



نشریه علمی - پژوهشی

دوره چهارم شماره ۴ زمستان ۱۳۹۴

ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۵ طبق بخشنامه‌ی شماره‌ی ۳/۲۳۳۲۰۰ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجه‌ی علمی - پژوهشی گردیده است.

**صاحب امتیاز:**

انجمن سرامیک ایران

**مدیر مسئول:**

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

**سر دبیر:**

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

**هیئت تحریریه:**

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادی‌پور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساچ، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده‌ی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: [www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)

پست الکترونیکی: [Info@ijcse.ir](mailto:Info@ijcse.ir)

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

### گروه مشاوران:

- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ◀ دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر عبدالرضا سیم‌چی - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ابوالقاسم عطایی - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر پروین عزیزاده - دانشگاه تربیت مدرس
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ مهندس حسین قصاعی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمد علی هادیان - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر عباس یوسفی - موسسه تحقیقاتی پرتاووس مشهد

### داوران این شماره:

- ◀ دکتر محمد باوند وندچالی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مهدی قاسمی کاکرودی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر علیرضا سوری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین‌المللی قزوین
- ◀ دکتر بیژن افتخاری یکتا - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ مهندس فاطمه حسین‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران

## فهرست مقالات

- ۱ تعیین شرایط بهینه سنتز نانو پودر هیدروکسید کلسیم به روش رسوب‌دهی با بکارگیری طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD)  
گلسا موسوی، رسول صراف مأموری
- ۱۱ اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار سنتز احتراقی پودر کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  سنتز شده در ماکروویو  
اویس نکیسا، محمد باوند وندچالی، حامد صمدی
- ۲۵ ساخت و مشخصه‌یابی پنجره‌های مادون قرمز از جنس شیشه‌ی کالکوژنیدی  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$   
مجید طاووسی، عباس حسینخانی، علی قاسمی
- ۳۹ بررسی رفتار زینترپذیری، تبلور و ویژگی‌های دی الکتریک کامپوزیت‌های تهیه شده از میکروذرات مولایت و شیشه ZBS ( $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ )  
مرجان اکبریور، تورج عبادزاده، سارا بنی‌جمالی
- ۵۳ بررسی رفتار الکتروتنگش در پیروسرامیک بدون سرب  $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$   
راضیه حیاتی، محمد علی بهره‌ور، تورج عبادزاده
- ۶۷ سنتز کاربید تیتانیوم به روش سنتز احتراقی فعال‌شده با گرمایش ماکروویو  
مرتضی دستجردی، سید محمد زانیار ابراهیمی، عارف قنبری، مسعود سکاکی، محمد شیخ شاب بافقی
- ۷۹ بررسی تاثیر بورات آلومینیوم و منیزیا بر خواص مکانیکی و ریز ساختاری بدنه‌های کوراندوم-مولایتی  
نجمه نوروزی، رحیم نقی‌زاده، حمیدرضا رضایی، ابراهیم قاسمی



## تعیین شرایط بهینه سنتز نانو پودر هیدروکسید کلسیم به روش رسوب‌دهی با بکارگیری طراحی آزمایش ترکیب مرکزی (CCD)

گلسا موسوی، رسول صراف مأموری\*

گروه سرامیک، بخش مهندسی مواد، دانشگاه تربیت مدرس

\*rsarrafm@modares.ac.ir

### چکیده:

هدف از این پژوهش بررسی تأثیر هم‌زمان متغیرهای گوناگون، بر سنتز نانو ذرات هیدروکسید کلسیم  $(Ca(OH)_2)$ ، به روش رسوب‌دهی با استفاده از روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی بود. مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل نیترات کلسیم  $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ ، هیدروکسید سدیم  $(NaOH)$ ، و نیز آب و الکل به منظور انحلال این دو پودر انتخاب شد. به منظور یافتن شرایط بهینه، جهت دستیابی به ذراتی در اندازه‌ی نانومتری، روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی با استفاده از سه متغیر دما، نسبت واکنش دهنده‌ها و درصد الکل در پنج سطح مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. با استفاده از این روش طراحی آزمایش و به کمک نرم‌افزار *Design Expert*، جدول مربوط به انجام ۲۰ آزمایش طراحی شد. نرم‌افزار *Design Expert* به این منظور توسعه یافته است تا به کاربر در طراحی و تفسیر یک آزمایش چند متغیری کمک کند. در این جدول کمینه و بیشینه‌ی دما به ترتیب برابر ۲۵ و ۸۵ درجه سانتی‌گراد، کمینه و بیشینه نسبت مواد اولیه به ترتیب برابر ۰/۵ و ۱/۵ و کمینه و بیشینه درصد الکل به ترتیب برابر صفر تا ۱۰۰٪ در نظر گرفته شد. سپس هیدروکسید کلسیم با استفاده از واکنش دو ماده‌ی اولیه در محیطی شامل آب و الکل سنتز شد. در انتها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش پرتوی ایکس، نرم‌افزار *AxioVision* و نیز با کمک نرم‌افزار *Design Expert* سنتز نانوذرات هیدروکسید کلسیم تأیید و تأثیر پارامترهای مختلف بر سنتز این ماده بررسی شد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۲۲

پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۲۹

### کلید واژه:

نانوذرات، هیدروکسید کلسیم، سنتز شیمیایی، طراحی آزمایش *CCD*.

### ۱- مقدمه

جمله کاربردهای این ماده می‌توان به تصفیه شکر [۱]، سفید کنندگی [۱]، تصفیه آب [۳]، کنترل آلودگی [۴]، حفاظت آثار چوبی در بناهای تاریخی [۵] و ایجاد خاصیت آنتی‌باکتریال هنگام عصب‌کشی در دندانپزشکی [۶] اشاره کرد.

هیدروکسید کلسیم یک ماده‌ی معدنی با فرمول شیمیایی  $Ca(OH)_2$  و یکی از موادی است که کاربردهای شیمیایی، صنعتی، پزشکی و ساختمانی گسترده‌ای دارد [۱ و ۲]. از



یکی دیگر از روش‌های سنتز هیدروکسید کلسیم، رسوب در محیطی با واسطه‌ی آلی است. دی و سالوادوری [۱۰] در پژوهشی، کلرید کلسیم دی هیدراته را در 1,2-ethanediol (ED) و 1,2-propanediol (PD) در شرایط حمام ثابت دما حل کردند. سپس NaOH حل شده در آب را قطره قطره به این محلول افزودند. در ادامه ذرات تشکیل شده که دارای ابعاد میکرون هستند، تحت خلاء توسط پالایش داغ از محلول جدا شدند. قابلیت حل شدن بالای هیدروکسید کلسیم در حلال آلی نسبت به آب، سنتز این ماده را با این روش مشکل کرده است. همچنین مواد آلی استفاده شده به ذرات چسبیده و باعث آگلومره شدن ذرات می‌شود. در نتیجه محصول نهایی در ابعاد میکرون است که شامل نانو ذرات به هم چسبیده می‌باشد.

رسوبدهی فرایندی است که در اثر غیر تعادلی بودن فاز مایع، یک ماده‌ی جامد جدید ایجاد شده و بعد از آن مراحل رشد و آگلومره شدن فاز جامد، انجام می‌شود [۱۱]. این فرایند با تهیه‌ی یک محلول یکنواخت حاوی کاتیون‌های مورد نظر، آغاز می‌شود. سپس این محلول با یک عامل رسوب دهنده‌ی مناسب مخلوط شده تا فاز مورد نظر ته نشین شود [۱۲]. روش رسوبدهی یک روش ساده، ارزان و کارآمد جهت سنتز بسیاری از مواد در صنعت می‌باشد [۱۳]. متغیرهای گوناگونی در سنتز یک ماده به روش رسوبدهی مؤثر هستند. مهم‌ترین این متغیرها شامل دما، pH، فوق اشباع، درصد افزودنی، مدت زمان انجام واکنش، اثر هم زدن و درصد حلال آلی است [۱۴]. جهت سنتز هیدروکسید کلسیم به این روش، ویلهمی و همکاران [۱۵] گزارش کرده‌اند که رسوب هیدروکسید فلزات با استفاده از نمک

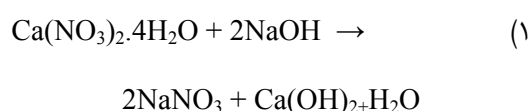
نانوذرات هیدروکسید کلسیم با روش‌های گوناگونی تهیه می‌شود که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: سونوشیمی، میکروامولسیون، رسوب در محیط واسطه‌ی آلی و رسوبدهی [۷ و ۸].

ستوسر و همکاران [۷] هیدروکسید کلسیم را به روش سونو شیمی سنتز کردند. این محققین ابتدا استات کلسیم و هیدروکسید سدیم را تحت امواج اولتراسونیک قرار دادند تا واکنش صورت گیرد. در نتیجه‌ی واکنش، مخلوطی از نانوساختارهای هیدروکسید کلسیم و کربنات کلسیم به عنوان ترکیب حد واسط تشکیل و سپس در نتیجه‌ی خشک کردن در دمای پایین، نانو ذرات هیدروکسید کلسیم به عنوان محصول نهایی واکنش شناسایی شد. این روش به دلیل نیاز به دستگاه نسبتاً گران اولتراسونیک برای صنعتی شدن کاندید مناسبی نمی‌باشد. به علاوه در این روش کنترل هم زمان تمام پارامترها توسط محققین انجام نشده است.

استفاده از میکروامولسیون‌ها یکی از راه‌های دیگر سنتز کنترل شده نانوذرات است. نانی و دی [۹] در پژوهشی توانستند نانوذرات هیدروکسید کلسیم را با این روش تولید کنند. در این پژوهش میکروامولسیون‌هایی که حاوی غلظت‌های مختلف از محلول‌های NaOH و CaCl<sub>2</sub> بودند تهیه و در دمای ۱۰ °C و ۲۵ °C بررسی شدند. در این پژوهش از C<sub>12</sub>E<sub>4</sub> و Igepal-CO520 به عنوان افزودنی استفاده گردید. نتایج این کار نشان داد که امکان سنتز نانوذراتی با اندازه متوسط ۲-۱۰ نانومتر وجود دارد و میانگین اندازه ذرات به درصد وزنی NaOH و CaCl<sub>2</sub> وابسته است. در این روش محصول تولید شده مستعد کربوناسیون در اتمسفر CO<sub>2</sub> است و بیشترین استفاده از این روش برای سنتز ذرات ریز CaCO<sub>3</sub> می‌باشد.



مربوطه، تحت تأثیر دما و زمان واکنش است. همچنین یورا و همکاران [۱۶] و نیز همدا و همکاران [۱۷] پس از سنتز هیدروکسید کلسیم نشان دادند که انتخاب حلال آلی می‌تواند بر روی اندازه و شکل ذرات هیدروکسید به دست آمده از واکنش رسوب تأثیر داشته باشد.



به منظور بررسی تأثیر هم‌زمان متغیرها و با هدف انجام کمترین تعداد آزمایش، از روش رویه‌ی پاسخ Response (surface method) استفاده می‌شود. روش ترکیب مرکزی یکی از متداول‌ترین روش‌های خانواده رویه پاسخ است. این روش با کاهش تعداد آزمایش‌ها باعث صرفه‌جویی در وقت و هزینه می‌شود و روشی ساده، مؤثر و اصولی برای بهینه کردن عملکرد، هزینه و کیفیت طراحی‌هاست [۱۸ و ۱۹]. نرم‌افزار Design Expert به این منظور توسعه یافته است تا به کاربر در طراحی و تفسیر یک آزمایش چند متغیری کمک کند. همچنین، طیف وسیعی از نمودارهای سه بعدی را نشان می‌دهد که در آن‌ها چگونگی تغییر پاسخ‌ها بر مبنای متغیرها قابل مشاهده است [۲۰].

در پژوهش حاضر، هدف بررسی تأثیر هم‌زمان متغیرهای واکنش در سنتز نانوذرات هیدروکسید کلسیم و رفع مشکلات موجود بیان شده در پژوهش‌های گزارش شده فوق می‌باشد. در این راستا روش رسوب‌دهی و استفاده از طراحی آزمایش CCD جهت دستیابی به نانو ذرات هیدروکسید کلسیم با ضخامتی در ابعاد نانو از اهداف دیگر این پژوهش می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه در این پژوهش شامل پودر نیترات کلسیم آبدار



جدول ۱- طراحی آزمایش به روش CCD.

آزمایش	A = دما °C	B = نسبت مواد اولیه	C = درصد الکل
۱	۷۳	۰/۷	۸۰
۲	۲۵	۱/۰۰	۵۰
۳	۵۵	۰/۵	۵۰
۴	۵۵	۱/۵	۵۰
۵	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۶	۷۳	۰/۷	۲۰
۷	۵۵	۱/۰۰	۰
۸	۳۷	۰/۷	۸۰
۹	۷۳	۱/۳۰	۲۰
۱۰	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۱	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۲	۳۷	۱/۳۰	۲۰
۱۳	۸۵	۱/۰۰	۵۰
۱۴	۳۷	۱/۳۰	۸۰
۱۵	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۶	۷۳	۱/۳۰	۸۰
۱۷	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۸	۵۵	۱/۰۰	۵۰
۱۹	۳۷	۰/۷۰	۲۰
۲۰	۵۵	۱/۰۰	۱۰۰

حدود  $73^{\circ}\text{C}$ ، نسبت مواد اولیه  $0.7$  و درصد الکل  $80\%$  باشد تا پودری با ضخامت  $76/561\text{ nm}$  و با قطر  $451/5\text{ nm}$  به دست آید.

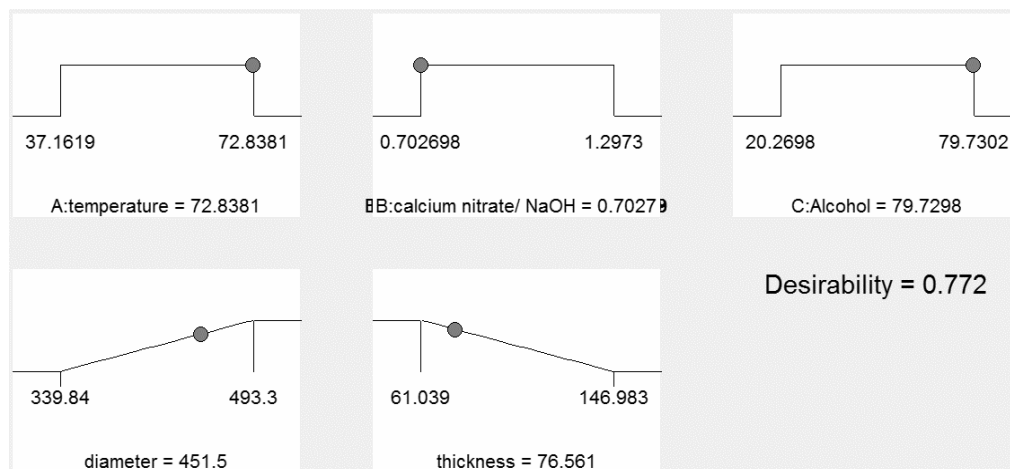
در ادامه در شکل ۲ مقادیر پارامتر  $p$ -value در دو حالت (a) قطر و (b) ضخامت آورده شده است. با توجه به اینکه هر چقدر پارامتر  $p$ -value برای یک متغیر کمتر از  $0.05$  باشد تأثیر آن متغیر بیشتر است، مشخص شد که برای ضخامت، درصد الکل و برای قطر، نسبت مواد اولیه تأثیرگذارترین متغیرها است.

### ۳- نتایج و بحث

پس از اندازه‌گیری قطر و ضخامت تمام نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار AxioVision SE64 Rel. 4.9.1، به کمک نرم‌افزار Design Expert، مقدار بهینه رسم و در شکل ۱ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۱، شرایط آزمایش ۱ در جدول ۱، به عنوان شرایط بهینه، انتخاب شد. بدین معنی که برای سنتز پودری با بیشترین سطح مقطع و کمترین ضخامت، باید دما در





شکل ۱- شرایط بهینه در نرم افزار Design Expert

ANOVA for Response Surface Quadratic model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	28812.75	9	3201.42	20.50	< 0.0001	significant
A-temperatur	2530.57	1	2530.57	16.20	0.0024	
B-calcium nit	8896.84	1	8896.84	56.97	< 0.0001	
C-Alcohol	1638.60	1	1638.60	10.49	0.0089	

(a): diameter

ANOVA for Response Surface Linear model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	6396.68	3	2132.23	20.85	< 0.0001	significant
A-temperatur	1.16	1	1.16	0.011	0.9165	
B-calcium nit	1441.79	1	1441.79	14.10	0.0017	
C-Alcohol	4953.73	1	4953.73	48.45	< 0.0001	

(b): thickness

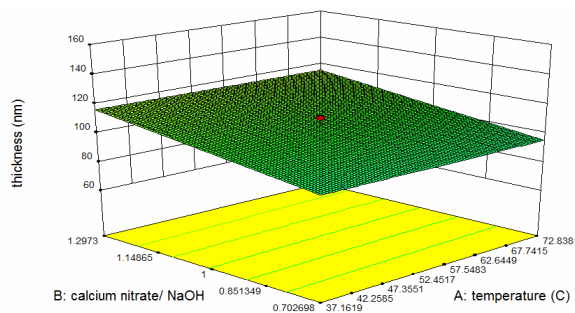
شکل ۲- تعیین درجه تأثیر گذاری متغیرها در سنتز نانوذرات  $Ca(OH)_2$  با روش رسوب دهی.

بیان کرد که دما به طور همزمان بر سرعت جوانه زنی و رشد تأثیر گذار بوده و به این ترتیب در اندازه‌ی نهایی ذرات سنتز شده مؤثر است. با افزایش دما سرعت هر دو فرایند جوانه زنی و رشد افزایش می‌یابد که در سرعت جوانه زنی بیشتر، متوسط اندازه‌ی ذرات سنتز شده کوچک‌تر و در سرعت رشد بیشتر متوسط اندازه‌ی ذرات بزرگتر خواهد بود.

