Journal of Materials Science*, **19(3)**: 801-808 (1984).
- [30] Martin R.B., Haynes R.R., [Confirmation of Theoretical Relation between Stiffness and Porosity in Ceramics](#), *Journal of the American Ceramic Society*, **54(8)**: 410-411 (1971).
- [31] Phani K., Niyogi S., [Elastic Modulus-Porosity Relationship for Si₃N₄](#), *Journal of Materials Science Letters*, **6(5)**: 511-515 (1987).
- [32] Hertz H. [Über die Berührung fester elastischer Körper](#). (On the Contact of Elastic Solids). *J. Reine und Angewandte Mathematik*, **92(1)**: 156-171 (1882).
- [33] Fabre A., Clemente A., Balas F., Lobera M.P., Santamaria J., Kreutzer M.T., van Ommen J.R., [Modeling the Size Distribution in a Fluidized Bed of Nanopowder](#), *J. Environ Sci: Nano.*, **4**: 670-678 (2017).
- [34] Butt H. J., Kappl M., "Surface and Interfacial Forces", John Wiley & Sons, Inc. (2010).
- [35] Timoshenko S.P., Goodier J. N., "Theory of Elasticity", McGraw-Hill (1970).
- [36] Tamadondar M.R., Zarghami R., Boutou K., Tahmasebpoor M., Mostoufi N., [Size of Nanoparticle Agglomerates in Fluidization](#), *Can. J. Chem. Eng.*, **94(3)**: 476-484 (2016).
- [37] Xi X., Kim S.H., Tittmann B., [Atomic Force Microscopy based Nanoindentation Study of Onion Abaxial Epidermis Walls in Aqueous Environment](#), *Journal of Applied Physics*, **117**: 024703 (2015).
- [38] Bahramian A., Grace J.R., [Fluidization of Titania Nanoparticle Agglomerates in a Bench Scale Conical Vessel](#), *Powder Technology*, **310**: 46-59 (2017).