

МАШИНОЗНАВСТВО. ОБРОБКА МАТЕРІАЛІВ У МАШИНОБУДУВАННІ

УДК 539.3

І.Г. Грабар, д.т.н., проф.
О.І. Грабар, аспір.
Ю.О. Кубрак, асист.

Житомирський державний технологічний університет

РОЗРОБКА НАУКОВИХ ОСНОВ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРЕСУВАННЯ І СПІКАННЯ ПЕРКОЛЯЦІЙНОЇ КЕРАМІКИ З ГІДРОКСИЛАПАТИТУ

В статті наведено результати моделювання властивостей гідроксилapatитової перколяційної кераміки, впливу технологічних параметрів на структуру та характеристики міцності зразків, їх мікрохімічного аналізу, досліджено вплив середовищ з різним рН на дефект їх мас.

Вступ. Створенню нових матеріалів багатоцільового призначення, в тому числі – для сучасної медицини – приділяється все більше уваги. Одним із перспективних напрямків є створення перколяційної кераміки з хімічною та структурною будовою, максимально наближеною до відповідного біологічного матеріалу. Так, для сучасної ортопедії та стоматології як імплантат надзвичайно гарно зарекомендував себе гідроксилapatит. Дана робота присвячена розробці наукових основ виробництва та тестування експлуатаційних характеристик кераміки з гідроксилapatиту.

Вихідним матеріалом для виготовлення перколяційної кераміки був гідроксилapatит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, що виготовлявся за кількома технологіями Центром ортопедії і медичного матеріалознавства ТНЦ СО РАМН (м.Томськ, РФ, проф. Карлов А.В.) і поставлявся в лабораторію нових технологій ЖДТУ у вигляді гранульованих мікрочастинок з діапазоном розмірів 28...10 000 нм [1].

Аналіз публікацій і постановка задачі досліджень. Як відомо [2], при технологічних операціях пресування і спікання кераміки частинки вихідного агломерату можуть мати різний ступінь зв'язків із сусідніми частинками, що має суттєвий вплив на подальші властивості композиту, який формується. Відомо [2], [3], що стабільний гранульований склад вихідного порошкового матеріалу дозволяє з більшою достовірністю прогнозувати властивості майбутньої кераміки. Подальше пресування та спікання дозволяє отримати гарно структуровані кераміки з наперед заданими характеристиками міцності, що було однією з головних задач даної роботи.

Для розробки наукових основ технології пресування і спікання використовувались підходи механіки деформування мікронеоднорідних середовищ, геомеханіки, контактна взаємодія слабовзаємодіючих гранульованих матеріалів [2–16].

Розрахунок перколяційної кераміки (перкераміки) та виробів з неї на міцність передбачає вивчення пружно-деформованого стану, особливостей кінетики руйнування при статичному, тривалому, ударному і циклічному навантаженні. При цьому руйнування може починатися як з поверхневого шару, так і в об'ємі. Багато авторів [2–10] відмічають складність оцінки граничного стану і прогнозування характеристик міцності, пов'язаної із суттєвою нелінійністю процесів контактної взаємодії мікрочастинок і значною неоднорідністю пружно-деформованого стану поліфазної композиції, навіть розподілі тиску, близькому до однорідного.

Нами отримано умови та система параметрів, що дозволяють суттєво спростити дану задачу і отримати експертну систему в квазілінійному наближенні.

Сучасний стан розвитку дискретних методів разом зі зростаючими можливостями комп'ютерного моделювання дозволяють створювати ефективну методологію розрахунків комплексу властивостей композиту, що отримала вдалу назву – “комп'ютерний дизайн матеріалу” [2].

Подальший розвиток комп'ютерного дизайну матеріалу дозволить значно розширити можливості інтелектуального матеріалознавства, основною задачею якого є забезпечення отримання матеріалів з наперед заданими властивостями. Для цього важливе значення надається реалізації методів діагностики і управління параметрами структури на різних рівнях її самоорганізації:

- мікрорівень (атомний), де контролюється хімічна чистота компонентів;
- макрорівень (кераміка в цілому) – усереднені макрохарактеристики;
- мезорівень (рівень агломерата, окремої мікрочастинки, що є проміжним між мікро- і макрорівнем, і особливо легко виділяється саме в порошкових матеріалах) [2].

Мезомеханіка матеріалів, як новий науковий напрямок, сформований школою академіка Паніна В.С. всередині 80-х років ХХ століття [9–10], і розрізняє три основних об'єкти вивчення:

- пружні тіла з неперервною неоднорідністю і середніми параметрами по області, що значно перевищує розмір структурного елемента;
- тіла з включеннями іншої фази, що розглядаються на мікро- і макрорівнях;
- випадково-неоднорідні тіла.

Кожен із напрямків має свої особливості в розв’язках теорії пружності, специфіку математичних методів, але ці розв’язки граничними переходами можна підпорядкувати і узгодити один з одним.

Важливою особливістю в розробці наукових основ технології отримання гідроксилапатитової кераміки є розробка методів мікро-мезо-макромеханіки гранульованих середовищ [13–15].