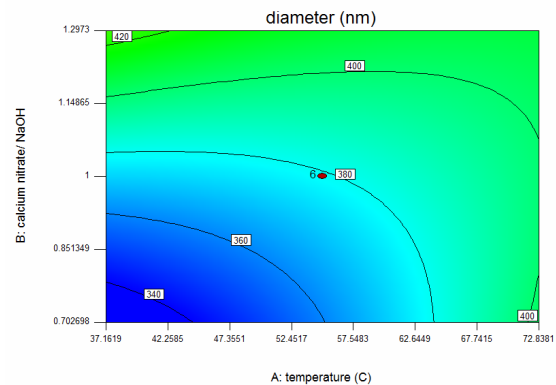
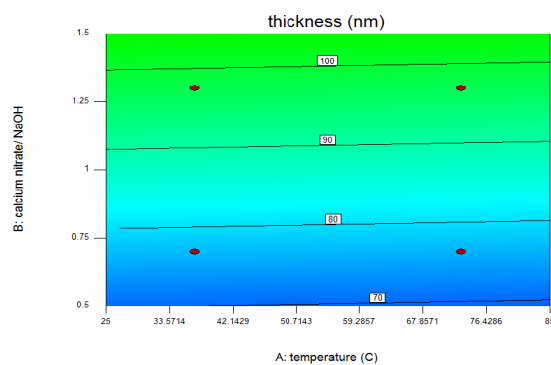
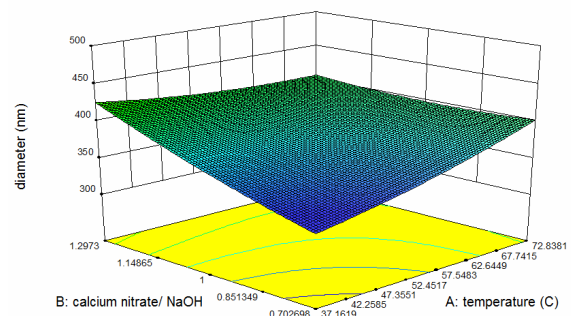
در شکل ۳ و ۴ منحنی سه بعدی تغییرات قطر و ضخامت با تغییرات دما و نسبت مواد اولیه آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود با افزایش دما و نسبت مواد واکنش دهنده، قطر ذرات نیز افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش نسبت واکنش دهنده‌ها، ضخامت کاهش می‌یابد ولی دما تأثیر زیادی بر روی آن ندارد. علت این تغییرات را می‌توان چنین



دهنده، مقدار ماده‌ی موجود برای رسوب افزایش یافته و در نتیجه اندازه ذرات نیز بزرگ‌تر شده است. در نتیجه برای داشتن پودری با بیشترین سطح مقطع و کمترین ضخامت باید نسبت مواد اولیه مقاداری اِپتیمم باشد.



به علاوه در نسبت مواد واکنش دهنده کمتر، جوانه‌زنی با سرعت کمتری انجام می‌شود و بنابراین تعداد جوانه‌های شکل گرفته در محلول، کاهش می‌یابد. در این حالت کنترل سرعت رشد، می‌تواند بر اندازه‌ی ذرات حاصل از رسوب تاثیرگذار باشد. از طرفی با افزایش نسبت مواد واکنش



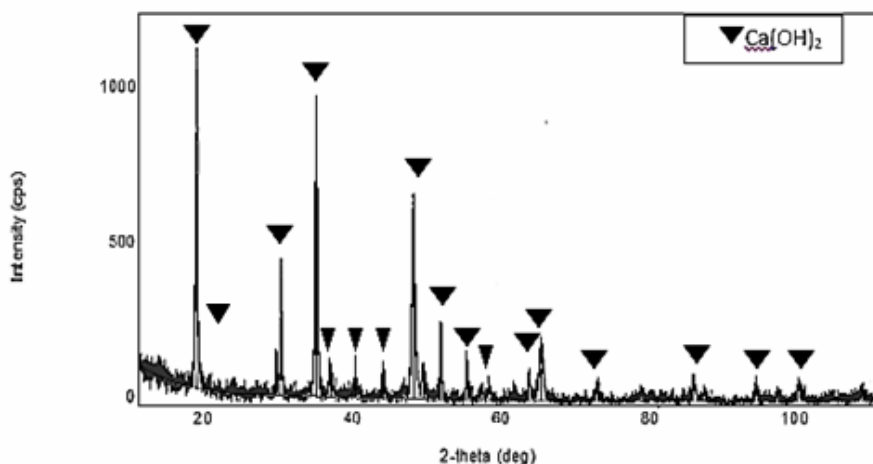
شکل ۴- منحنی سه بعدی تغییرات ضخامت با تغییرات دما و نسبت مواد اولیه.

شکل ۳- منحنی سه بعدی تغییرات قطر با تغییرات دما و نسبت مواد اولیه.

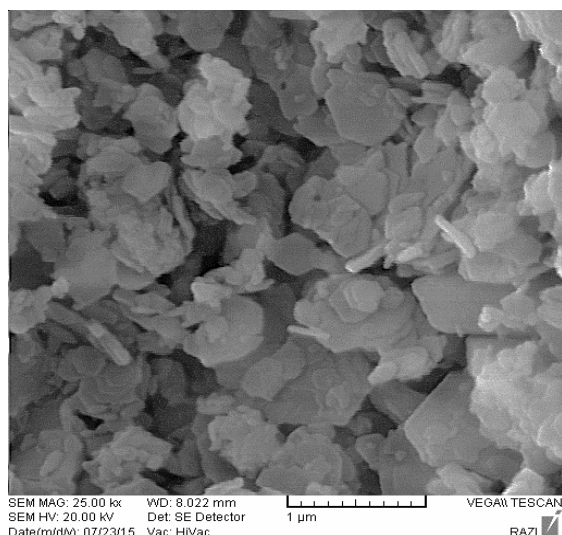
اساس کارت شماره (JCPDS 01-084-1274) و آنالیز با نرم‌افزار Expert، این زوایا مربوط به هیدروکسید کلسیم می‌باشد. در اینجا ذکر این نکته ضروری است که حضور ناخالصی‌های جزئی در الگوی پراش XRD مشاهده نمی‌شود. به هر حال و با توجه به شکل می‌توان دید که واکنش به صورت کامل انجام شده و چنانچه ماده‌ی واکنش کرده‌ی دیگری نیز در محصول باشد قابل اغماض است.

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده به روش رسوب‌دهی، از آنالیز پراش اشعه ایکس استفاده شد.

شکل ۵ نشان‌دهنده الگوی پراش XRD نمونه بهینه سنتز شده است. پیک‌های موجود مربوط به زوایای  $2\theta$ ،  $17/9$ ،  $29/2$ ،  $33/9$ ،  $35/8$ ،  $39/2$ ،  $42/9$ ،  $46/9$ ،  $50/6$ ،  $54/2$ ،  $57/1$ ،  $62/3$ ،  $64/1$ ،  $71/6$ ،  $84/3$ ،  $92/9$ ،  $98/6$  می‌باشد که بر



شکل ۵- الگوی پراش نمونه بهینه سنتز شده.



شکل ۶- تصویر SEM نمونه بهینه سنتز شده.

شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه بهینه را نشان می‌دهد. چنانچه این شکل نشان می‌دهد، ذرات سنتز شده در شرایط بهینه به شکل صفحه‌ای (Platelite) می‌باشد. اغلب این ذرات دارای مورفولوژی هگزاگونال با ضخامت بسیار کم می‌باشند. همان گونه که این شکل نشان می‌دهد، ضخامت این ذرات در حدود ۶۰ تا ۱۴۰ نانومتر است و اندازه‌گیری تعداد زیادی از آن‌ها نشان داد که اندازه‌ی ضخامت متوسط این ذرات در حدود ۷۶/۵ نانومتر می‌باشد. بنابراین، این ذرات سطح ویژه بسیار بالایی خواهند داشت که مطابق با هدف اولیه‌ی این پژوهش است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر نتایج زیر بدست آمده است:

- ۰/۷ و الکل ۸۰٪ باشد تا پودری با ضخامت ۷۶/۵۶۱nm و با قطر ۴۵۱/۵ nm به دست آید.
- مشخص شد که برای ضخامت، درصد الکل و برای قطر، نسبت مواد اولیه تاثیرگذارترین متغیرها است.
- با افزایش دما و نسبت مواد واکنش دهنده، قطر ذرات نیز افزایش یافت.
- با کاهش نسبت واکنش دهنده‌ها، ضخامت کاهش یافت ولی دما تاثیر زیادی بر روی آن نداشت.

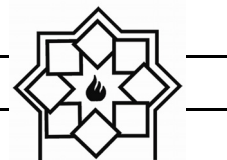
- طبق نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی و نمودارهای سه بعدی، افزایش درصد الکل و افزایش دما، باعث کاهش ضخامت صفحات هیدروکسید کلسیم شد.
- برای سنتز پودری با بیشترین سطح مقطع و کمترین ضخامت، باید دما در حدود  $73^{\circ}\text{C}$ ، نسبت مواد اولیه



- London, 1927.
- [5] K. Elert, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, E. Hansen and O. Cazalla, "Lime mortars for the conservation of historic buildings", *J. Studies Conservation*, Vol 47, pp 62-75, 2002.
- [6] Carl E. Misch, ایمپلنت دندان‌های معاصر ۲۰۰۸، انتشارات شایان نمودار، ۱۳۸۹.
- [7] حمیده ستوسر، هادی عربی، ناصر شاه طهماسبی و مریم جاویدی، "سنتز و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نانو ذرات هیدروکسید کلسیم به روش سونو شیمی"، مجموعه مقالات دوازدهمین کنفرانس ماده‌ی چگال انجمن فیزیک ایران، دانشگاه صنعتی اصفهان، ۸ و ۹ بهمن ۱۳۹۳.
- [8] G. Taglieri, C. Mondelli, V. Daniele, E. Pusceddu and G. Scoccia, "Synthesis, Textural and Structural Properties of Calcium Hydroxide Nanoparticles in Hydro-Alcoholic Suspension", *J. Advances in Materials Physics and Chemistry*, Vol 4, pp 50-59, 2014.
- [9] Nanni, A. and Dei, L., "Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles from W/O microemulsions", *Langmuir*, vol. 19, no. 3, pp. 933-938, 2003.
- [10] Salvadori, B. and Dei, L., "Synthesis of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles from diols", - نتایج آنالیزی نشان داد که واکنش به صورت کامل انجام شده و ماده‌ی واکنش نکرده در پودر محصول وجود ندارد.
- ## مراجع
- [1] C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, M. Ortega-Huertas, and E. Hansen, "Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of Ca(OH)<sub>2</sub>: Implications in Cultural Heritage Conservation", *J. Langmuir*, Vol 21, pp 10948-10957, 2005.
- [2] Z. Mohammadi and P. M. H. Dummer, "Properties and applications of calcium hydroxide in endodontic and dental traumatology", *J. International Endodontic Journal*, Vol 44, pp 697-73, 2011.
- [3] C. S. Ho, S. M. Shih, C. F. Liu, H. M. Chu, and C. D. Lee, "Kinetics of the sulfation of Ca(OH)<sub>2</sub> at low temperatures", *J. Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 41, pp 3357, 2002.
- [4] A. D. Cowper, "Lime and Lime Mortars", Building Research Station Special Report 9; Her Majesty Stationary Office:



- society, Vol 1 [80], pp 563-570, 1984.
- [16] K. Yura, K. C. Fredrikson and E. Matijevic, "Preparation and properties of uniform colloidal indium compounds of different morphologies", J. colloids surface, Vol 50, pp 281-293, 1990.
- [17] S. Hamada and E. Matijevic, "Formation of monodispersed colloidal cubic haematite particles in ethanol + water solutions", J. Chemical society, Vol 1 [78], pp 2147-2156, 1982.
- [18] D. S. Badkar, K. S. Pandey, and G. Buvanashakaran, " Application of the central composite design in optimization of laser transformation hardening parameters of commercially pure titanium using Nd:YAG laser", J. Advanced Manufacturing Technology, Vol 59, pp169-192, 2012.
- [19] امیرحسین لطفی، سلمان نوروزی، " بررسی خواص متالورژیکی و مکانیکی آلیاژ آلومینیم T6-70۷۵ در جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی با بکارگیری طراحی آزمایش به شیوه ترکیب مرکزی"، مجله مهندسی مکانیک مدرس، دوره ۱۴، شماره ۳، ص.ص ۱۷-۲۶، خرداد ۱۳۹۳.
- [20] فریده حقیقی، شیما کریمی، زهرا سجادی و زهرا طالب پور، "آشنایی با نرم افزارهای کاربردی در علم Langmuir, vol. 17, no. 8, pp. 2371-2374, 2001.
- [11] فاطمه غفوری نجف آبادی، رسول صراف مأموری و نسترن ریاحی نوری، "سنتز همزمان نانو پودرهای سریا و منیزیا به روش شیمیایی"، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۲.
- [12] A. G. Walton and H. Füredi, "The formation and properties of precipitates", RE Krieger Publishing Co., pp. 28-120, 1979.
- [13] آرزو عبدالرحمانی، رسول صراف مأموری، خیرالله محمدی، " سنتز نانوذرات تنگستات روی به روش هم رسوبی و ساخت سوسوزن جهت آشکارسازی پرتوهای پر انرژی"، پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس، ۱۳۹۴.
- [14] S. Hamada, Y.Kudo, and K. Mingawa, "The formation of mono dispersed indium (III) hydroxide particles by forced hydrolysis at elevated temperature", J. Bulletin of Chemical Society of Japan, Vol 63, pp 102-107, 1990.
- [15] D. M. Whilhemy and E. Matijevic, "Preparation and properties of monodispersed spherical- colloidal particles of zinc sulphide", J. Chemical



شیمی " هشتمین سمینار آموزش شیمی ایران،  
دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، شهریورماه، ۱۳۹۲.

## اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار سنتز احتراقی پودر کامپوزیت $Al_2O_3-B_4C$ سنتز شده در ماکروویو

اویس نکیسا<sup>۱</sup>، محمد باوند وندچالی<sup>۱\*</sup>، حامد صمدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی

<sup>۲</sup> دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد، دانشگاه ملایر

\*m-bavand@srbiau.ac.ir

### چکیده:

در پژوهش حاضر اثر فعال سازی مکانیکی بر رفتار سنتز احتراقی پودر کامپوزیتی  $Al_2O_3-B_4C$  در ماکروویو با استفاده از مواد اولیه پودر فلز  $Al$ ، گرافیت و اسید بوریک مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان داد که برای انجام واکنش های گرمازا به منظور سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی  $Al_2O_3-B_4C$  انجام فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی نقش بسزایی دارد. فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی توانایی کاهش دمای انجام واکنش ها و افزایش شدت واکنش ها را به همراه داشته و اثر بسیار محسوسی بر مکانیزم انجام واکنش ها در سنتز احتراقی دارد، بگونه‌ای که پس از ۲۰ ساعت پیش فعال سازی، عملیات سنتز در ماکروویو به طور کامل طی مدت زمان ۱۲ ثانیه انجام شد. این در حالی است که این فرآیند در کوره حداقل به ۶۰ دقیقه زمان نیاز دارد که نشان از ارزش بالای استفاده از انرژی ماکروویو برای سنتز احتراقی دارد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۰۵

پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۰۱

### کلید واژه:

سنتز احتراقی، کامپوزیت،  $Al_2O_3-B_4C$ ، ماکروویو، فعال سازی مکانیکی.

## ۱- مقدمه

همچنین لایه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این ماده که به عنوان الماس سیاه نیز شناخته می‌شود، بعد از الماس و نیتريد بور (BN) به عنوان سومین ماده سخت دنیا شناخته شده است. کامپوزیت‌های حاوی کاربید بور با هدایت حرارتی بالا و مقاومت به شوک حرارتی مناسب بعنوان محصولاتی مناسب جهت کاربرد در محیط‌های دما بالا نظیر جداره راکتورهای ذوب هسته‌ای کاربرد دارند. همچنین در بسیاری از کاربردهای الکتریکی در دمای بالا به عنوان یک نیمه هادی نوع P مطرح می‌باشد. علاوه بر این چگالی

کاربید بور ( $B_4C$ ) بواسطه ترکیبی از خواص ایده آل همچون سختی بالا (۲۹ GPa)، چگالی کم ( $۲/۵۲ \text{ gr/cm}^3$ )، دمای ذوب بالا ( $۲۴۵۰^\circ \text{C}$ )، مدول الاستیسیته نسبتاً بالا (۴۴۸ GPa)، پایداری شیمیایی و خواص ترموالاستیک عالی، بعنوان ماده ای مناسب در بسیاری از کاربردهای دما بالا مطرح می‌باشد. در حال حاضر کاربید بور بصورت پودر، محصول زینتر شده و



لذا واکنش در تمام نمونه در یک لحظه شروع می شود و در مدت کوتاهی حدود ۱ تا ۵ ثانیه خاتمه می یابد. با توجه به سرعت زیاد انجام واکنش، راندمان تولید در این روش بالاست و همچنین به دلیل بالا بودن دمای جبهه احتراق بسیاری از ناخالصی ها تبخیر شده و از محیط خارج می شوند. لذا محصول نهایی دارای درجه خلوص بالاتری نسبت به روش های دیگری است که در این راستا می تواند روش مناسبی برای تولید این نوع کامپوزیت ها مد نظر قرار گیرد [۷ و ۸].

همچنین در فرآیند سنتز احتراقی، دمای آدیاباتیک احتراق ( $T_{ad}$ ) عامل مهمی است که گرمازا بودن واکنش را مشخص می نماید. مطالعه و مشاهدات تجربی نشان داده است که تا زمانی که واکنش صورت گرفته به دمای آدیاباتیک بالاتر از  $1800^{\circ}K$  نرسد، بخودی خود پیش نخواهد رفت. همچنین ریزساختار و خواص محصولات واکنش نیز تحت تأثیر دمای واکنش قرار دارد. لذا با افزودن مواد رقیق کننده واکنش و یا پیش گرمایش مواد اولیه واکنش کننده دمای  $T_{ad}$  تنظیم و فرآیند سنتز تحت کنترل قرار می گیرد [۸]. در تولید کامپوزیت سرامیکی  $Al_2O_3-B_4C$  به روش سنتز احتراقی، از آلومینیوم به عنوان عامل احیاء کننده به طور ثابت استفاده می شود. محققین بسیاری با استفاده از آلومینیوم و دیگر مواد لازم موفق به ساخت این کامپوزیت با ارزش شده اند. آن ها برای تأمین عنصر بور موجود در سیستم یا از بور خالص یا از اکسید بور ( $B_2O_3$ ) و یا از اسید بوریک استفاده کرده اند [۹ و ۱۰]. ال یانگ و همکاران [۱۱] با بررسی ترمودینامیک سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی آلومینا-کاربید بور، نشان دادند که دمای آدیاباتیک سنتز احتراقی این کامپوزیت با استفاده از

کم، سختی بالا و انبساط حرارتی کم نیز باعث شده است تا در بسیاری از کاربردهای هوا فضا بعنوان کاندیدی مناسب مطرح گردد [۲]. آلومینا ( $Al_2O_3$ ) بواسطه خواص ایده آلی همچون سختی و مقاومت سایشی بالا، هدایت و پایداری حرارتی مناسب و همچنین قیمت مناسب در بسیاری از کاربردهای مهندسی مورد استفاده قرار می گیرد. اما چقرمگی شکست و مقاومت به شوک حرارتی پایین باعث شده است تا آلومینا بندرت بصورت تک فاز مورد استفاده قرار گیرد. پژوهش و مطالعات انجام شده نشان داده است تقویت بدنه های آلومینایی با استفاده از انواع کاربیدها همچون کاربید بور، خواص مکانیکی بهتر، چقرمگی شکست بالاتر و همچنین سختی بالاتری از خود نشان می دهند و باعث گردیده است تا کامپوزیت های حاصله به عنوان یک ماده بسیار ارزشمند برای کاربردهای دمای بالا و مهندسی بحساب آیند [۳].

با توجه به دمای ذوب بسیار بالای این دسته از سرامیک ها، معمولاً کامپوزیت های  $Al_2O_3-B_4C$  به صورت درجا و به روش سنتز احتراقی (Self-Propagating High-Temperature Synthesis, SHS) بواسطه مزایایی همچون حفظ انرژی، زمان کوتاه واکنش، تجهیزات ساده و امکان استفاده از مواد ارزان قیمت تولید می شوند [۴ و ۵]. فرآیند سنتز احتراقی که بر اساس خاصیت واکنش های گرمازا عمل می کند، روش جدید، اقتصادی و مهم جهت تولید محدوده وسیعی از مواد، نظیر سرامیک های پیشرفته، ترکیبات بین فلزی و کامپوزیت ها می باشد [۶]. حالت خاصی از فرآیند سنتز احتراقی، فرآیند انفجار حرارتی است که در آن تمامی نمونه تا دمای شروع احتراق ( $T_{ig}$ ) گرم می شود و



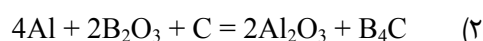


فرآیند انفجار حرارتی. ۳- بررسی امکان ساخت کامپوزیت مزبور با استفاده از انرژی ماکروویو.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، پودرهای آلومینیوم، گرافیت و اسید بوریک با خلوص حداقل ۹۹٪ چینی به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور تعیین مقدار متوسط اندازه ذرات، از دستگاه آنالیز لیزری، مدل Marvelan، Mastersizer 2000، استفاده شد. جهت منبع اکسید بور از اسید بوریک که یک ماده بسیار ارزان قیمت است مورد استفاده قرار گرفته است. برای این منظور پودرهای اسید بوریک در یک بشر قرار داده شده و در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت زمان ۲ ساعت در خشک کن فرآیند خارج سازی رطوبت احتمالی جذب شده از محیط قرار داده شد.

جهت ساخت کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  مقدار مشخصی از پودر فلز آلومینیوم با اسید بوریک خشک شده و گرافیت بر اساس واکنش‌های زیر مخلوط گردید.



مخلوط کردن و آسیاکاری مقدار ۱۰ گرم مجموع پودرهای آلومینیوم، گرافیت و اسید بوریک به همراه ۱wt. % اسید استتاریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند و جلوگیری کننده از چسبیدن ذرات پودر به یکدیگر، انبوه شدن و همچنین چسبیدن به جداره محفظه و سطح گلوله ها، بداخل محفظه فولادی آسیای سیاره‌ای مجهز به گاز آرگون ریخته شدند. به منظور بررسی امکان تولید کامپوزیت سرامیکی

مواد اولیه آلومینیوم، اکسید بور، و کربن به حدود ۲۰۷۵ درجه کلون می‌رسد و گرمای محسوسی آزاد می‌شود. اچ سی وای و همکاران [۱۲] به بررسی واکنش سنتز احتراقی منجر به تولید کامپوزیت آلومینا- کربید بور پرداخته و به این نتیجه رسیدند که در اثر واکنش میان آلومینیوم، اکسید بور و کربن، کامپوزیت کربید بور و آلومینا قابلیت تشکیل خواهند داشت. آن‌ها مکانیزم تشکیل کامپوزیت را به ذوب اکسید بور در دمای ۷۲۳ درجه کلون و ذوب آلومینیوم در دمای ۹۳۳ درجه کلون و واکنش میان آن‌ها نسبت داده‌اند که منجر به تشکیل آلومینا و بور فلزی شده و در مرحله بعد واکنش میان بور فلزی با کربن منجر به تشکیل کربید بور به عنوان تقویت کننده می‌گردد. آن‌ها نشان داده‌اند که دمای آدیباتیک واکنش تولید این کامپوزیت به حدود ۲۳۲۷ درجه کلون می‌رسد.

همچنین اثر فعال سازی مکانیکی پودرها بر سنتز پودر کامپوزیتی  $Al_2O_3-B_4C$  توسط محققان زیادی مورد بررسی قرار گرفته و تقریباً نتایج مشابهی حاصل شده است [۱۶-۱۳]. نتایج حاصل نشان داده است که با افزایش انرژی مکانیکی وارد شده به پودرها شدت واکنش‌های سنتز بیشتر شده و در دمای شروع واکنش‌ها تغییرات محسوسی به وجود می‌آید. اما در مورد کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  تاکنون هیچ گزارشی یافت نشده است که اثر انرژی مکانیکی را بر رفتار سنتز احتراقی این کامپوزیت در ماکروویو بررسی کند.

لذا در این پژوهش سه هدف مهم مورد بررسی قرار گرفته شده است: ۱- بررسی امکان ساخت کامپوزیت مزبور با استفاده از ماده ارزان قیمت اسید بوریک. ۲- بررسی اثر انرژی مکانیکی وارد شده به پودرهای واکنش دهنده قبل از



انرژی مکانیکی داده شده به پودرها بر روی رفتار سنتز احتراقی بعد از آسیاکاری، مقدار ۳۰ میلی گرم از پودرهای آسیاب شده و آسیاب نشده توزین و به کمک دستگاه Netzsch STA 409 ساخت کشور آلمان، مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت. اتمسفر استفاده شده در این دستگاه، آرگون و نرخ حرارت دهی نیز  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  انتخاب شد. به منظور بررسی احتمال انجام واکنش بین واکنش دهنده‌ها در حین آسیاکاری قبل از سنتز احتراقی، از پودرهای آسیاب شده آنالیز فازی XRD گرفته شد. همچنین محصول نهایی بعد از سنتز احتراقی در ماکروویو نیز مورد آنالیز فازی قرار گرفت. مقدار ولتاژ، آمپر و گام پراش برای آزمایش به ترتیب ۴۰ ولت، ۳۰ آمپر و  $0.2^{\circ}$  انتخاب شد و دستگاه مجهز به لامپ مس با طول موج  $\lambda=0.15405\text{ nm}$  بود. مورفولوژی پودرهای اولیه و متوسط اندازه ذرات قبل و بعد از فرآیند آسیاکاری و همچنین مورفولوژی پودرها بعد از سنتز احتراقی به وسیله دو میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل CamScan MV320 و مدل KYKY-EM3200 مورد بررسی قرار گرفت.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- آنالیز پودرهای اولیه مورد استفاده

در شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر آلومینیوم استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌گردد، پودر آلومینیوم اولیه تلفیقی از ذرات کروی در اندازه‌های ریز و ذرات درشت‌تر گوشه‌دار است. همچنین مشخص است که پودرها دارای سایزهای متفاوتی بوده و بندرت ذرات انبوهه وجود دارند. بررسی‌های صورت

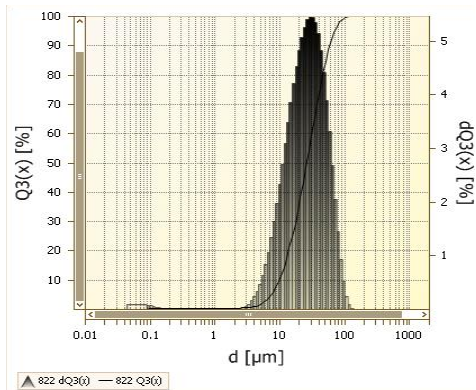
مربوطه و ارزیابی اثر فعال سازی مکانیکی پودرها قبل از انجام فرآیند سنتز احتراقی، نمونه‌های مختلفی در شرایط آسیاکاری مختلف تهیه شدند که در جدول (۱) آورده شده‌اند. همان‌طور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود، اتمسفر آسیاب، سرعت آسیاکاری و نسبت وزنی گلوله‌ها به پودر برای تمامی نمونه‌ها ثابت بوده و تنها اثر زمان آسیاکاری مورد بررسی قرار گرفته است.

در مرحله بعد، پودرهای خارج شده از فرآیند فعال سازی مکانیکی توسط خشک کن در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴ ساعت خشک شده و آماده انجام فرآیند بعدی شدند. بعد از انجام فرآیند خشک کردن، پودرهای حاصل از الک مش ۱۰۰ عبور داده شدند. سپس نمونه‌های خشک شده به کمک دستگاه پرس سرد تحت نیروی  $200\text{ MPa}$  بصورت قرص شکل داده شدند. عملیات سنتز در ماکروویو و تحت فرآیند سنتز احتراقی بر روی نمونه‌های پرس شده، از یک ماکروویو خانگی با قدرت یک کیلووات و فرکانس ۲۴۸۰ مگا هرتز استفاده شد.

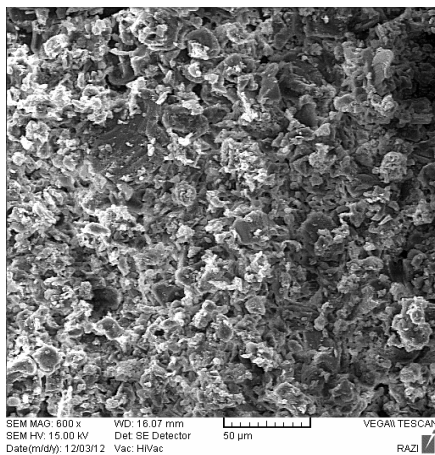
جدول ۱- شرایط آسیاکاری برای هر کدام از نمونه‌های آسیاب شده.

نمونه	زمان	سرعت	اتمسفر	نسبت وزنی
	آسیاب	آسیاب	آسیاب	گلوله به پودر
		(rpm)		
S <sub>1</sub>	۵ ساعت	۲۵۰	آرگون	۱:۱۰
S <sub>2</sub>	۱۰ ساعت	۲۵۰	آرگون	۱:۱۰
S <sub>3</sub>	۲۰ ساعت	۲۵۰	آرگون	۱:۱۰

به منظور بررسی دقیق اتفاقات صورت گرفته در حین سنتز احتراقی کامپوزیت سرامیکی مربوطه و همچنین بررسی اثر

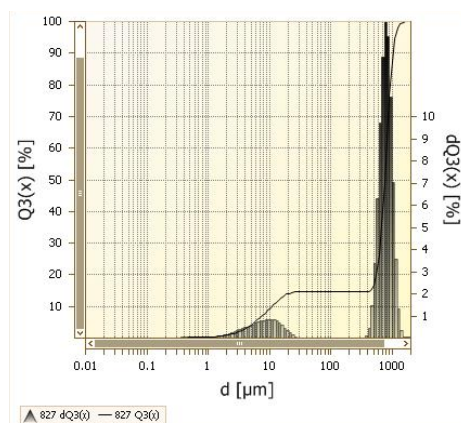


شکل ۲- توزیع اندازه ذرات پودر فلز آلومینیوم.



شکل ۳- ریزساختار پودر اسید بوریک بعد از فرآیند

خشک شدن در خشک کن.



شکل ۴- توزیع اندازه ذرات پودرهای اسید بوریک خشک

شده در خشک کن.

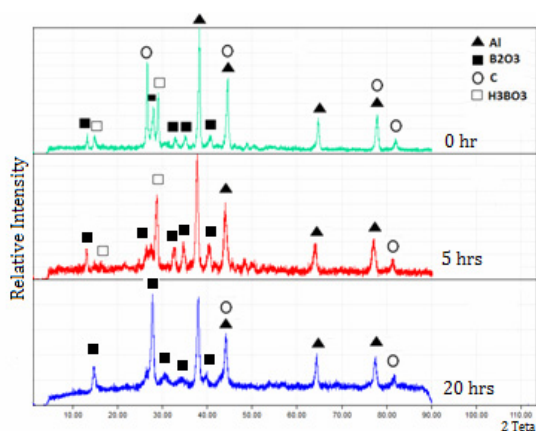
گرفته توسط دستگاه اندازه گیری توزیع ذرات (شکل ۲) نیز متوسط اندازه ذرات آلومینیوم اولیه را حدود ۲۵ میکرون نشان داده است. شکل (۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر خشک شده اسید بوریک در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت را نشان می دهد. به منظور جلوگیری از بهم چسبیدن ذرات، پودرها در حین گرمایش و خشک شدن مرتب هم زده شدند. چرا که حین خارج شدن رطوبت پودرهای حاصله تمایل بسیار شدیدی به چسبیدن به هم و به دیواره بشر دارند. همانطور که دیده می شود پودرهای حاصله علی رغم مرتب هم زده شدن، مورفولوژی نامنظمی داشته و هم ذرات ریز و هم ذرات انبوهه شده در آنها دیده می شود. نکته مهم اینکه آنالیز اندازه ذره پودرهای خشک شده حضور دو توزیع اندازه ذرات را نشان می دهد (شکل ۴). همان گونه که مشاهده می گردد، مقدار کمی از پودرها در حدود ۱۰ میکرون و حجم قابل توجهی انبوهه شده و لذا متوسط اندازه ذرات در حدود یک میلی متر اندازه گیری شده است.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی از پودر فلز آلومینیوم.



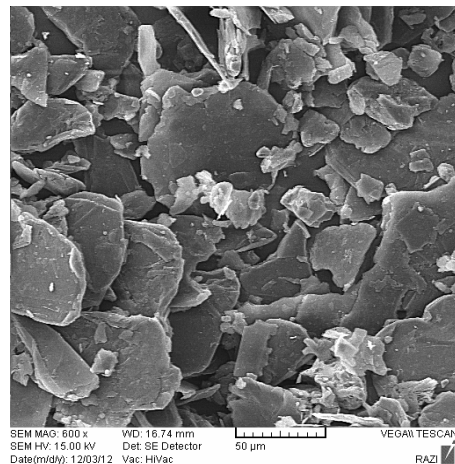
وجود دارد که ناشی از اثرات فعال سازی مکانیکی است [۹]. همان گونه که مطرح شد برای اینکه بتوان کامپوزیت سرامیکی آلومینا-کاربید بور را در ماکروویو سنتز کرد، به دلیل ایجاد انرژی فعال سازی برای شروع واکنش‌ها، نیازمند آسیاب مکانیکی پیش از سنتز احتراقی بوده و حتی در زمان‌های فعال سازی کم نیز ممکن است عمل سنتز احتراقی به طور کامل صورت نگیرد.



شکل ۶- آنالیز فازی پودرهای مخلوط شده و فعال‌سازی شده بمدت ۵ و ۲۰ ساعت.

همان گونه که در پژوهش‌ها نشان داده شده است [۸]، یکی از معیارهای خود احتراقی بر اساس دمای آدیباتیک است که چنانچه  $T_{ad} < 1800^{\circ}K$  باشد واکنش غیر خود پیشرونده بوده و در دماهای کمتر، چنانچه مخلوط واکنش‌گرها تا دمای مشخص پیش گرم شود، امکان انجام واکنش به صورت خود پیش رونده فراهم می‌گردد که در واقع هدف از فعال سازی مکانیکی نیز کاهش دمای پیش گرم لازم برای واکنش‌ها است. سنتز کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  احتمالاً طی دو مرحله صورت می‌پذیرد. در مرحله اول  $B_2O_3$  توسط Al و یا کربن احیاء شده و به بور عنصری تبدیل می‌گردد (واکنش‌های ۳ و ۴). در مرحله بعد نیز در اثر واکنش بور با کربن باقیمانده  $B_4C$  تشکیل می‌گردد [۹].

در شکل (۵) نیز تصویری از پولک‌های گرافیت استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است. همان گونه که دیده می‌شود پولک‌های گرافیت با ساختار هگزاگونال حالت ورقه‌ای داشته و علیرغم ضخامت کم ورقه‌ها ابعاد آن‌ها در جهت ورقه‌ها بزرگ بوده و همچنین ترکیبی از پولک‌های ریز و درشت در تصویر دیده می‌شود.



شکل ۵- مورفولوژی پودرهای گرافیت استفاده شده.

### ۳-۲- آنالیز فازی

در شکل (۶) الگوهای XRD مخلوط پودرهای اولیه حاوی آلومینیوم، اسید بوریک و گرافیت قبل و بعد از ۵ و ۲۰ ساعت عملیات فعال سازی مکانیکی نشان داده شده است. همان گونه که دیده می‌شود، در الگوی مخلوط اولیه اسید بوریک، Al، کربن به عنوان فازهای اصلی و  $B_2O_3$  موجود در اسید بوریک به عنوان فازها فرعی وجود دارند. همچنین ملاحظه می‌گردد که پس از ۵ و ۲۰ ساعت فعال سازی مکانیکی نیز اکسید بور، Al و کربن به عنوان فازهای اصلی بوده و در اثر آسیاب مکانیکی هیچ گونه واکنشی صورت نگرفته است. تنها مقداری پهن شدن پیک ناشی از کاهش اندازه دانه‌ها و کرنش شبکه‌ای در داخل پودرهای اولیه



گیرند که در این صورت نوع فرآیند تغییر پیدا کرده و به سنتز مکانو شیمیایی مشهور است که از نظر اقتصادی به هیچ عنوان به صرفه نیست. بنابراین لازم است که زمان بهینه‌ای انتخاب شود که هم پودرها به طور کامل فعال شوند و هم واکنشی صورت نگیرد.