В роботі [13] запропонована нова теорія деформування гранульованого середовища за межами пружності, що враховує як пружні, так і пластичні деформації, що суттєво спрощує розв’язок пружно-пластичних задач і дозволяє дослідити кінетику процесу від пружного стану до стану граничної рівноваги.

Характерною особливістю створення багатофункціональної перкераміки з гідроксилапатиту є необхідність, згідно з технічним завданням, створити двокомпонентний матеріал типу “матриця – система пор з заданими характеристиками”.

Пористі структури характеризуються рядом параметрів, сукупність яких дає повну уяву про властивості пористого матеріалу [12]:

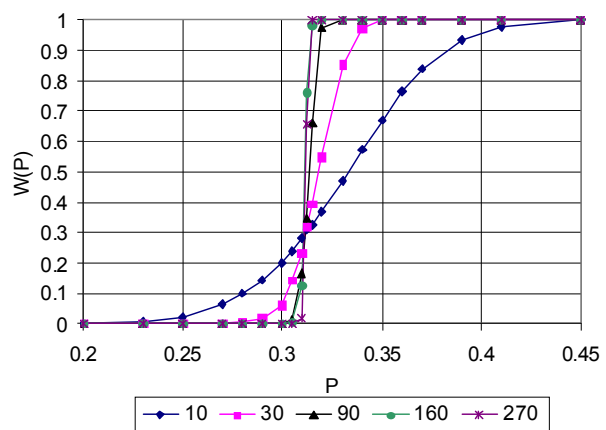
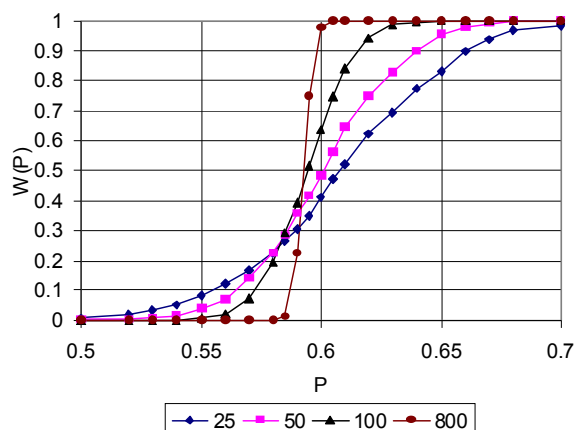
- пористість та її розподіл по об’єму;
- вид пористості (відкрита, замкнута, напіввідкрита чи тупикова);
- просвіт, форма та звивистість пор;
- розподіл пор за розмірами;
- стан поверхні пор;
- проникність та розподіл проникності по площі фільтрації;
- в’язкий та інерційний коефіцієнти;
- фізико-механічні властивості;
- умови формування (статичне і динамічне пресування, гідродинамічне та мундштучне) та спікання.

Комп’ютерне моделювання перколяційної кераміки. Традиційно для побудови перколяційно-фрактальних систем використовувалось значення критичної ймовірності заповнення (P^*), яке для плоскої моделі дорівнює 0,5927. Але це значення справедливе для моделей нескінченних розмірів. Розмір частинок перколяційної кераміки (20÷500 нм), а товщина покриття імплантатів досягає 5–50 мкм. Таким чином виникла необхідність оцінки P^* для кінцевомірної моделі заданих розмірів.

Методом статистичного моделювання на базі 10 000 разового повторення проводився статистичний розіграш виникнення з’єднуючого кластера в перколяційній кераміці, функції розмірів області $a \times b \times c$ та ймовірності $W(P)$ заповнення об’єму компонентою X (пустоти) в компоненті Y (частинки ГАП). За результатами моделювання побудовані залежності існування з’єднуючого кластера від ймовірності заповнення ґраток простору від R^1 до R^3 різного масштабу. Отримані значення критичних ймовірностей, що відповідають значенню 0,5 ймовірності заповнення.

Показано, що зміна критичної ймовірності від ймовірності заповнення середовища як для плоских моделей, так і для об’ємних, підкоряється статистиці, аналогічній розподілу Ферма – Дірака:

$$W(P) = [1 + \exp(L \cdot (P^* - P))]^{-1}, \tag{4}$$



а

б

Рис. 1. Залежність критичної ймовірності від ймовірності заповнення середовища для плоских моделей $L \times L$ (а), і для об'ємних $L \times L \times L$ (б)

З рис. 1 видно, що значення P^* як для $L \times L$, так і для $L \times L \times L$ набуває відповідно значень 0,5927 та 0,3118, що вказуються в літературі, при $L > 100$. Оскільки товщина НАР покриття може містити менше 100 частинок НАР кераміки, то є необхідність побудови залежностей для кінцевомірних моделей.