آنالیز فازی نمونه‌های  $S_۲$  و  $S_۳$  که به ترتیب بمدت ۱۰ و ۲۰ ساعت فعال سازی مکانیکی شده و سپس سنتز احتراقی در ماکروویو شده‌اند، در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است. در نمونه  $S_۱$  نتایج آنالیز فازی نشان داد فازهای  $Al_2O_3$  و  $B_4C$  تشکیل نشده‌اند و تنها تا حدودی عرض پیک‌ها بیشتر و بعضی از پیک‌ها به ویژه برای اکسید بور و گرافیت حذف شده‌اند. همان گونه که ذکر شد، این پدیده به دلیل ریز تر شدن دانه‌ها در حین فرآیند آسیاکاری است. در واقع در حین آسیاکاری احتمالاً عیوب کریستالی افزایش پیدا کرده و به مرور زمان دانه بندی ریزتری را با افزایش مرزهای فرعی شاهد خواهیم بود. این موضوع موجب محو شدن بعضی از پیک‌ها می‌شود به طوری که اگر این فرآیند ادامه پیدا کند، بی نظمی در ساختار به حد آمورف رسیده و بسیار از پیک‌ها بسیار عریض و حتی کاملاً ناپدید خواهند شد. از سوی دیگر هیچگونه انفجار حرارتی در ماکروویو برای پودر  $S_۱$  رویت نشد.

همان گونه که در شکل (۷) دیده می‌شود به جز فازهای اولیه آلومینیوم، گرافیت و اکسید بور، فازهایی همچون  $Al_4C_3$

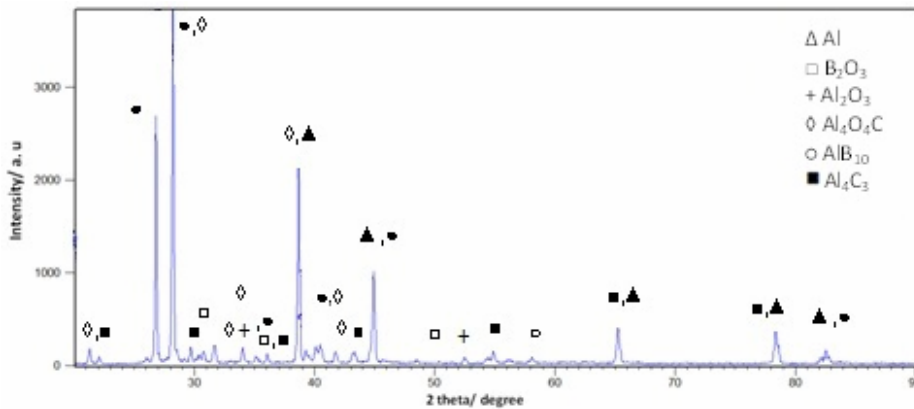
همان گونه که از مقادیر  $\Delta G^{\circ}_{298}$  مشخص است، در دمای محیط و در طی فعال سازی مکانیکی امکان انجام واکنش‌های ۳ و ۵ از لحاظ ترمودینامیکی وجود دارد. همچنین با توجه به منفی بودن آنتالپی در این دو واکنش می‌توان نتیجه گرفت که این واکنش‌ها گرمازا بوده و بالعکس واکنش ۴ یک واکنش گرماگیر است. لذا عدم انجام واکنش در دمای محیط و در اثر فعال سازی مکانیکی (نتایج حاصل از XRD در شکل ۶) را می‌توان به سرعت پایین واکنش ارتباط داد که سعی بر آن است تا با فعال سازی مکانیکی سرعت واکنش احیاء اکسید بور افزایش یابد. در حقیقت در حین فعال سازی مکانیکی سطح ویژه ذرات با کاهش اندازه آن‌ها افزایش یافته و مسیرهای دیفوزیونی به علت ایجاد عیوبی نظیر جاهای خالی، افزایش چگالی نابجایی‌ها و ایجاد مرز دانه‌های جدید کاهش می‌یابد. علاوه بر این افزایش موضعی درجه حرارت در محل تماس ذرات با یکدیگر در حین فرآیند اختلاط و آسیاب مکانیکی همزمان می‌تواند شدت واکنش را افزایش دهد [۱۰ و ۱۱].

بر اساس نتایج محققین دمای آدیاباتیک واکنش‌های ۲ و ۳ بسیار بالاتر از مقدار بحرانی  $1800^{\circ}K$  است، لذا می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار سنتز در مخلوط استوکیومتری Al- $B_2O_3$ -C می‌تواند خود پیش رونده باشد [۱۱ و ۱۲]. از سوی دیگر ممکن است با افزایش بیش از حد زمان فعال سازی، واکنش‌ها به طور کامل در خود آسیای مکانیکی صورت



ترکیبات میانی تشکیل شده‌اند که این مهم نشان از حداقل زمان لازم برای فعال سازی پودرهای اولیه قبل از سنتز احتراقی در ماکروویو دارد.

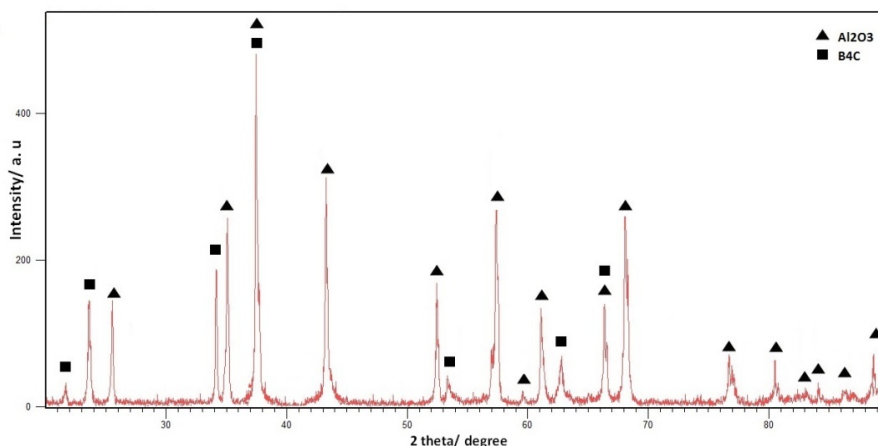
$Al_4O_4C$  و  $AIB_{10}$  نیز تشکیل شده‌اند. در واقع این موضوع نشان می‌دهد که واکنش‌هایی به شکل ناقص انجام شده و به تشکیل ترکیباتی غیر مفید و با خواص نامطلوب منجر می‌شود. در واقع به دو دلیل سینتیکی و ترمودینامیکی



شکل ۷- آنالیز فازی نمونه  $S_7$  فعال سازی مکانیکی شده پس از گرمایش در ماکروویو.

کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  اتفاق افتاده اند، به طوری که فازهای اصلی نمونه سنتز شده عمدتاً آلومینا و کاربید بور است و در الگوی حاصل حتی پیک‌های ریز ناشی از حضور فازهای دیگر و در حد شناسایی دستگاه اشعه X ملاحظه نمی‌گردد.

نتیجه سنتز احتراقی نمونه  $S_7$  در ماکروویو نشان داد که بر خلاف نمونه‌های  $S_1$  و  $S_2$ ، در نمونه  $S_7$  عمل انفجار حرارتی به شدت بعد از حدود ۱۲ ثانیه در ماکروویو اتفاق افتاد. نتایج آنالیز فازی صورت گرفته نیز بیانگر نتیجه‌ای متفاوت از حالات قبلی است. همان گونه که در شکل (۸) دیده می‌شود واکنش‌های لازم میان مواد اولیه در راستای تشکیل



شکل ۸- آنالیز فازی پودرهای نمونه ۲۰ ساعت فعال سازی شده بعد از سنتز احتراقی در ماکروویو.



### ۳-۳- آنالیز حرارتی

آنالیز حرارتی DSC و TGA ابزاری مناسب در راستای شناخت سازوکار واکنش‌ها است و در این پژوهش نیز می‌تواند جهت بررسی اثر زمان فعال‌سازی مکانیکی بر رفتار واکنش‌های احتراقی و دستیابی به دمای اولیه واکنش‌ها مورد استفاده قرار گیرد. بدین منظور مخلوط اولیه پودرهای Al،  $H_2BO_3$  و گرافیت و همچنین مخلوط آسیاب شده پس از ۲۰ ساعت مورد آنالیز قرار گرفت.

شکل (۹) نتیجه آنالیز همزمان DSC و TGA را برای مخلوط پودرهای اولیه نشان می‌دهد. همان گونه که دیده می‌شود در دمای حدود ۱۹۰ درجه سانتیگراد دو پیک گرماگیر به وجود آمده است که حاکی از تبدیل اسید بوریک به اکسید بور طی دو مرحله است (واکنش ۶).

همان گونه که از منحنی TGA نیز ملاحظه می‌گردد این واکنش در کل همراه با حدود ۳۰٪ کاهش وزن است که مطابقت خوبی با منابع دارد [۱]. در دمای بین ۴۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد یک پیک گرماگیر دیگر ایجاد شده است که می‌تواند مربوط به ذوب اکسید بور باشد. در واقع به دلیل اینکه اکسید بور ساختار نیمه بلوری و تا حدودی آمورف دارد مقدار شدت پیک ذوب آن شدید نیست. با ادامه افزایش دما به پیک ذوب آلومینیوم در حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد مشاهده شد که در آن پیک نسبتاً شدیدی به وجود آمده است. با افزایش دما یک پیک گرمازا در زیر دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد (حدود ۸۸۰ درجه) دیده می‌شود که نشان از انجام واکنش‌هایی در سیستم مخلوط شده  $Al-C-B_2O_3$  دارد که می‌تواند به انجام واکنش‌های احیاء اکسید بور در اثر واکنش با کربن و یا آلومینیوم (واکنش‌های ۳ و ۴) مربوط

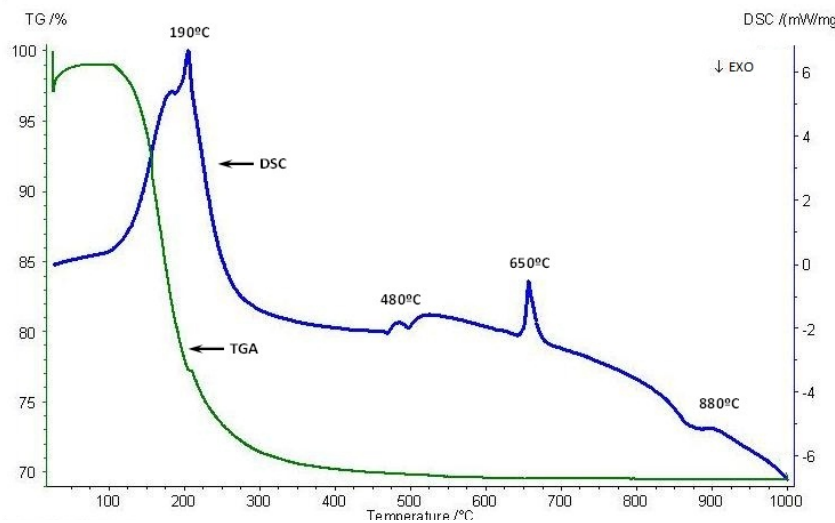
باشد. در حقیقت این موضوع تمایل بسیار شدید این سه فاز برای واکنش با هم حتی در شرایط مخلوط شده را نشان می‌دهد. در واقع عمل مخلوط کردن تنها باعث ایجاد اتصال‌های نقطه‌ای میان مواد اولیه شده و همچنین به دلیل اینکه مواد اولیه از نظر کینتیکی توان گذر از انرژی فعال‌سازی برای انجام واکنش را ندارند، مشاهده می‌شود که تنها یک واکنش گرمازای خفیف میان مواد اولیه که می‌تواند مربوط به واکنش‌های احیاء اکسید بور توسط Al و یا کربن باشد، صورت گرفته است. اما با توجه به منحنی TGA و عدم کاهش وزن ناشی از خروج CO و اعداد مربوط به انرژی آزاد و آنتالپی واکنش احیاء اکسید بور توسط کربن (واکنش ۴)، احتمال انجام واکنش احیاء توسط Al بالاتر خواهد بود. طبق پژوهش محققان دیگر [۱۶ و ۱۷] چنین واکنش‌هایی منجر به تشکیل محصولات می‌شوند اما به دلیل اینکه این واکنش‌ها فراگیر نبوده و ناقص می‌باشند، لذا مقدار زیادی مواد اولیه کماکان در محصولات نهایی بعد از حرارت‌دهی دیده می‌شود. در واقع شرط اینکه فرآیند سنتز احتراقی در کوره یا ماکروویو موفقیت آمیز باشد صرفاً انجام واکنش نیست، بلکه واکنش‌ها باید کامل و به گونه‌ای انجام شوند که اثری از مواد اولیه باقی نماند و محصولات دیگری نیز به جز خود محصولات نهایی یعنی آلومینا و کاربید بور حاصل نشده و یا در حداقل مقدار ممکن باشند [۱۵ و ۱۷].

با توجه به مسائل مطرح شده اهمیت فرآیند پیش فعال‌سازی مکانیکی به خوبی روشن می‌شود. در فرآیند پیش فعال‌سازی مکانیکی چندین اتفاق مثبت روی می‌دهد. در اثر برخورد شدیدی که میان گلوله‌ها با پودرها و محفظه آسیای مکانیکی در حین فعال‌سازی رخ می‌دهد، فصل



آماده می‌نماید. از این رو قبل از فرآیند سنتز احتراقی این پیش فرآیند لازم بوده و در این پژوهش عمل پیش فعال سازی مکانیکی همان‌گونه که قبلاً مطرح شده در ساعت‌های مختلف آسیاکاری انجام شده است.

مشترک میان پودرها به شدت بالا می‌رود و در واقع به نوعی می‌توان گفت پودرها در همدیگر فرو می‌روند. همچنین آن قسمت از انرژی مکانیکی که به شکل گرما در می‌آید و به پودرها وارد می‌شود، باعث افزایش سطح انرژی آن‌ها شده و گویی آن‌ها را برای انجام واکنش تحریک و

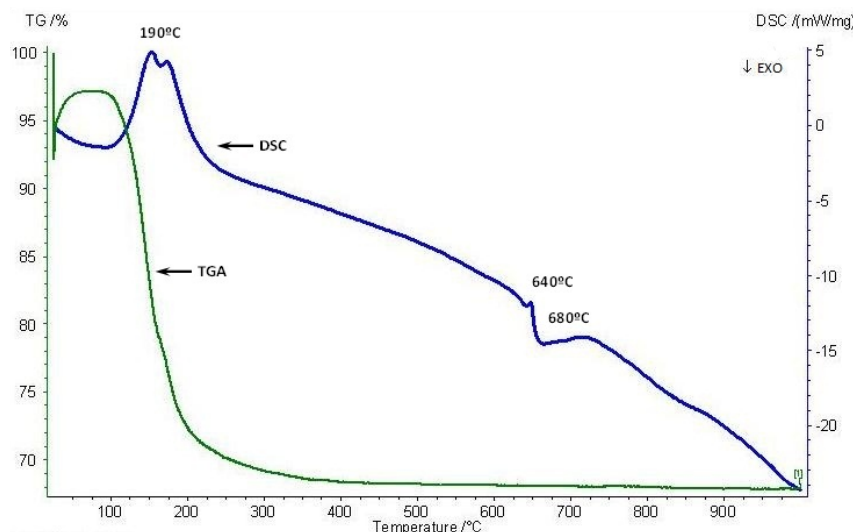


شکل ۹- آنالیز حرارتی پودرهای مخلوط شده قبل از فرآیند فعال سازی مکانیکی.

مقدار ۳۰٪ کاهش وزن همانند قبل را نشان می‌دهد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که احتمالاً در اثر پیش فعال سازی مکانیکی بواسطه افزایش سطح تماس و مهیا شدن شرایط واکنش، قبل از ذوب  $B_2O_3$  و سریعاً بعد از ذوب Al، امکان انجام واکنش و تشکیل کامپوزیت فراهم گردیده است. لذا فرآیند پیش فعال سازی مکانیکی به خوبی می‌تواند به تولید محصولات نهایی کمک نماید و دمای آغاز تشکیل کامپوزیت سرامیکی آلومینا- کربید بور را به دماهای پایین‌تر انتقال دهد.

شکل (۱۰) منحنی آنالیز حرارتی نمونه  $S_3$  را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود گذشته از تشکیل دو پیک گرماگیر مربوط به خروج آب مولکولی از اسید بوریک، یک پیک بسیار خفیف ذوب آلومینیوم به فاصله چند درجه قبل از پیک بسیار شدید گرمازا که در دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد تشکیل شده، رخ داده است. نکته قابل توجه در این زمینه کاهش دمای پیک گرمازا از دمای ۸۸۰ درجه به دمای حدود ۶۸۰ درجه بعد از فعال سازی مکانیکی طی مدت زمان ۲۰ ساعت است و اثری از پیک گرمازا ناشی از ذوب  $B_2O_3$  دیده نمی‌شود. منحنی مربوط به TGA نیز



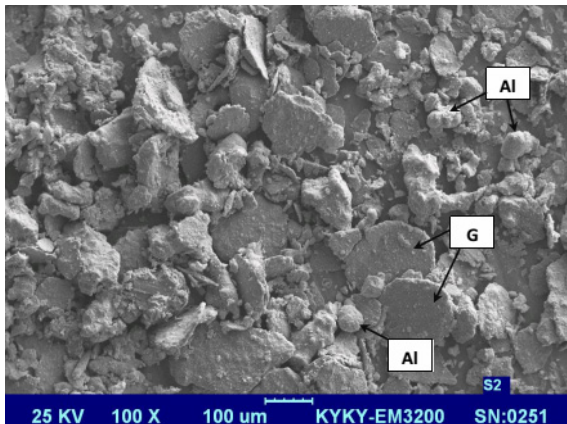


شکل ۱۰- آنالیز حرارتی پودرهای فعال شده ( $S_3$ ) در آسیای مکانیکی به مدت ۲۰ ساعت.

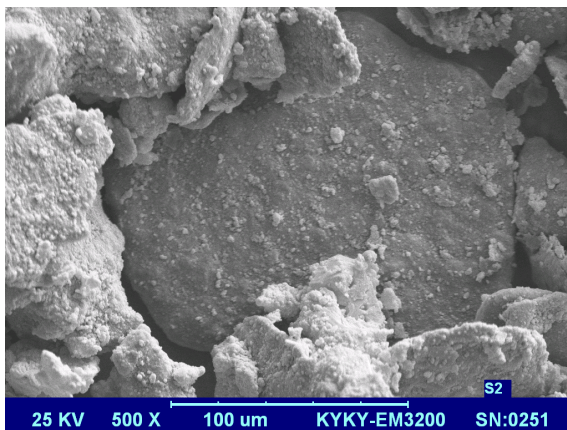
### ۳-۴- ریز ساختار

در شکل (۱۱) تصویری از مخلوط مواد اولیه پس از فعال سازی پودرهای اولیه به مدت ۵ ساعت با نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به یک و سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می گردد، پودرهای آلومینیوم در اثر عملیات مکانیکی به حالت ورقه ای و پولکی در آمده و ذرات ریز و ترد اکسید بور که در اثر ضربات گلوله ها شکسته می شوند را در بر می گیرند. در واقع به نوعی می توان گفت که زمینه ای انعطاف پذیر از آلومینیوم و گرافیت ذرات اکسید بور را در بر گرفته اند. همان گونه که دیده می شود پودرها حالت کلوخه ای شکل شدیدی به خود گرفته اند و حتی اندازه ی کلوخه ها از ۳۰۰ میکرون هم فراتر رفته است. این موضوع نشان می دهد که فرآیند کارسخت شدن و شکسته شدن پودرها در اثر افزایش چگالی نابجایی ها در حین تغییر فرم شدید پلاستیک در زمان ۵ ساعت اتفاق نیفتاده است. چرا که در صورت کارسخت شدن آلومینیوم، کلوخه های حاصل ترد و شکننده شده و حالت

ورقه ای و پولکی تا حد زیادی از بین می رود [۸ و ۹]. شکل (۱۲) تصویری از پودرهای کلوخه شده را در بزرگ نمایی بالاتر نشان می دهد. همان گونه که دیده می شود در اثر فرآیند آسیاب ذرات بصورت توده های کیککی شکل و پولکی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند و اختلاط بسیار مناسبی از ذرات اکسید بور در زمینه ای از آلومینیوم و گرافیت ایجاد شده است. نکته بسیار مهمی که بایستی بدان توجه شود این است که یکی از دو هدف اصلی فرآیند فعال سازی مکانیکی پیش از سنتز احتراقی ایجاد فصل مشترک مناسب میان مواد اولیه است به طوری که پودرهای اولیه بایستی درگیری کاملی در هنگام واکنش با یکدیگر داشته باشند. در غیر این صورت مسیر واکنش حین سنتز احتراقی به طور کامل در میان همه پودرها پیش نمی رود و در نتیجه مواد باقی مانده ی اولیه در محصولات نهایی وجود خواهد داشت. شکل (۱۳) تصویری از نمونه  $S_3$  را نشان می دهد. همانگونه که دیده می شود با افزایش زمان آسیاب، پودرهای کلوخه شده تا حدی ریز تر شده و مقداری آگلومراسیون در داخل



شکل ۱۱- مورفولوژی پودرهای اولیه بعد از ۵ ساعت آسیاکاری (بزرگنمایی ۱۰۰x).

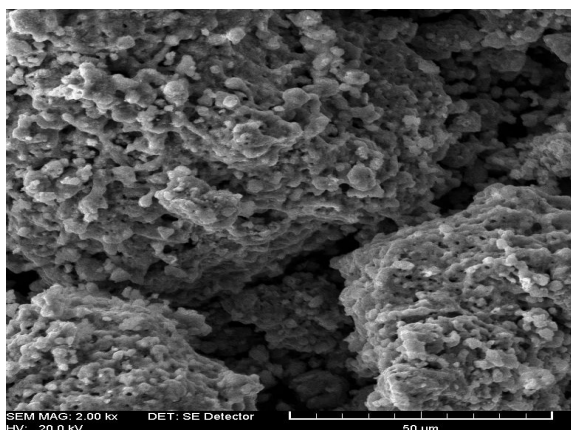


شکل ۱۲- مورفولوژی پودرهای اولیه با بزرگ نمای بالاتر بعد از ۵ ساعت آسیاکاری (بزرگنمایی ۵۰۰x).

شکل (۱۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه S<sub>۳</sub> بعد از فرآیند سنتز احتراقی در ماکروویو را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، پودرها بعضاً دارای تخلخل می‌باشند که این پدیده در سنتز احتراقی دور از انتظار نیست. در فرآیند سنتز احتراقی به علت انفجار حرارتی و بالاتر رفتن شدید دما، ناخالصی‌ها به شکل گازی با شدت زیاد از سیستم خارج شده و لذا محصولات سنتز احتراقی به داشتن تخلخل معروف هستند [۵ و ۷]. همچنین همان‌گونه که انتظار

ذرات ریز ایجاد شده است. هر چند که در نقاطی کلوخه‌های بزرگ کماکان دیده می‌شوند، ولی به هر حال افزایش زمان فعال سازی هم موجب افزایش یکنواختی در توزیع مواد اولیه شده است.

شکل (۱۴) ریزساختار پودرهای اولیه پس از ۲۰ ساعت فعال سازی شده را در بزرگنمایی بالاتر نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود چنین به نظر می‌رسد که درگیری بسیار عمیقی میان پودرها اتفاق افتاده و حتی ممکن است واکنش‌هایی در مقیاس موضعی میان مواد اولیه رخ داده باشد. از سوی دیگر، تغییر شکل زیادی نسبت به حالت اولیه پودر بعد از عملیات آسیاب در ۲۰ ساعت صورت گرفته است و با شکسته شدن ذرات و انبوهه‌های درشت‌تر، ذرات ریزتری شکل گرفته است. در این مرحله بواسطه تغییر شکل شدید در ذرات، تنوع عیوب کریستالی همچون نابجایی‌ها، جاهای خالی و تعداد مرز دانه‌ها بشدت افزایش می‌یابد. حضور این عیوب همراه با تغییرات ریزساختاری می‌تواند باعث کاهش فواصل دیفوزیونی گردیده و انرژی مکانیکی لازم برای واکنش احتراقی را فراهم آورد. در این حالت نوع واکنش احتراقی باعث ایجاد ذرات بزرگ‌تر به علت انتقال سریع گرمای واکنش می‌گردد. علاوه بر این با افزایش زمان آسیاب، اندازه ذرات کاهش یافته و با افزایش تعداد عیوب ناپایداری سطحی در ذرات بیشتر می‌گردد و در نتیجه بعد از عملیات سنتز احتراقی ذرات بصورت انبوهه‌هایی به یکدیگر می‌چسبند [۹ و ۱۷].

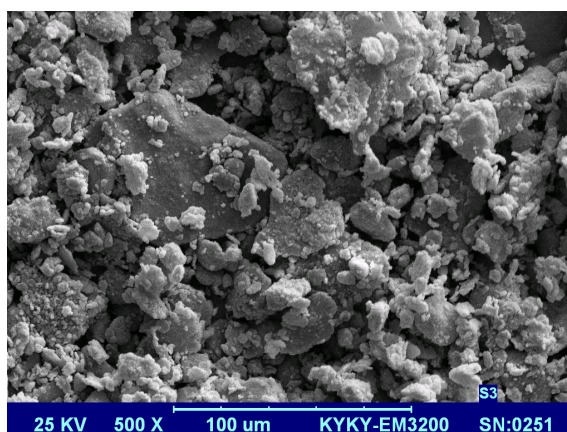


شکل ۱۵- مورفولوژی پودرهای کامپوزیت سرامیکی سنتز شده در ماکروویو.

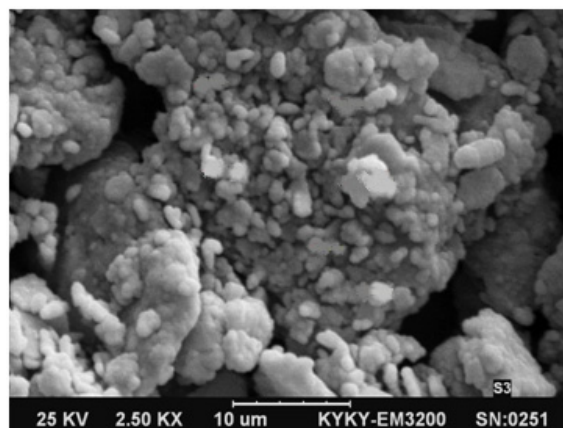
#### ۴- نتیجه گیری

- پودر کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  به روش احتراق در ماکروویو و پیش فعال سازی مکانیکی و با استفاده از مواد اولیه  $Al$ ،  $H_3BO_3$  و گرافیت سنتز شد.
- با توجه به مورفولوژی ذرات چنین بنظر می رسد که فعال سازی مکانیکی طی ۲۰ ساعت، بواسطه اختلاط بهتر مواد اولیه، امکان افزایش عیوب بلوری و کاهش فواصل دیفوزیونی، نقش قابل توجهی در پیشرفت واکنش سنتز احتراقی کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  دارد.
- افزایش زمان آسیاب مکانیکی، باعث کاهش قابل توجه دمای انجام شروع واکنش بمقدار قابل توجهی گردیده است که افزایش شدت واکنش را بهمراه خواهد داشت.
- ۲۰ ساعت آسیاب مکانیکی امکان سنتز پودر کامپوزیت  $Al_2O_3-B_4C$  را در طی مدت ۱۲ ثانیه در ماکروویو فراهم می سازد.

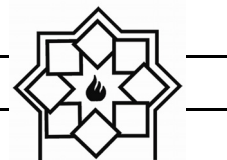
می رود بواسطه حرارت ناشی از واکنش احتراق و سطح ناپایدار ناشی از کاهش اندازه ذرات، ذرات پودر نهایی به یکدیگر چسبیده و انبوهه های سختی را تشکیل می دهند. از سوی دیگر آنالیز فازی و ریزساختاری صورت گرفته در این نمونه ها، بیانگر تشکیل ذرات ترد و سخت  $Al_2O_3-B_4C$  است.



شکل ۱۳- مورفولوژی پودرهای اولیه بعد از ۲۰ ساعت آسیابکاری (بزرگنمایی ۵۰۰x).



شکل ۱۴- مورفولوژی پودرهای اولیه بعد از ۲۰ ساعت آسیابکاری. (بزرگنمایی ۲۵۰۰x).



## مراجع

- activation and self-propagating behavior for the synthesis of nanocomposite  $Al_2O_3/B_4C$  powder, *Journal of Alloys and Compounds* Vol 514, pp 54-59, 2012.
- [11] L. Yonghe, Y. Sheng, Z. Weijing and L. Hoyi, Thermodynamic analysis of the self-propagation high-temperature synthesis  $Al_2O_3/B_4C$  composite, *Scripta Materialia*, Vol 39 (9), pp 1237-1242, 1998.
- [12] H. C. Yi, J. Y. Guigne, L. A. Robinson, A. R. Manerfino, J. J. Moore, Characteristics of porous  $B_4C-Al_2O_3$  composites fabricated by the combustion synthesis technique, *Journal of Porous Materials* Vol 11, pp 5-14, 2004.
- [13] S. Singh, M. M. Godkhindi, R.V. Krishnarao, B. S. Murty, Effect of milling energy on mechanical activation of  $(Mo + Si_3N_4)$  powders during the synthesis of  $Si_3N_4-MoSi_2$  *in situ* composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 29, pp 2069-2077, 2009.
- [14] J. W. McCauley, J. A. Puszynski, Historical Perspective and Contribution of U.S. Researchers Into the Field of Self-Propagating High-Temperature Synthesis (SHS)/Combustion Synthesis (CS): Personal Reflections, Army Research Laboratory, Aberdeen, July 2008.
- [15] T. Grigorieva, M. Korchagin and N. Lyakhov, Combination of SHS and Mechanochemical Synthesis for Nanopowder Technologies, *KONA* No.20 (2002).
- [16] P. Balaz, Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, first edition, Springer, Berlin Heidelberg, Germany, 2008.
- [17] H. C. Yi, J. Y. Guigne, L. A. Robinson, A. R. Manebino, Characteristics of porous  $B_4C-Al_2O_3$  Composites fabricated by the Combustion Synthesis Technique., *Journal of Porous Materials*, Vol 11, pp 5-14, 2004.
- [1] K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. *Int Mater Rev*, Vol 55, pp 4-40, 2010.
- [2] F. Thevenot: 'Boron carbide- a comprehensive review', *J. Eur. Ceram. Soc*, Vol 6, pp 205-225, 1990.
- [3] C. L. Yeh, R. F. Li, Formation of  $TiB_2-Al_2O_3$  and  $NbB_2-Al_2O_3$  composites by combustion synthesis involving thermite reactions, *Chemical Engineering Journal*, Vol 147, pp 405-411, 2009.
- [4] C. H. Jung, S. Lee, Machining of hot pressed alumina-boron carbide composite cutting tool. *Int J Refract Met Hard Mater*, Vol 23, pp 171-173, 2005.
- [5] H. C. Yi, J. J. Moore, Self-propagation high temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder compacted materials, *Journal of Materials science*, Vol 25, pp 1159-1168, 1990.
- [6] J. Li, Z. Cai, H. Guo, B. Xu, L. Li, Characteristics of porous  $Al_2O_3-TiB_2$  ceramics fabricated by the combustion synthesis *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 479, pp 803-806, 2009.
- [7] Z. Guo, W. Heng-Zhi, E. Liang, C. Shi, W. Shen-Ging, Formation of composites fabricated by exothermic dispersion reaction in  $Al-TiO_2-B_2O_3$  system, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol 17, pp 590-594, 2007.
- [8] Z. Y. Ma, S. C. Tjong, In situ ceramic particle-reinforced aluminum matrix composites fabricated by reaction pressing in the  $TiO_2 (Ti)-Al-B (B_2O_3)$  systems, *Metall. Mater. Trans, A* 28A, pp 1931-1942, 1997.
- [9] O. Torabi, R. E. Kahrizangi, "Effect of the aluminum content on the mechanochemical behavior in ternary system  $Al-B_2O_3-C$ .", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol 36, pp 90-96, 2013.
- [10] R. E. Kahrizangi, O. Torabi, Combination of mechanochemical

## ساخت و مشخصه‌یابی پنجره‌های مادون قرمز از جنس شیشه‌ی کالکوژنیدی



مجید طاووسی\*، عباس حسینخانی، علی قاسمی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان

\*ma.tavoosi@gmail.com

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۲۷

پذیرش: ۱۳۹۴/۰۳/۰۱

## کلید واژه:

شیشه‌های کالکوژنیدی، پنجره‌های مادون قرمز، باندهای جذب.

## چکیده:

هدف از انجام این پژوهش، بررسی مشخصه‌های مؤثر در ساخت پنجره‌های مادون قرمز از جنس شیشه‌ی کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  می‌باشد. در این رابطه ترکیب شیشه‌ی مورد نظر با نسبت اتمی مناسب تحت شرایط مختلف در داخل کپسوله‌های کوآرتز، ذوب و ریخته‌گری گردید. فرایند ذوب در محدوده‌ی دمایی ۷۵۰ الی ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت زمان‌های مختلف انجام و سرمایش مذاب در محیط‌های خنک‌کننده‌ی متفاوت صورت پذیرفت. بررسی‌های ساختاری، فازی و نوری نمونه‌های حاصل توسط پراش‌سنج پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام شد. نتایج حاصل حاکی از آن بود که دمای ذوب و نوع محیط خنک‌کننده تأثیر قابل توجهی بر خواص محصول نهایی داشته و بهترین شرایط نمونه از نظر سلامت قطعه‌ی شیشه‌ای و کیفیت عبور نور در آن، با سرمایش مذاب از دمای ذوب ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در حمام نمکی با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قابل حصول است. انجام فرایند خالص‌سازی تحت خلأ، تأثیری بر باندهای جذب اکسیدی نداشته و از میان گازدهای مختلف، منیزیم از بالاترین نقش در حذف باندهای جذب اکسیدی موجود در طیف عبور نمونه‌های حاصل، برخوردار است.