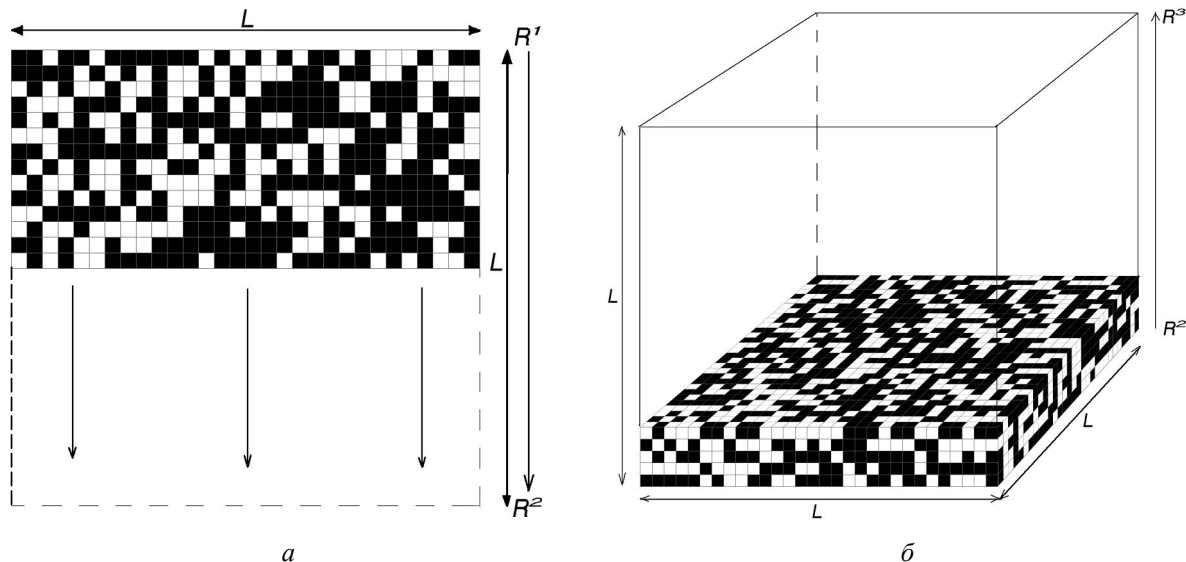


Рис. 2. Сценарій дослідження ґратки при переході від простору R^1 до R^2 (а) і від R^2 до R^3 (б)

На рис. 3, 4 наведені залежності зміни P^* від товщини шару H для простору $R^1 \rightarrow R^2$ для $L = 200, 400, 800, 10\,000$ (рис. 2) і для простору $R^2 \rightarrow R^3$ для $L = 200$. Криві для перших трьох значень були отримані експериментально. Залежність для значення 10 000 була отримана із перших трьох кривих, використовуючи апроксимовані залежності P^* від розміру досліджуваної ґратки для певних кроків.

У загальному випадку залежність, наведену під графіками, можна представити у вигляді:

$$P^*(H) = m \cdot H^{-n} + P_D^*, \tag{5}$$

де m, n – константи; P_D^* – критична ймовірність.

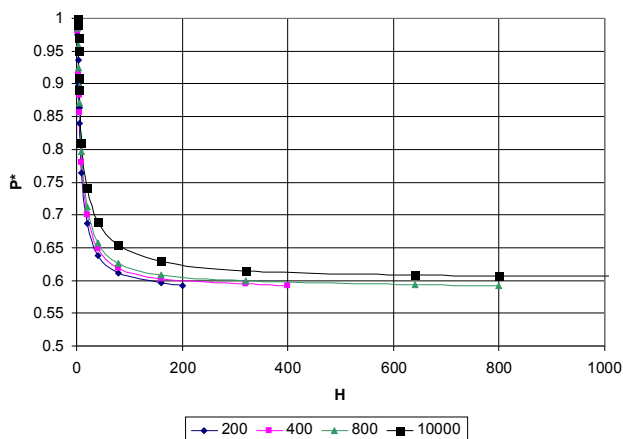


Рис. 3. Залежності зміни P^* від товщини шару для простору $R^1 \rightarrow R^2$ для $L = 200, 400, 800, 10\,000$.
Для $L = 200, P^*(H) = 0,483H^{-0,442} + 0,59$

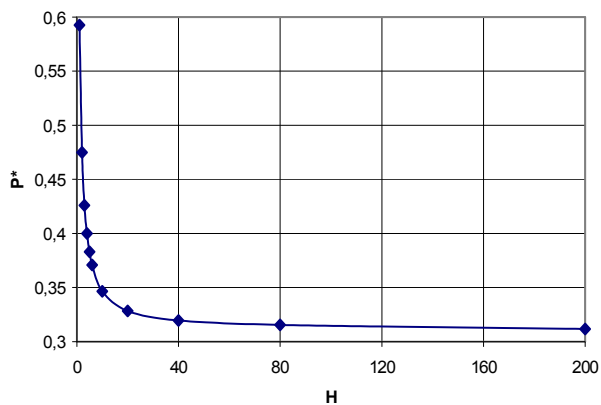


Рис. 4. Залежності зміни P^* від товщини шару для простору від R^2 до R^3 для $L = 200, P^*(H) = 0,286H^{-0,845} + 0,31$

Моделювання впливу технологічних параметрів. Виходячи із запропонованих ЖДТУ моделей, проведено дослідження залежностей зміни об'єму середовища після деформування. На рис. 5 показана залежність об'єму гідроксилапатиту проби 24А від зусилля пресування. Використовуючи отриману політропу ($P \cdot V^{11,622} = 1,84 \cdot 10^{20}$), можна обчислити, при якому зусиллі гідроксилапатит спресується до такої межі, що розмір пор буде практично дорівнювати 0. І, з огляду на значення критичної перколяції ($\approx 0,31$), обчислити значення зусилля, необхідного для досягнення заданих каналів (пор).