## ۱- مقدمه

دماهای بسیار بالا از جسم گسیل می‌شود و در دماهای پایین، این امواج در محدوده مادون قرمز قرار می‌گیرند. امواج مادون قرمز با دارا بودن محدوده طول موج ۰/۱ الی ۱۰۰۰ میکرومتر، از جمله امواج الکترومغناطیس هستند. طول موج این امواج بزرگتر و انرژی آن‌ها کمتر از امواج نور مرئی است. امواج مادون قرمز ساطع شده از اجسام می‌تواند مبنای بسیاری از بررسی‌های تکنیکی در دماهای نسبتاً پایین،

تحركات اتمی در مواد و در دماهای بالاتر از صفر مطلق موجب می‌گردد تا مواد از خود امواجی ساطع نمایند. طول موج و انرژی این امواج به دما وابسته است و با توجه به دمای نمونه می‌تواند در محدوده مادون قرمز، مرئی و یا ماوراء بنفش قرار گیرند. امواج مرئی و ماوراء بنفش در



مشخصه‌یابی شیشه‌های کالکوژنیدی مختلف، مورد استفاده به عنوان پنجره‌های مادون قرمز انجام و گروه‌های مختلفی از این شیشه‌ها به صورت تجاری به بازار عرضه شده است. به عنوان یک نمونه‌ی تجاری از شیشه‌های کالکوژنیدی، از شیشه‌ی  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$ ، که با نام تجاری AMTIR1 شناخته می‌شود، می‌توان نام برد. این ترکیب دارای عبورپذیری حدود ۷۰ درصد و محدوده‌عبور وسیع تا ۱۵ میکرومتر می‌باشد [۴ و ۵]. اگرچه این ترکیب سال‌هاست که در دنیا ساخته شده و در حال ارائه به صورت یک نمونه‌ی تجاری است، به دلیل استراتژیک بودن محصول، اطلاعات دقیقی در مورد نحوه‌ی ساخت و بهینه‌سازی آن در مراجع ارائه نشده و اطلاعات ناچیز موجود نیز بسیار ضد و نقیض و پراکنده است. با توجه به نیاز کشور در صنایع مختلف به تجهیزات حرارتی، دماسنج‌ها و دوربین‌های دید در شب، در پژوهش پیش رو تلاش گردیده تا به بررسی دقیق مشخصه‌های ساخت این ترکیب پرداخته شده و شرایط تهیه‌ی نمونه گزارش شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل ژرمانیم، آرسنیک و سلنیوم بودند که همگی با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد و از شرکت مرک آلمان خریداری گردید. علاوه بر مواد مورد بحث پودرهای خالص منیزیم، آلومینیوم، نیوبیم، کروم و تیتانیوم با خلوص ۹۹/۹ درصد تهیه شد تا به عنوان افزودنی در ترکیب وارد شود. فرایند ذوب در داخل محفظه‌ی کوارتز مهر و موم شده (شکل ۱) و با استفاده از کوره‌ی لوله‌ای دارای قابلیت حرکت رفت و برگشتی (شکل

هم‌چون تعیین دمای اجسام با استفاده از دماسنج‌های مادون قرمز و مشاهده اجسام در شب با استفاده از دوربین‌های خاص مادون قرمز باشد [۱].

تجهیزات ردیاب مادون قرمز بسیار حساس بوده و لازم است به خوبی محافظت شوند تا در شرایط سخت کاری دچار آسیب نگردند. در این راستا همواره در کنار توجه به تجهیزات پیشرفته ردیاب مادون قرمز، توجه خاصی نیز به تجهیزات حفاظتی آن‌ها می‌شود. به طور معمول برای حفاظت این تجهیزات در شرایط سخت کاری، در مقابل آن‌ها از پنجره‌هایی تحت عنوان پنجره‌های مادون قرمز بهره گرفته می‌شود. این پنجره‌ها علاوه بر این‌که بایستی امواج مادون قرمز را در محدوده طول موج مورد نظر به خوبی از خود عبور دهند، لازم است از استحکام و خواص مکانیکی مناسبی نیز برخوردار باشند. در این مورد، مواد مختلفی شامل مواد چند بلور، تک بلور و آمورف (شیشه‌ها) طراحی و ساخته شده است. به طور کلی شیشه‌های مورد استفاده در ساخت پنجره‌های مادون قرمز در سه گروه شیشه‌های کالکوژنیدی، شیشه‌های هالیدی و شیشه‌های برپایه اکسید فلزات سنگین قابل تقسیم‌بندی هستند [۲].

شیشه‌های کالکوژنیدی، شیشه‌هایی هستند که در ساخت آن‌ها از عناصر گروه شش جدول تناوبی به غیر از اکسیژن شامل گوگرد، سلنیوم و تلوریوم استفاده شده باشد. این عناصر به طور معمول با عناصر دیگری هم‌چون ژرمانیم، آرسنیک، آنتیموان و سیلیسیم آلیاژی شده تا ترکیب شیشه‌ای مناسب با خواص مورد نظر برای استفاده به عنوان پنجره‌ی مادون قرمز حاصل آید [۳].

تاکنون فعالیت‌های گسترده‌ای در دنیا در مورد ساخت و



تعیین عبورپذیری نمونه‌ها در محدوده‌ی مادون قرمز از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز عبوری موجود در شرکت صنایع اپتیک ایران (صایران) استفاده گردید.



شکل ۱- نمایی از کیپسول کوارتز مورد استفاده در ساخت شیشه‌های کالکوژنیدی



شکل ۲- نمایی از کوره‌ی لوله‌ای با حرکت رفت و برگشتی مورد استفاده در انجام ذوب و یکنواخت‌سازی شیشه‌های کالکوژنیدی

انجام شد. قبل از وارد نمودن مواد اولیه به داخل محفظه‌ی کوارتز، لازم است محفظه به طور کامل تمیزکاری و خشک شود. برای انجام این کار محفظه توسط اسید فلوریدریک، آب یون‌زدایی شده و الکل به طور کامل شسته و پس از آن برای حذف آب جذب شده‌ی سطحی به مدت زمان ۲ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خشک گردید. پس از این مرحله مواد اولیه در بسته‌های ۱۰ گرمی توزین و در داخل محفظه‌ی کوارتز وارد گردید و در خلاء  $10^{-3}$  بار کیپسوله شد. فرایند ذوب در داخل کوره‌ی لوله‌ای با حرکت رفت و برگشتی در محدوده‌ی دمایی ۷۵۰ الی ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۲ الی ۱۰ ساعت انجام و پس از آن در محیط‌های مختلف کوره، آب (۲۵ درجه‌سانتی‌گراد)، روغن با دمای ۱۰۰ درجه‌سانتی‌گراد و حمام نمک (با نسبت وزنی مساوی از نیترات سدیم و پتاسیم) با دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد سریع سرد گردید. پس از انجام فرایند سرمایش، نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد کمتر از دمای انتقال به شیشه) تنش‌زدایی شده و در داخل کوره تا دمای محیط خنک شد. در پایان نیز نمونه‌ها از داخل محفظه‌ی کوارتز خارج و به صورت قرص‌هایی با ضخامت ۲ میلی‌متر برای انجام آزمون‌های ساختاری، فازی و عبورپذیری برش کاری شد.

بررسی‌های فازی نمونه‌های حاصل توسط پراش سنج پرتو ایکس مدل PW3710، ساخت شرکت فیلیپس، بررسی‌های ساختاری و مورفولوژیکی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN-XMU، ساخت شرکت وگا آلمان با ولتاژ ۱۵ کیلوولت انجام شد. به منظور

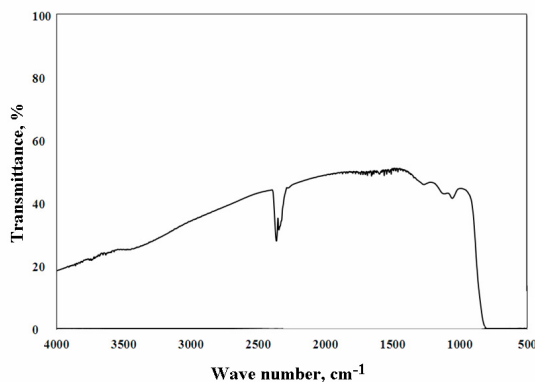


### ۳- نتایج و بحث

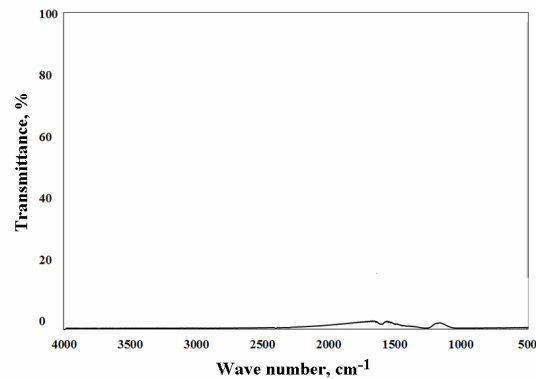
#### ۳-۱- دمای ذوب

مذاب ترکیبات کالکوژنیدی بسیار ویسکوز و انحلال عناصر سازنده در آن با محدودیت مواجه است [۳-۵]. در این راستا توصیه شده که دمای فرایند ذوب تا حد ممکن بالا انتخاب شود تا عناصر در یکدیگر به خوبی انحلال یابند. با وجودی که دمای انتقال به شیشه ترکیب مورد بررسی ۳۶۸ درجه‌ی سانتی‌گراد و دمای نرم شدن آن ۴۳۰ درجه‌ی سانتی‌گراد گزارش شده است [۶،۷]، به منظور تعیین دقیق دمای مناسب برای انجام ذوب و یکنواخت‌سازی، فرایند ذوب در

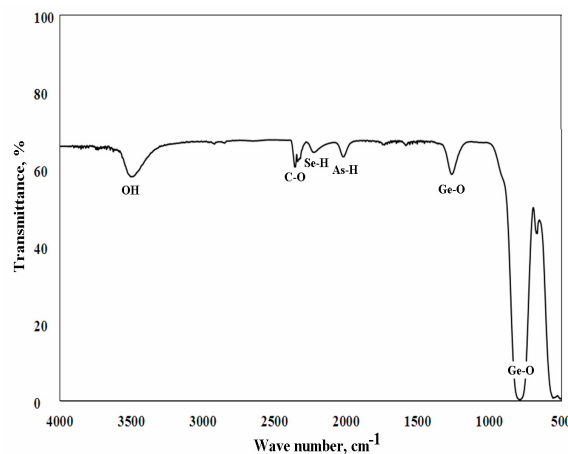
این پژوهش در سه دمای ۷۵۰، ۸۵۰ و ۹۵۰ درجه‌سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. پس از آن نیز فرایند سرمایش نمونه‌ها در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و تنش‌زدایی در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت صورت پذیرفت (دلیل انتخاب این شرایط در ادامه توضیح داده خواهد شد). نمونه‌های حاصل به صوت قرص‌هایی با ضخامت ۲ میلی‌متر برش داده شد و مورد ارزیابی واقع شد. نمودارهای عبورپذیری بدست آمده در شکل ۳ ارائه شده است.



ب



الف



ج

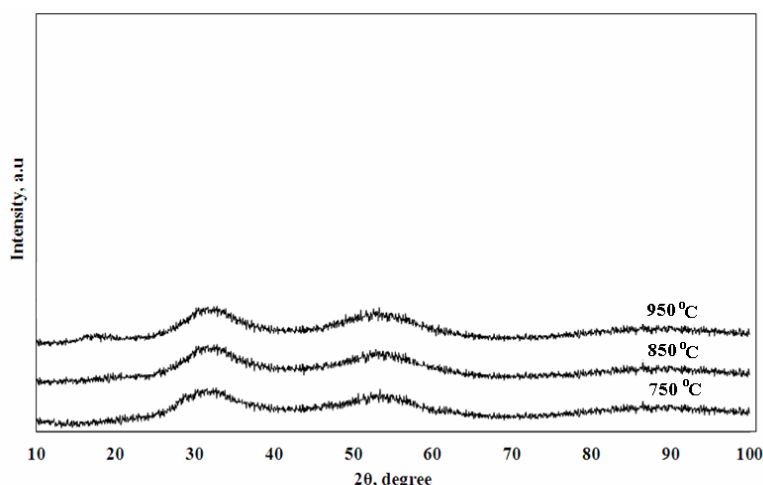
شکل ۳- نمودارهای عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دمای الف) ۷۵۰، ب) ۸۵۰ و ج) ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌سانتی‌گراد.



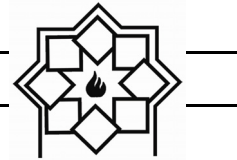


نداشته است. مطابق آن چه در شکل ۵ مشاهده می‌شود، علت اصلی عبورپذیری محدود نمونه‌های ذوب شده در دماهای پایین، حضور حباب‌های باقیمانده در نمونه‌ها است. به طور کلی، فشار بخار عناصر تشکیل دهنده‌ی شیشه‌های کالکوژنیدی همچون آرسنیک و سلنیوم بسیار پایین است [۶-۱]. در حین ذوب به صورت مکرر حباب‌های گازی از جنس بخار ترکیبات سازنده هم‌چون آرسنیک و سلنیوم در جداره جوانه زده و خود را به سطح می‌رسانند. در دماهای پایین، به دلیل گرانروی بالای مذاب، سرعت شناور شدن حباب‌های گازی بسیار پایین بوده و عملاً حباب‌ها در ساختار باقی می‌مانند. این عامل موجب پراکنش پرتوها شده و عبورپذیری پایین نمونه‌ها را به همراه دارد. در هر حال با توجه به نکات مورد بحث و کارهای پژوهشی انجام شده توسط فانگ ژیا و همکاران [۸] و همچنین گوری و همکاران [۹]، دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای فوق‌گداز مناسب برای ادامه‌ی کار انتخاب شد.

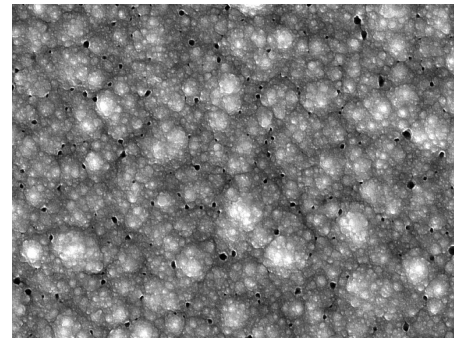
همانطور که مشاهده می‌شود، دمای ذوب تأثیر قابل توجهی بر عبورپذیری نمونه‌ها داشته است به گونه‌ای که با افزایش دما، از ۷۵۰ به ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، عبورپذیری به شدت افزایش یافته و در نهایت به حدود ۷۰ درصد رسیده است. در راستای تحلیل دلیل عبورپذیری پایین نمونه‌های تهیه‌شده در دماهای ذوب مختلف، بررسی‌های ساختاری و فازی صورت گرفت. در این رابطه، الگوهای پراش پرتوایکس به همراه تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های حاصل به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، تفاوت معناداری میان الگوهای پراش مربوط به نمونه‌های مورد بحث وجود نداشته و الگوهای پراش هر سه نمونه، شامل تپه‌های پهنی می‌باشد (حضور سه تپه‌ی پهن در این الگوهای پراش به دلیل طبیعت پلیمری شبکه‌های ساختاری ترکیبات کالکوژنیدی و حضور سه منطقه‌ی با نظم اتمی محدود در شبکه‌ی این ترکیبات است [۸]). این موضوع نشان می‌دهد که دمای ذوب تأثیری بر ساختار فازی نمونه



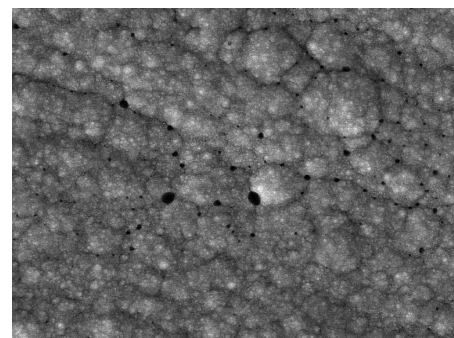
شکل ۴- الگوهای پراش پرتوایکس ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دماهای ذوب مختلف به مدت ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه سانتی‌گراد.



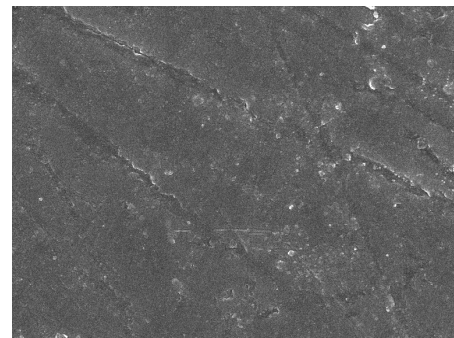
شیشه‌های کالکوژنیدی در یکدیگر بسیار مشکل بوده و نیاز است تا علاوه بر انتخاب دمای ذوب بالا، زمان فرایند نیز به اندازه کافی طولانی انتخاب شود. به منظور درک صحیح این موضوع، فرایند ذوب ترکیب شیشه‌ای مورد نظر در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت زمان‌های ۲، ۵ و ۱۰ ساعت دنبال گردید. در این مورد نیز نمونه‌های حاصل در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد سرمایش شده و پس از آن در دمای ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت تنش‌زدایی شد. نمودارهای عبورپذیری به همراه تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های مورد بحث در شکل ۶ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، زمان فرایند ذوب نیز به شدت بر عبورپذیری نمونه‌های حاصل مؤثر بوده است که این موضوع با توجه به تصاویر میکروسکوپی روبشی، به انحلال ناکامل عناصر تشکیل دهنده در یکدیگر نسبت داده می‌شود. در واقع انحلال ناکامل عناصر تشکیل دهنده و توزیع رسوباتی از فازهای ثانویه در ترکیب شیشه‌ای، پراکنش پرتوها را موجب شده و کاهش عبورپذیری را به همراه دارد. در واقع دلیل اصلی عدم مشاهده‌ی پیک‌های فازهای ثانویه در الگوهای پراش پرتو ایکس، به ساختار آن‌ها نسبت داده می‌شود. به نظر می‌رسد این فازها دارای ساختار آمورف بوده و از طریق جدایش دو فاز آمورف جدید از یک فاز آمورف یکنواخت ایجاد می‌شود که توسط الگوهای پراش پرتو ایکس قابل ردیابی نیستند. با توجه به مطالب مورد بحث دمای مناسب برای انجام فرایند یکنواخت‌سازی، ۱۰ ساعت انتخاب شد. این موضوع در حالی است که اکثر محققین (همچون گارسیا و همکاران [۱۰] و همچنین عیفی و همکاران [۱۱])، زمان‌های بسیار طولانی‌تری (۲۰ الی ۵۰ ساعت) را برای انجام این کار گزارش نموده‌اند.



الف



ب



ج

شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ترکیب کالکوژنیدی  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$  پس از انجام ذوب در دمای (الف) ۷۵۰، (ب) ۸۵۰ و (ج) ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد (در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر)

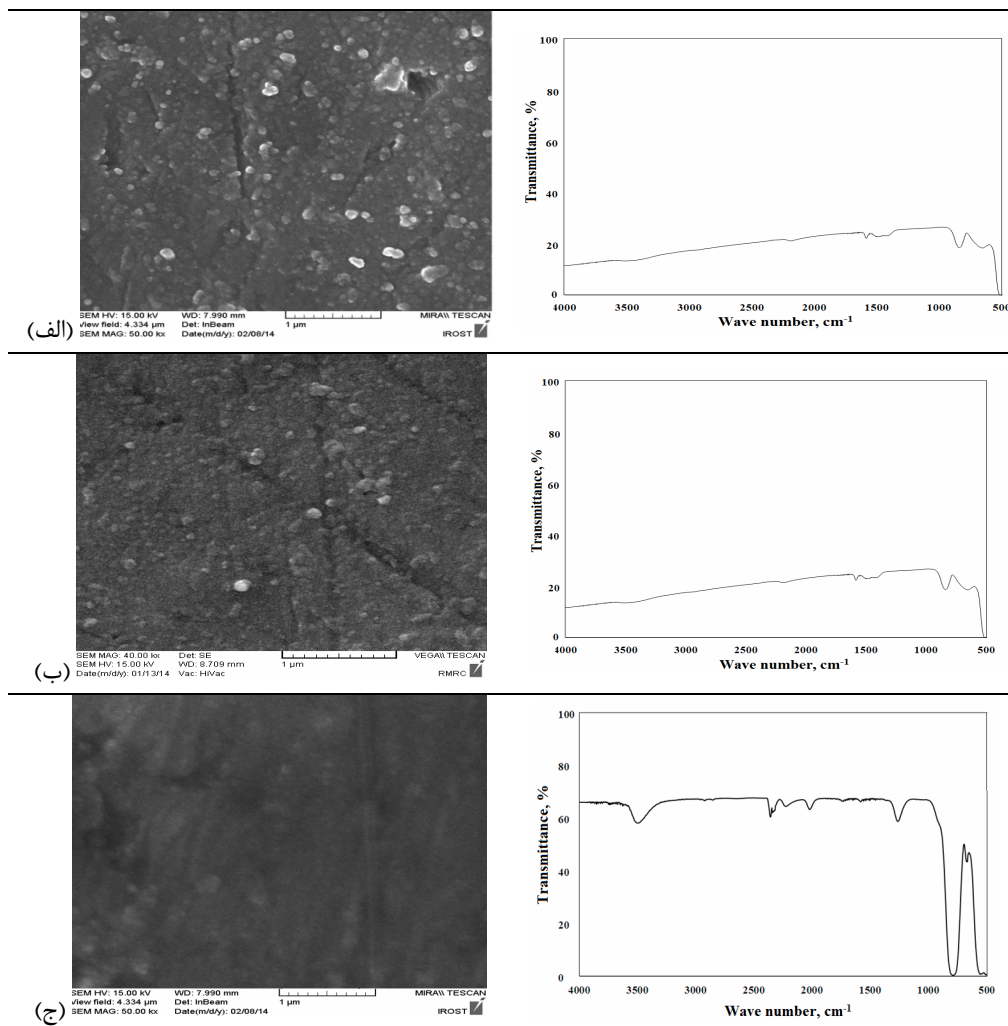
### ۳-۲- زمان یکنواخت‌سازی

مطابق آنچه بیان شد، انحلال عناصر تشکیل‌دهنده‌ی



میکروساختار

نمودار عبور



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و نمودارهای عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$  پس از انجام

ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت زمان‌های

الف) ۲، ب) ۵، ج) ۱۰ ساعت و سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌سانتی‌گراد.

۳-۳- محیط خنک کننده

در مقالات مختلف ارائه شده در زمینه‌ی تولید شیشه‌های کالکوژنیدی، محیط‌های مختلفی همچون آب، مخلوط آب و یخ، آب جوش، نیتروژن مایع، دمش هوا در کوره و روغن به عنوان محیط سرمایش در نظر گرفته شده است [۵-۷]. با

توجه به تنوع محیط‌های مختلف خنک کننده، در راستای انجام این پژوهش تلاش شد تا فرایند سرمایش مذاب در چهار محیط خنک‌کننده‌ی کوره، آب، روغن (با دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) و حمام نمک (با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) دنبال شود. تمامی نمونه‌ها پس از انجام

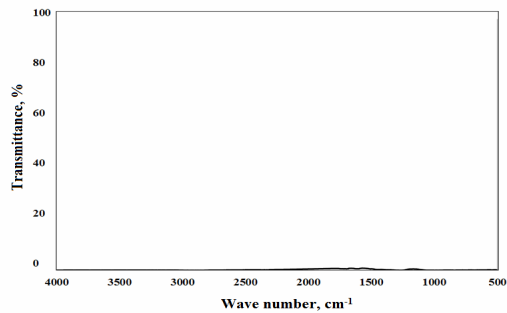
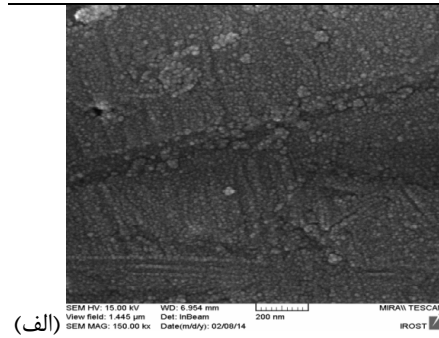


گرفت. نتایج آنالیزهای انجام شده در مورد نمونه‌های سرد شده در دماهای مختلف در شکل ۷ ارائه شده است.

سرمایش در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت تنش‌زدایی شده و تحت آزمون‌های مختلف قرار

### میکروساختار

### نمودار عبور



(الف)



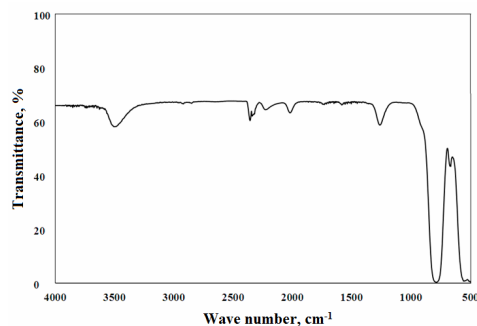
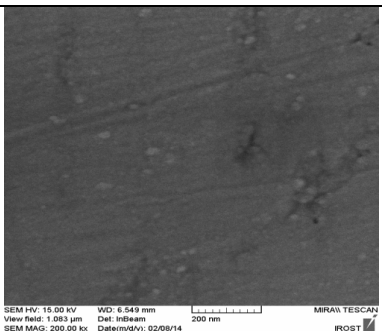
عدم امکان تهیه نمونه مناسب جهت عبور

(ب)



عدم امکان تهیه نمونه مناسب جهت عبور

(ج)



(د)

شکل ۷- آنالیزهای ساختاری و عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  پس از انجام ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و سرمایش در الف) کوره، ب) آب (۲۵°C)، ج) روغن (۱۰۰°C)، د) حمام نمک (۲۲۰°C).



با وجودی که عبورپذیری نمونه‌ی تهیه شده بسیار بالا و در حدود ۷۰ درصد است، وجود باندهای جذب مربوط به اکسید ژرمانیم و گروه هیدروکسیل (OH) در نمودارهای عبور، دامنه‌ی عبورپذیری نمونه‌ی حاصل را محدود نموده است. شایان ذکر است که این آلودگی‌ها از طریق مواد اولیه و محفظه‌ی کواتز آلوده وارد ترکیب شده‌اند. در این رابطه در بخش بعدی کار تلاش شد تا خواص اپتیکی نمونه‌ی حاصل بهینه شود. منظور از بهینه‌سازی مشخصات اپتیکی در این پژوهش حذف باندهای جذب مربوط به ناخالصی‌های اکسیدی و هیدروکسیدی از نمودار عبور می‌باشد.

تاکنون مطالعات گسترده‌ای در دنیا در زمینه‌ی حذف باندهای جذب مربوط به ناخالصی‌های یاد شده صورت گرفته و روش‌های مختلفی برای انجام این کار ارائه شده است. این روش‌ها در دو گروه به صورت زیر قابل تقسیم‌بندی هستند:

۱- عملیات حرارتی مواد اولیه تحت خلاء؛

۲- استفاده از گاززدا‌های مناسب [۲-۵].

در این پژوهش تلاش شد تا این دو فرایند در مورد محصول تولیدی دنبال شده و شرایط بهینه مورد نظر تعیین گردد.

### ۳-۴-۱- عملیات حرارتی مواد اولیه تحت خلاء

به طور کلی اکسیدهای آرسنیک و سلنیوم دارای فشار بخار پایین‌تری در مقایسه با عناصر خالص خود هستند. این امر سبب شده تا توجه ویژه‌ای به حذف پیک‌های اکسیدی این عناصر با استفاده از عملیات حرارتی در خلاء شود. مراجع مختلف از این فرایند در فعالیت‌های خود بهره گرفته و اعمال فرایند خالص‌سازی در خلاء  $10^{-3}$  تور و محدوده‌ی

مطابق آن چه در این شکل مشاهده می‌شود، نوع محیط خنک کننده علاوه بر این که بر امکان دستیابی به قطعات سالم و بدون عیب مؤثر است، بر عبورپذیری نمونه‌ها نیز تأثیرگذار می‌باشد. مطابق نتایج ارائه شده، نمونه‌های سرد شده در آب و روغن تحمل تنش‌های حرارتی ناشی از فرایند انجماد را نداشته و امکان تهیه‌ی نمونه‌ی مناسب از آن‌ها وجود ندارد. با وجودی که برخی مراجع عنوان نموده‌اند که با انجام فرایند انجماد در داخل کوره نیز امکان شکل‌گیری فاز شیشه‌ای کامل وجود دارد، مطالعات صورت گرفته در این پژوهش نشان از عبورپذیری محدود نمونه‌ی خنک شده در کوره به دلیل بلوری شدن مذاب در حین انجماد دارد. با توجه به مطالب مطرح، تنها گزینه‌ی مناسب به عنوان محیط خنک کننده برای حصول قطعاتی سالم با عبورپذیری مناسب برای ترکیب مورد بحث، حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد که این موضوع مغایر با کارهای پژوهشی انجام شده توسط شیریف و همکاران [۱۲] (که در محیط آب عملیات سریع سردی را انجام دادند) و یا عبدالرحیم و همکاران [۱۳] (که محیط خنک‌کنندگی را مخلوط آب و یخ قرار دادند) می‌باشد.

### ۳-۴-۲- بهینه‌سازی خواص

همان‌گونه که ملاحظه شد، بهترین شرایط تهیه‌ی نمونه برای حصول نمونه‌های سالم و بدون عیب و دارای عبورپذیری بالا، مربوط به نمونه‌ی ذوب شده در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، سرمایش شده در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و تنش‌زدایی شده به مدت ۵ ساعت در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد. مطابق آن چه در شکل ۳-ج نشان داده شده است،



مؤثری در حذف پیک‌های اکسیدی از باند عبور ایفا نماید [۱-۳]. در این رابطه تلاش شد تا مقادیر ناچیزی از عناصر (در حدود ۱۰۰ ppm) اکسیدپذیری همچون آلومینیوم، منیزیم، نیوبیم، تیتانیم و کروم قبل از انجام فرایند ذوب و ریخته‌گری به ترکیب شیشه‌های تولیدی افزوده شود. در این رابطه نمونه‌های شیشه‌ای تحت شرایط بهینه آماده‌سازی شد. نمودار عبور مربوط به این نمونه‌ها در شکل ۸ آورده شده است. با توجه به این شکل چند نکته قابل توجه است:

- حضور عناصری همچون تیتانیم، نیوبیم و کروم در ترکیب نه تنها تأثیر مثبتی بر حذف باندهای جذب اکسیدی نداشته، کاهش دیگر مشخصات اپتیکی نمونه‌ها را به همراه داشته است.
- حضور درصد ناچیزی از آلومینیوم و منیزیم در آلیاژ به خوبی توانسته حذف پیک‌های اکسیدی و هیدروکسیدی را به همراه داشته باشد. حضور این عناصر به مقدار قابل توجهی پیک اکسید ژرمانیم را نیز کوتاه نموده و دامنه‌ی عبور را تا حدود ۱۵ میکرومتر گسترش داده است. در واقع پیک‌های جذب در ناحیه‌ی مادون قرمز در اثر ارتعاشات پیوندی حاصل می‌شود و تفاوت در میزان استحکام پیوندی می‌تواند بر باندهای جذب موثر باشد. باند جذب گروه‌های هیدروکسیدی، اکسید آرسنیک و اکسید ژرمانیم در محدوده‌ی طول موجی ۲ الی ۱۵ میکرومتر متمرکز شده است که در اثر حضور اکسیژن تک اتصالی سرچشمه می‌گیرد. با توجه به این که اکسید آلومینیوم یک ترکیب شیشه‌ساز است، حضور آن در شبکه، اکسیژن مذکور را به پل زن تبدیل نموده و بنابراین باند جذب حذف می‌شود. بدیهی است که جذب اکسیژن از مذاب توسط آلومینیوم

دمایی ۲۵۰ الی ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد توصیه می‌شود [۷-۱۴]. در راستای تأثیر فرایند مورد نظر در حذف باندهای جذب اکسیدی و هیدروکسیدی، تلاش شد تا نمونه‌هایی شامل مواد اولیه تهیه و تأثیر فرایند خالص‌سازی در خلاء در مورد آن‌ها دنبال شود. در این رابطه نمونه‌ها در دو دمای ۲۵۰ و ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت خلاء  $10^{-3}$  تور به مدت ۲ و ۵ ساعت عملیات حرارتی گردید و پس از آن سیکل بهینه‌ی ریخته‌گری (شامل ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و تنش‌زدایی در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت) در مورد آن‌ها انجام شد. بررسی‌های صورت گرفته نشان داد که انجام عملیات حرارتی در خلاء در دماها و زمان‌های مختلف هیچ تأثیری بر باندهای جذب ناشی از ناخالصی‌های اکسیدی و هیدروکسیدی ندارد. بنابراین می‌توان ادعا نمود که انجام فرایند خالص‌سازی تحت شرایط یاد شده نه تنها نمی‌تواند در حذف پیک‌های اکسیدی مؤثر باشد، کاهش کیفیت قطعات حاصل را نیز به همراه دارد. در واقع این موضوع بر خلاف کارهای پژوهشی انجام شده توسط کویین و همکاران [۱۵] و گویولویک و همکاران [۱۶] در زمینه‌ی تهیه‌ی شیشه‌ها و ترکیبات کالکوزنیدی می‌باشد.

### ۳-۴-۲- تأثیر حضور گاززدا‌های مناسب

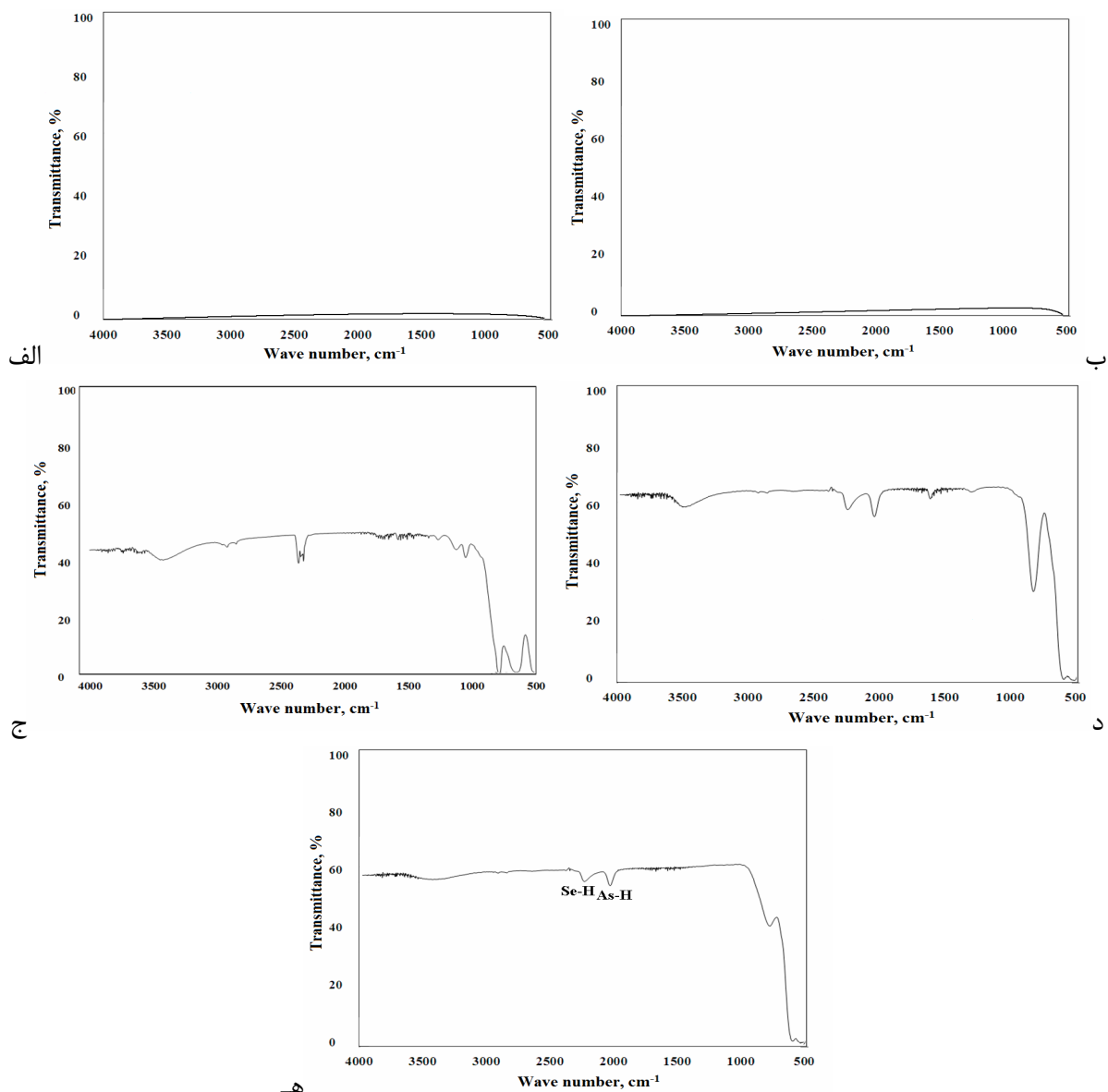
به دنبال عدم موفقیت در حذف پیک‌های اکسیدی توسط فرایندهای اکسیدزدایی، تلاش شد تا از گاززدا‌های مناسب برای این کار استفاده شود. در تعداد کمی از مراجع ذکر شده است که حضور عناصر اکسیدپذیری هم‌چون آلومینیوم در ترکیب می‌تواند با جذب اکسیژن موجود در مذاب نقش



هیدروکسیدی بسیار مؤثرتر از آلومینیوم بوده است. همانطور که در شکل ۶-ه مشاهده می‌شود، نمودار عبور مربوط به نمونه‌ی حاوی منیزیم تنها شامل دو پیک جذب مربوط به باندهای سلنیوم- هیدروژن و آرسنیک- هیدروژن است و مابقی پیک‌های جذب از نمودار حذف شده‌اند.