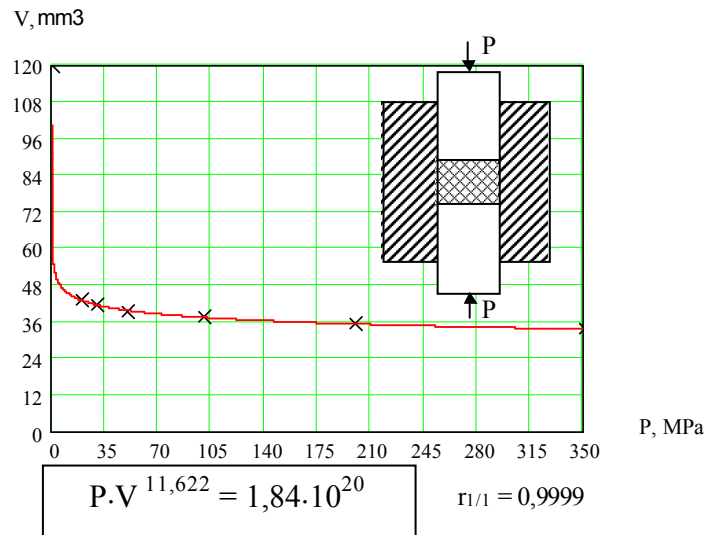
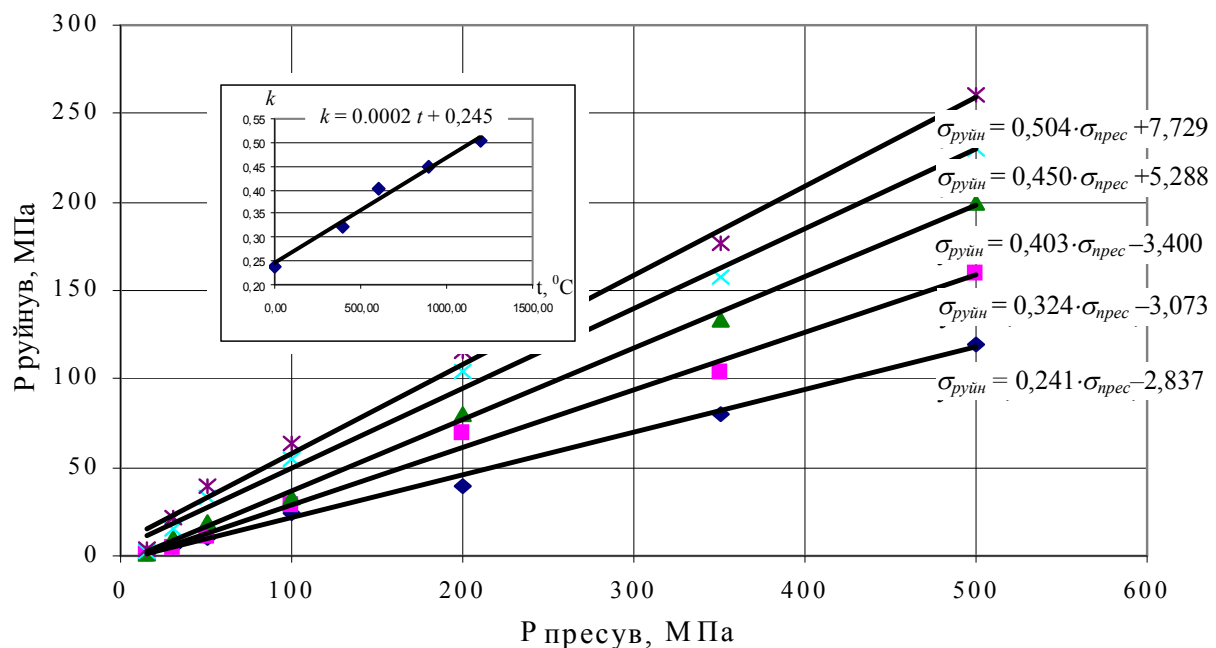


Рис. 5. Залежність об'єму гідроксилапатиту проби 24А від зусилля пресування, де r_1 – коефіцієнт кореляції

Технологія виготовлення пористої перколяційної кераміки являє собою вибір найбільш оптимального способу одержання матеріалу з заданою пористістю і заданими характеристиками міцності. У даному випадку для досягнення перерахованих вище характеристик необхідно підібрати таке зусилля пресування і температурну обробку, щоб одержати пори розміром 1–10 мкм і міцність, що перевищує міцність кістки (на стиск 10 МПа).

Для досягнення даних цілей отримали залежність зусилля руйнування від зусилля пресування і температури спікання. При зусиллях до 500 МПа гідроксилапатит спресовується до таких меж, що подальше пресування може позбавити зразки лабіринту кластерів. Температура спікання варіювалася в межах від 400 до 1200 °С.

На рис. 6 показано залежності характеристики міцності (зусилля руйнування) від зусилля пресування вихідної фракції гідроксилапатиту проби 24А при виготовленні зразків перкераміки.



◆ 0 ■ 400 ▲ 600 × 900 ✖ 1200

Рис. 6. Залежність зусилля руйнування від зусилля пресування при різних температурах спікання (проба 24А)

В результаті апроксимації методом найменших квадратів були отримані залежності виду:

$$\sigma_{руйн} = k \cdot \sigma_{прес} + c, \tag{6}$$

де k, c – коефіцієнти.

Коефіцієнт c близький до 0 у даних масштабах і ним можна знехтувати. Залежність коефіцієнта k від температури наведено на рис. 6. Підставляючи значення коефіцієнта k у вираз (6), одержимо залежність виду:

$$\sigma_{стиск} = (k_1 \cdot t + k_2) \cdot \sigma_{прес}, \tag{7}$$

де k_1, k_2 – коефіцієнти; t – температура спікання.

Після підстановки коефіцієнтів одержимо:

$$\sigma_{стиск} = (0,0002 \cdot t + 0,245) \cdot \sigma_{прес}. \tag{8}$$

Залежність (8) дозволяє отримати кераміку з заданими властивостями.

Дослідження мікрохімічного аналізу. При підвищенні температури спікання зразків гідроксилапатиту в них відбувалась зміна кольору. Колір зразків змінювався з білого на світло-зелений або голубий (рис. 7). Потрібно було визначити, що впливає на зміну кольору зразків і чи є цей фактор негативним при використанні перколяційної кераміки в біосистемах.

За даними лабораторій Тель-Авівського університету (проф. Гіла Розенман), за допомогою XPS аналізу, в зразках (29А-200-1000) було знайдено вміст магнію (Mg) (табл. 1) 1,28 %.

Таблиця 1

Елемент	C	O	Ca	P	Mg	Ca:P	Хімічна формула
Вміст, %	19.65	51.75	16.89	10.44	1.28	1.62	Ca _{9,7} (PO ₄) ₆ (OH) _{2,8}

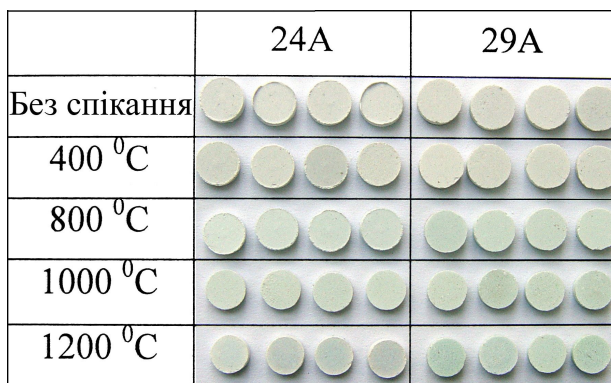


Рис. 7. Зміна кольору зразків гідроксилапатиту проб 24А, 29А в залежності від температури спікання зразків

За допомогою скануючої електронної мікроскопії був проведений хімічний аналіз на вміст домішок в зразках гідроксилапатиту проб 24А, 29А, 31SM. Для досліджень було використано електронно-зондовий рентгенівський мікроаналіз. Джерелом збудження при даному аналізі є електронний зонд. Виміри проводились за допомогою енергодисперсійного спектрометра з параметрами сканування: збільшення – 500; напруга – 20 кВ; струм зонда – $2 \cdot 10^{-9}$ А; поріг виявлення – 0,05 %; діапазон реєстрацій – від Na і вище; експозиція накопичення спектра – 1000 с; роздільна здатність – 200 еВ; локальність аналізу – 1 мкм.

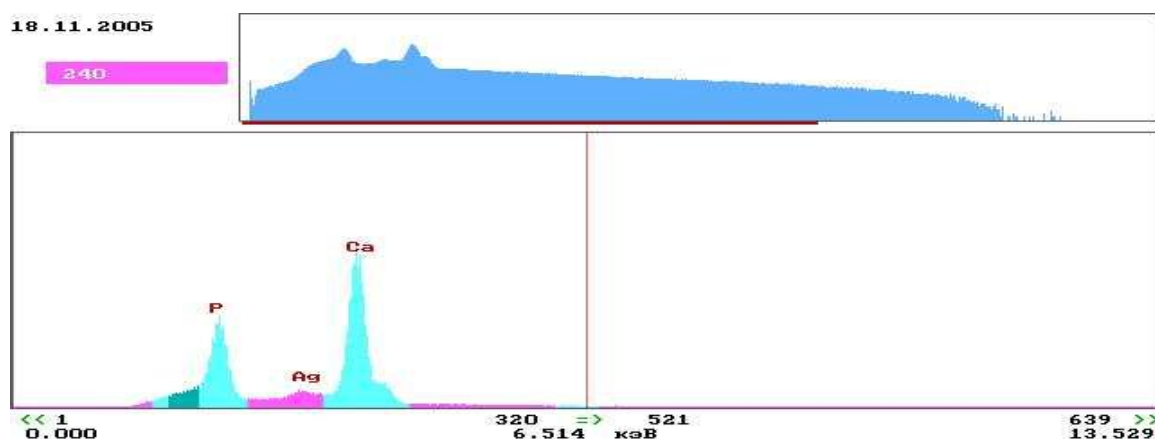


Рис. 8. Спектрограма зразка 24А-200-0

Перед скануванням на зразки було напилено тонкий шар срібла (≈ 10 нм) для забезпечення стікання заряду.

Після обробки отриманих спектрограм було визначено кількісний вміст домішок в зразках (табл. 2). Магній даним методом визначений не був. У першу чергу на це впливає низька (200 eV) роздільна здатність спектрометра. Оскільки магній знаходиться на шкалі біля фосфору, то шлейф піка фосфору (рис. 8) може не дозволяти виявити низьку концентрацію Mg. Але в зразках, що були спечені при температурах 1000–1200 °С, було виявлено наявність хрому та заліза, що свідчить про можливість забруднення зразків ГАП при спіканні.

Таблиця 2

Зразки	Вміст сполук, %				
	P	Ca	Cr	Fe	Разом
29-200-0	28.870	71.130	0.000	0.000	100.000
24-200-0	31.040	68.960	0.000	0.000	100.000
31-200-0	32.663	67.337	0.000	0.000	100.000
29-200-1000	44.481	54.929	0.238	0.351	100.000

Закінчення табл. 2

Зразки	Вміст сполук, %				
	P	Ca	Cr	Fe	Разом
24-200-1000	31.984	68.016	0.000	0.000	100.000
31-200-1000	36.067	63.933	0.000	0.000	100.000
29-200-1200	33.191	66.727	0.068	0.013	100.000
24-200-1200	32.136	67.850	0.000	0.014	100.000

Для більш точного визначення кількості домішок було проведено атомно-абсорбційну спектрометрію на визначення найбільш “підозрілих” елементів.

Для проведення даних дослідів було підготовлено проби:

- 1) зразки були розтерті в ступці до однорідного стану;
- 2) відважено по 0,01 г зразків (29А-200-0 і 29А-200-1000);
- 3) додано 0,5 мл концентрованої соляної кислоти;
- 4) отриманий порошок повністю розчинився;
- 5) було доведено об’єм проби до 10 мл.

Результати вимірів представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Код	29А-200-0		29А-200-1000	
	Конц. мг/кг	%	Конц. мг/кг	%
Cr	34,7	0,00347	50,6	0,00506
Cu	30,9	0,00309	12,8	0,00128

Fe	387,6	0,03876	316,1	0,03161
Mg	1,86	0,00019	1,84	0,00018
Mn	111,4	0,01114	124,3	0,01243
Ni	62,2	0,00622	62,1	0,00621

Майже однакові результати для “сирих” зразків та зразків, що пройшли спікання, свідчать про наявність таких елементів, як залізо, марганець та ін. у вихідному матеріалі.

Дослідження дефекту маси в середовищах з різним рН. Дослід проводився в динамічному та статичному режимах. Динамічний режим – збурення зразків, занурених в розчин з заданим рН, з коливанням пробірки амплітудою +30 градусів і частотою 60 циклів на хвилину. Для статичного режиму використовувалась чашка Петрі.

Опис експерименту:

1. Зважувалось 20 готових сухих зразків проби 29А, виготовлених масовим способом шляхом пресування в багатомірній матриці при тиску 200 МПа та подальшому спіканні при 1000 °С протягом 2 годин (1-ша партія).
2. Зважувалось 20 ідентичних зразків для 2-ої партії.
3. Пробірка установки та чашка Петрі наповнювались однаковою кількістю рідини з рН = 3 – по 30 мл.
4. Першу партію запускали в установку для динамічних дослідів та збовтували протягом 1 години.
5. Одночасно другу партію запускали в чашку Петрі та залишали на 1 годину.
6. Через 1 годину зразки виймалися на марлеву підкладку, накривались зверху марлею та залишалися на 1 хвилину, використана рідина виливалась.
7. Потім зразки зважувались та виявлялась різниця маси, результати заносились до бази даних.
8. Після зважування зразки засипались в нову рідину – 1-ша партія в установку, 2-га партія – в чашку Петрі. Через годину дослід повторювався.
9. Після дослідів зразки сушилися в печі протягом 20 годин при температурі 75 °С.

Всього зразки пройшли 3 запускання і сушку, після якої вони знову зважувались та вираховувалась різниця мас з початковими результатами. Досліди було проведено для середовищ з рН = 3, рН = 5, рН = 7 (рис. 9, 10).

Після короточасних експериментів було запущено аналогічний експеримент тривалістю в 24 години. Через 24 години зразки зважувались та вираховувався відсоток співвідношення початкової маси до отриманої. Після чого зразки сушили в пічці при $t = 75\text{ °C}$ протягом 20 годин і знову зважували.

Різноманітні досліді на дефект маси дозволяють дослідити систему поглинання рідини зразками перколяційної кераміки.

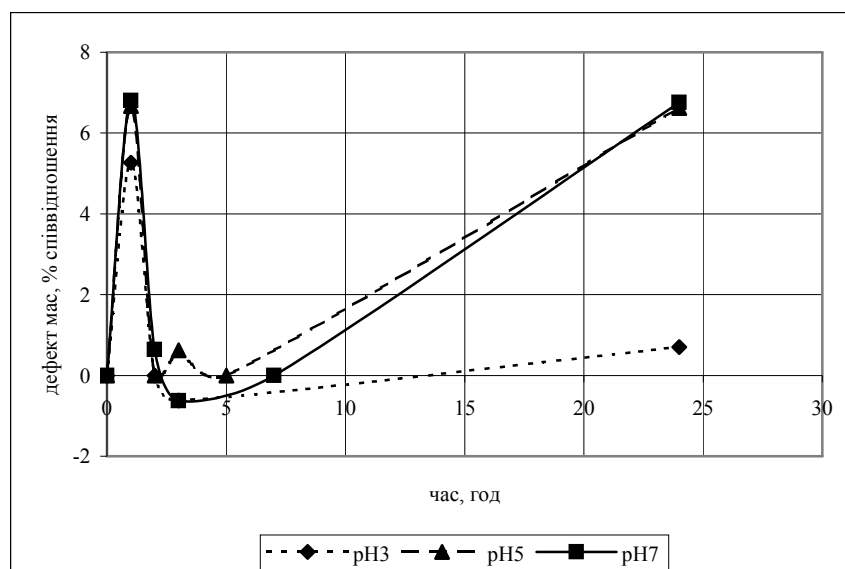


Рис. 9. Діаграма дефекту маси для різних рН, статика

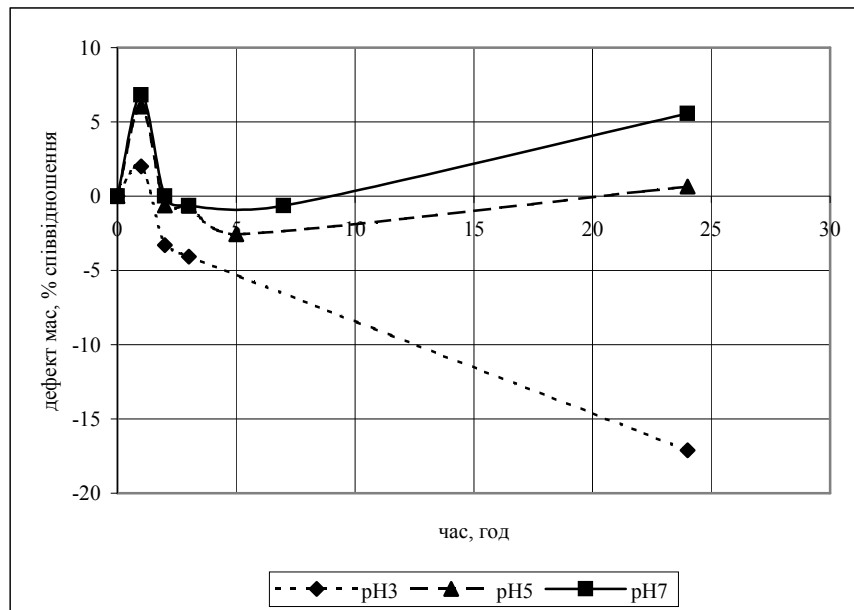


Рис. 10. Діаграма дефекту маси для різних рН, динаміка

Основні результати і висновки.

1. На кінцевомірних моделях побудовані залежності зміни P^* від товщини шару перколяційно-фрактальної суміші (частинки ГАП – пористі) при переході $R^1 \Rightarrow R^2 \Rightarrow R^3$, що дозволяють наблизитися до побудови математичної моделі $P^*(L, H, D)$ для створення плоских та об'ємних перколяційно-фрактальних середовищ з наперед заданими геометричними розмірами.

2. Побудована політропа зусилля пресування від об'єму кераміки дозволяє розраховувати необхідну пористість кераміки як функцію зусилля пресування.

3. Результатом проведених досліджень є створення моделі залежності силових характеристик кераміки (зусилля руйнування) від технологічних параметрів (зусилля пресування та температура спікання):

$$\sigma_{\text{стиск}} = (0,0002 \cdot t + 0,245) \cdot \sigma_{\text{прес}}, \quad r_{1/1} = 0,94.$$

4. Проведено дослідження хімічного складу перколяційної кераміки до спікання та після спікання під дією різних температурних режимів. Виявлено в складі матеріалу Fe та Cr, що може впливати на зміну кольору (на голубий, зелений) при підвищенні температури спікання.

5. Проведено дослідження впливу середовищ з різним рівнем рН на перкольовану кераміку. Визначено, що при проходженні потоку рідини з різним рівнем рН кераміка втрачає масу, проходить вимивання матеріалу. Підраховано, що при збуренні в середовищі з рН = 3 кераміка втрачає 0,88 % об'єму на годину, при рН = 5 – 0,23 %/год, при рН = 7 – 0,05 %/год. Це накладає обмеження на використання даних матеріалів у середовищах з низьким рівнем рН.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Грабар І.Г., Кубрак Ю.О., Грабар О.І. Моделювання властивостей і технології виготовлення перколяційно-фрактальної кераміки з гідроксилпатиту. – В кн.: Процеси механічної обробки в машинобудуванні. Випуск 2. – Житомир: ЖДТУ. – 2005. – С. 11–18.
2. Семенова Т.В., Шилько С.В., Ковтун В.А. Мезомеханический анализ гранулированных материалов при контактном нагружении (обзор) // Механика композиционных материалов и конструкций (МКМ и К). – Т. 7. – № 2. – 2001. – С. 189–205.
3. Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977. – 400 с.
4. Кравчук А.С., Майборода В.П., Уржумцев Ю.С. Механика полимерных и композиционных материалов. – М.: Наука, 1985. – 304 с.
5. Грабар І.Г. Термоактивационний аналіз і синергетика руйнування. – Житомир: ЖІТІ. – 2002. – 312 с.
6. Скороход В.В., Штерн М.Б., Мартинова И.Ф. Теория нелинейно-вязкого и пластического поведения пористых материалов // Порошковая металлургия. – 1987. – № 8. – С. 23–30.

7. Головчак В.Г. Модельные задачи в геологической теории спекания // Порошковая металлургия. – 1999. – № 1–2. – С. 20–26.
 8. Григорьев А.К., Рудской А.И., Колесников А.В. Математическая модель упруго-пластического деформирования пористых спеченных материалов. Сообщение 1 // Порошковая металлургия. – 1992. – № 11. – С. 32–38.
 9. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. – Новосибирск: Наука, 1985. – 232 с.
 10. Физическое мезомеханическое и компьютерное конструирование материалов // Под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука. – 1995. – Т. 1. 298 с.
 11. Кадушников Р.М., Скороход В.В., Лыков О.Б. Компьютерное моделирование эволюции микроструктуры двухфазных полидисперсных материалов при спекании // Порошковая металлургия. – 1993. – № 4. – С. 13–20.
 12. Сидняев Н.И. Численное моделирование получения проницаемых порошковых материалов, формирующихся при спекании. – МКМ и К. – Т. 10. – № 2. – 2004. – С. 93–108.
 13. Ширко Н.В., Кондратьев Д.С., Стеценко П.В. Деформационная теория в механике гранулированных сред // МКМ и К. – 2002. – Т. 8. – № 4. – С. 555–569.
 14. Паринов И.А. Критерии пластичности и законы течения для процесса уплотнения ВТСП порошкообразных прекурсоров // МКМ и К. – 2002. – Т. 8. – № 2. – С. 172–182.
 15. Черноус Д.А., Шилько С.В. Упрощенные модели деформирования изотропных пористых материалов. – МКМ и К. – 2002. – Т. 8. – № 3. – С. 437–446.
 16. Надаи А. Пластичность и разрушение твердых тел. – М.: Мир. – 1969. – 647 с.
- Робота виконана за підтримки проекту Євросоюзу ЄС № FP6-504937-1.

ГРАБАР Іван Григорович – доктор технічних наук, професор, перший проректор, проректор з наукової роботи Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- міцність конструкцій;
- нелінійні явища та моделі;
- синергетика;
- нові технології, екологія.

КУБРАК Юрій Олександрович – асистент кафедри автомобілів та механіки технічних систем Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- перколяційні процеси;
- синергетика;
- нанотехнології.

ГРАБАР Ольга Іванівна – аспірант Житомирського державного технологічного університету.

Наукові інтереси:

- біотехнології;
- синергетика;
- нові технології.

Подано 06.01.2006

УДК. 539.3

Разработка научных основ и моделирование процессов прессования и спекания перколяционной керамики из гидроксилapatита. / Грабар И.Г., Кубрак Ю.А., Грабар О.И. /

В статье приведены результаты моделирования свойств гидроксилapatитовой перколяционной керамики, влияния технологических параметров на структуру и характеристики прочности образцов, их микрохимического анализа, исследовано влияния сред с разным рН на дефект их масс.

УДК. 539.3

Modelling of scientific basis and modelling the methods of pressure and sintering the percolation-fractal hydroxyapatite ceramics. / Grabar I.G., Kubrak Y.A., Grabar O.I./

In article results of modeling hydroxyapatite percolation ceramics properties, of technological parameters influence on structure and strength characteristics of the samples, of microchemical analysis are shown. Influence of the medias with different pH level on mass defect are investigated.