منجر به حذف پیک‌های جذب اکسیدهای ژرمانیم و آرسنیک می‌شود [۱۴]. با وجودی که اکسید منیزیم یک اکسید شیشه‌ساز نیست، به نظر می‌رسد بتوان عملکرد مشابهی را برای آن متصور شد.

- نقش منیزیم در حذف باندهای جذب اکسیدی و



شکل ۸- نمودارهای عبورپذیری ترکیب کالکوژنیدی  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$  در حضور گازهای (الف) تیتانیم، (ب) نیوبیم، (ج) کروم، (د) آلومینیوم و (ه) منیزیم.



خالص‌سازی در خلاء تأثیری بر باندهای جذب اکسیدی و هیدروکسیدی نمونه‌ها نداشته و در برخی موارد کاهش کیفیت نمونه‌های حاصل را به همراه داشت. از میان گازدهای مختلف منیزیم از بالاترین تأثیر در حذف باندهای اکسیدی برخوردار می‌باشد به گونه‌ای که حضور ۱۰۰ ppm از این عنصر منجر به حذف کامل پیک‌های جذب اکسیدی و هیدروکسیدی از ساختار می‌گردد.

### مراجع

- [1] W. G. Driscoll, Handbook of Optics, McGraw-Hill, New York, pp.365, (1978).
- [2] D. Lezal, Chalcogenide glasses-Survey and progress, Journal of opt. Adv. Mater. Vol 5, pp. 23-28, (2003).
- [3] D. Lezal, J. Pedlikova, J. Zavadila, Chalcogenide glasses for optical and photonics applications, Chalcogenide Letters, vol 1, pp 11-15, (2004).
- [4] A. Mihai, A. Popescu, Non-Crystalline Chalcogenides, Kluwer Academic Publishers, New York, pp.47-53, (2002).
- [5] A. R. Hilton, Chalcogenide Glasses for Infrared Optics, McGraw-Hill, New York, Vol.169, (2010).
- [6] A. Lakshmanan, Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques, InTech, Croatia, Vol.289, (2012).
- [7] P. J. Webber, J. A. Savage, Some physical properties of Ge-As-Se infrared optical glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.20, pp. 271-283, (1976).
- [8] F. Xia, S. Baccaro, W. Wang, L. Pilloni, X. Zhang, H. Zeng, G. Chen, Nanophase separation and effects on properties of Ge-As-Se chalcogenide glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol.354, pp 1137-1141, (2008).
- [9] G. Guery, J. D. Musgraves, C. Labrugere, E. Fargin, T. Cardinal, K. Richardson,

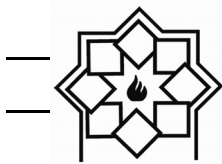
- حذف پیک مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) از نمونه به معنی جذب اکسیژن این گروه از ترکیب و واکنش دادن آن با منیزیم و آلومینیوم می‌باشد. این نکته به معنی آزاد شدن هیدروژن این گروه در ترکیب و واکنش آن با آرسنیک و سلنیوم و افزایش درصد باندهای سلنیوم- هیدروژن و آرسنیک- هیدروژن می‌باشد. بدیهی است که در این شرایط جذب ناشی از ترکیبات هیدریدی افزوده می‌شود.

- حذف پیک‌های اکسیدی به معنی جذب اکسیژن توسط ترکیبات افزودنی و توزیع آن‌ها در ساختار می‌باشد. بدیهی است که در این شرایط پراکنش پرتوها توسط اکسیدهای جدید موجود در ساختار، از درصد عبورپذیری می‌کاهد. در واقع در این حالت عبورپذیری به حدود ۶۰ درصد می‌رسد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، بهینه‌سازی شرایط ساخت ترکیب کالکوژنیدی  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$  به منظور استفاده در پنجره‌های مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که مشخصات ساختاری و فازی مربوط به ترکیب مورد بررسی به شرایط تولید همچون دمای ذوب، زمان فرایند ذوب و محیط خنک کننده وابسته است. شرایط بهینه تهیه شیشه‌های کالکوژنیدی  $Ge_{33}As_{12}Se_{55}$  شامل انجام فرایند ذوب در دمای ۹۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، انجام فرایند سرمایش در حمام نمک با دمای ۲۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و تنش‌زدایی در دمای ۳۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت می‌باشد. انجام فرایند





- Evolution of glass properties during a substitution of S by Se in  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$  glass network, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 358, pp 1740-1745, (2012).
- [10] D. Garcia, G. Barreda, J. Vazquez, P. L. Lopez-Aleman, P. Villares, R. Jimenez-Garay, A comparative study on the glass-forming ability of some alloys in the Sb-As-Se system by differential scanning calorimetry, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol 66, pp 1783-1787, (2005).
- [11] N. Afify, A. Gaber, H. M. Talaat, I. Abdalla, Study of the structure of  $\text{As}_{0.3}\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.4}\text{Ge}_{0.1}$  chalcogenide glass using the radial distribution function, *Journal of materials science*, Vol 31, pp 132-136, (1996).
- [12] V. S. Shiryayev, J. L. Adam, X. H. Zhang, M.F. Churbanov, Study of characteristic temperatures and nonisothermal crystallization kinetics in As-Se-Te glass system, *Solid State Sciences*, Vol 7, pp 209-215, (2005).
- [13] M. A. Abdel-Rahim, M. M. Hafiz, A. M. Shamekh, A study of crystallization kinetics of some Ge-Se-In glasses, *Physica B*, Vol 369, pp 143-154, (2005).
- [14] A. B. Seddon, Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 184, pp 44-50, (1995).
- [15] J. B. Quinn, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, I. K. Lloyd, P. C. Pureza, R. E. Miklos, I. D. Aggarwal, Strength and fractographic analysis of chalcogenide As-S-Se and Ge-As-Se-Te glass fibers, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 325, pp 150-157, (2003).
- [16] E. Guillevic, X. Zhang, T. Pain, L. Calvez, J. Adam, J. Lucas, M. Guilloux-Viry, S. Ollivier, G. Gadret, Optimization of chalcogenide glass in the As-Se-S system for automotive applications, *Optical Materials*, Vol 31, pp 1688-1692, (2009).



## بررسی رفتار زینترپذیری، تبلور و ویژگی‌های دی الکتریک کامپوزیت‌های تهیه شده از میکروذرات مولایت و شیشه ZBS ( $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )

مرجان اکبریور، تورج عبادزاده، سارا بنی‌جمالی\*

پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

\*banijamalis@yahoo.com

### چکیده:

سرامیک‌های دی الکتریک به دلیل تنوع در ترکیب و داشتن ویژگی‌های دی الکتریک منطبق با نیازمندی‌های صنعت الکترونیک و ارتباطات بیسیم به شدت مورد توجه واقع شده‌اند. از جمله این سرامیک‌ها، می‌توان به کامپوزیت‌های سرامیکی اشاره کرد که با ارائه ویژگی‌های دی الکتریک مطلوب در محدوده فرکانس امواج مایکروویو و با داشتن یک فاز سرامیکی دی الکتریک و یک فاز شیشه به‌عنوان کمک‌زینتر در فناوری پخت همزمان کم‌دمای سرامیک‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پژوهش حاضر بر مبنای ساخت کامپوزیت‌های دی الکتریک از میکروذرات مولایت و شیشه ZBS ( $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) جهت کاربرد به‌عنوان زیرپایه دی الکتریک در فناوری مذکور استوار است. در این راستا ابتدا کامپوزیت‌هایی حاوی مقادیر مختلف مولایت و شیشه ZBS تهیه شد و با توجه به ارزیابی رفتار زینترپذیری در دمای  $950^\circ\text{C}$ ، کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه به‌عنوان ترکیب بهینه به لحاظ رفتار زینترپذیری انتخاب و بررسی بیشتر بر این کامپوزیت متمرکز شد. با بررسی رفتار حرارتی کامپوزیت بهینه به هنگام زینتر و بر اساس نتایج آزمون پراش پرتوهای ایکس و آزمون حرارتی افتراقی، چنین نتیجه گرفته شد که مولایت در دمای  $880^\circ\text{C}$  با فاز شیشه وارد واکنش می‌شود. محصول این واکنش فاز گانیت ( $\text{ZnO.Al}_2\text{O}_3$ ) است که با توجه به بررسی‌های ریزساختاری با مورفولوژی منشوری شکل توزیع یکنواختی در بستر شیشه زمینه دارد. بررسی ویژگی‌های دی الکتریک با استفاده از دستگاه پردازشگر شبکه حاکی از آن بود که کامپوزیت بهینه دارای فرکانس تشدید در محدوده امواج ماکروویو است و با داشتن نفوذپذیری دی الکتریک  $4/5$  و فاکتور کیفیت  $2\text{GHz}$   $470$ ، با نیازمندی‌های فناوری هدف همخوانی دارد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۷

پذیرش: ۱۳۹۴/۱۲/۱۷

### کلید واژه:

کامپوزیت، مولایت، شیشه، تبلور، ویژگی‌های دی الکتریک

### ۱- مقدمه

$300\text{MHz}$  است. فناوری پخت کم دما و همزمان سرامیک‌ها<sup>۱</sup> موسوم به LTCC در راستای کاهش اندازه مدارات الکترونیکی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. در

پیشرفت روزافزون صنایع الکترونیک و ارتباطات بیسیم، نیازمند کوچک‌سازی و افزایش هرچه بیشتر کارایی قطعات مورد استفاده در فرکانس امواج مایکروویو ( $300\text{GHz}$  -

<sup>1</sup> Low Temperature Co-fired Ceramics



سرامیک‌های مربوطه جهت کاربرد به‌عنوان زیرپایه دی الکتریک مطلوب نخواهند بود. تلفات دی الکتریک ناچیز: تلفات دی الکتریک ( $\tan\delta$ ) یک مجموعه LTCC در فرکانس‌های ۴-۴۴GHz عمدتاً ناشی از تلفات هدایتی است. فاکتور کیفیت (فاکتور Q) مجموعه‌های LTCC (حاصل ضرب فرکانس رزونانس در  $1/\tan\delta$ )، بالغ بر ۱۰۰۰GHz است. اکثر موادی که دارای رفتار الکتریکی مناسبی جهت کاربرد در فناوری پخت کم دمای همزمان هستند، از دمای زینتر بالا و نامتناسب با این فرایند برخوردارند. به همین دلیل استفاده از شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌ها در راستای کاهش دمای زینتر مجموعه‌های LTCC مد نظر قرار گرفته است [۴]. از جمله شیشه‌هایی که در فرایند پخت کم دمای همزمان مورد استفاده گسترده قرار گرفته‌اند، می‌توان به شیشه‌های متعلق به خانواده  $ZnO-B_2O_3-SiO_2$  اشاره کرد که علاوه بر زینترپذیری بسیار مناسب از ویژگی‌های دی الکتریک منطبق با نیازمندی‌های فناوری مربوطه برخوردارند [۵-۷]. تا کنون ساخت کامپوزیت‌های آلومینایی و تیتانیایی حاوی این خانواده از شیشه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج حاصله موید عملکرد مثبت این شیشه در زینترپذیری و نیز ارائه ویژگی‌های دی الکتریک مطلوب بوده است [۵-۸]. لازم به ذکر است که دی الکتریک‌های مورد استفاده در فرکانس‌های بالا نیازمند ثبات ابعاد، استحکام مکانیکی خوب و اتلاف دی الکتریک پایین هستند [۹]. در این راستا، پژوهش حاضر بر ساخت کامپوزیت‌های مولایت-شیشه ZBS و مشخصه‌یابی کامپوزیت‌های حاصل استوار شد. علت انتخاب مولایت، دارا بودن مشخصات دی الکتریک

این فناوری چندین زیرپایه سرامیکی حاوی اجزای غیر فعال مدار مانند رزوناتورها، خازن‌ها، فیلترها و ... در یک مجموعه سه‌بعدی حاوی زیرپایه‌های سرامیکی ارائه می‌شوند [۱-۴]. از آنجایی که در یک ساختار LTCC الکتروگذاری با استفاده از چاپ فلزاتی مانند مس و نقره (با دمای ذوب پایین) انجام می‌شود، دمای زینتر همزمان این ساختار می‌بایست کمتر از  $950^{\circ}C$  باشد. بسیاری از سرامیک‌ها در این دما به تراکم مطلوب نمی‌رسند. از این رو، تلاش‌های زیادی در جهت کاهش دمای زینتر آن‌ها صورت گرفته‌اند: افزودن شیشه‌ای با نقطه ذوب پایین به سرامیک اولیه، افزودن ترکیبات اکسیدی گدازآور به سرامیک، سنتز سرامیک به روش‌های شیمیایی با هدف کاهش اندازه ذرات پودر اولیه سرامیکی و ساخت به روش شیشه-سرامیک [۴]. به‌طور کلی یک زیرپایه دی الکتریک سرامیکی جهت کاربرد در یک مجموعه تهیه شده به روش پخت کم دمای همزمان باید دارای مشخصات زیر باشد [۴]:

دمای زینتر کمتر از  $950^{\circ}C$ : از آنجایی که نقره با نقطه ذوب  $961^{\circ}C$  به‌عنوان الکتروود رایج در مجموعه‌های LTCC به کار برده می‌شود، دمای زینتر زیرپایه می‌بایست کمتر از  $950^{\circ}C$  باشد.

نفوذپذیری دی الکتریک کم ( $\epsilon_r$ ): زیرپایه‌های دی الکتریک غالباً دارای نفوذپذیری دی الکتریک در محدوده ۱۲-۴ می‌باشند، در حالیکه اجزای دی الکتریک دیگری مانند خازن‌ها و رزوناتورها از مقادیر نفوذپذیری بسیار بیشتری برخوردارند. دارا بودن ضرایب نفوذپذیری بالا منجر به تاخیر در زمان پخش سیگنال‌های الکتریکی می‌شود و



کامپوزیت، شکل دهی با استفاده از پرس هیدرولیک دستی تک محوره با فشار ۲۰۰MPa و قالب فولادی استوانه‌ای شکل به قطر ۱cm انجام شد. همچنین به منظور تأمین چسبندگی پودر فشرده شده کامپوزیت از ۰/۲٪ کربوکسی متیل سلولوز (بر مبنای وزن خشک پودر) استفاده شد.

کامپوزیت‌های مورد بررسی، دارای ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد حجمی شیشه بودند. به منظور بررسی رفتار تبلور و نیز احتمال واکنش مولایت با شیشه اولیه، از دستگاه آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) (Polymer Laboratories, ) (STA-1640) استفاده شد. این آزمون با استفاده از پودر  $\alpha$ - $Al_2O_3$  به عنوان مرجع در اتمسفر هوا و با سرعت گرمایش  $10^\circ C/min$  صورت گرفت. زینتر و عملیات حرارتی همزمان نمونه‌های پرس شده در دمای  $950^\circ C$  در کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت با سرعت گرمایش  $10^\circ C/min$  انجام شد. برای ارزیابی زینترپذیری، سه ویژگی انقباض خطی، تخلخل باز و چگالی کلی کامپوزیت‌های مورد مطالعه اندازه‌گیری شد. انقباض خطی با استفاده از کولیس با دقت  $0.02 mm$  محاسبه شد. درصد تخلخل باز و چگالی کلی<sup>۲</sup> نیز بر اساس روش ارشمیدس و مبتنی بر استاندارد ASTM C373 اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی ریزساختار کامپوزیت بهینه از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, MIRA\TESCAN) و مجهز به آنالیز نقطه‌ای و نقشه‌ای ترکیب شیمیایی استفاده شد. با بهره‌گیری از این ارزیابی، بررسی دقیق مورفولوژی و ترکیب شیمیایی فازهای تشکیل شده در کامپوزیت با استفاده از تصاویر گرفته شده با الکترون‌های ثانویه و بازگشتی انجام شد. بررسی ریزساختاری

مناسب به همراه خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی بسیار عالی آن بوده است [۱۰].

## ۲- فعالیت‌های تجربی

برای ساخت کامپوزیت‌های مورد نظر، ابتدا تهیه مولایت و شیشه پایه صورت گرفت. به منظور سنتز مولایت، آلومینا (Martinzwerk با خلوص ۹۹/۸٪) و سیلیکا ژل (با خلوص ۹۹٪) بر اساس نسبت استوکیومتری مولایت ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) با یکدیگر به مدت ۲۴ ساعت در جارمیل مخلوط شدند و مخلوط حاصل پس از خشک کردن، در دمای  $1400^\circ C$  به مدت ۲ ساعت عملیات حرارتی شد. برای تهیه فریت شیشه از ترکیب شیمیایی  $65ZnO$ ،  $25B_2O_3$  و  $10SiO_2$  (درصد وزنی) استفاده شد. مواد اولیه برای ساخت فریت شیشه شامل اکسید روی (Merck 8846)، اسید بوریک (Merck 162) و سیلیس ستبران اسیدشویی شده (با خلوص ۹۹/۵٪) بود. آمیز شیشه درون بوتله آلومینایی و توسط کوره الکتریکی (Amalgams) در دمای  $1300^\circ C$  به مدت ۲ ساعت ذوب شد. سپس مذاب حاصل با ریخته‌گری در آب سرد به فریت تبدیل شد. فریت به دست آمده به مدت ۴۵ دقیقه توسط هاون عقیق برقی آسیا شد.

برای تعیین توزیع اندازه ذرات مولایت و شیشه سنتز شده و نیز شناسایی فازی مواد سنتز شده و کامپوزیت‌های ساخته شده، به ترتیب از پردازشگر توزیع اندازه ذرات (Particle Size Analyzer, Fritsch analysete 22) و پراشگر پرتوهای ایکس (Siemens-D500) با تشعشع تک‌فام  $Cu-K\alpha$  استفاده شد.

پس از همگن‌سازی مخلوط مواد اولیه جهت ساخت

<sup>2</sup> Bulk Density

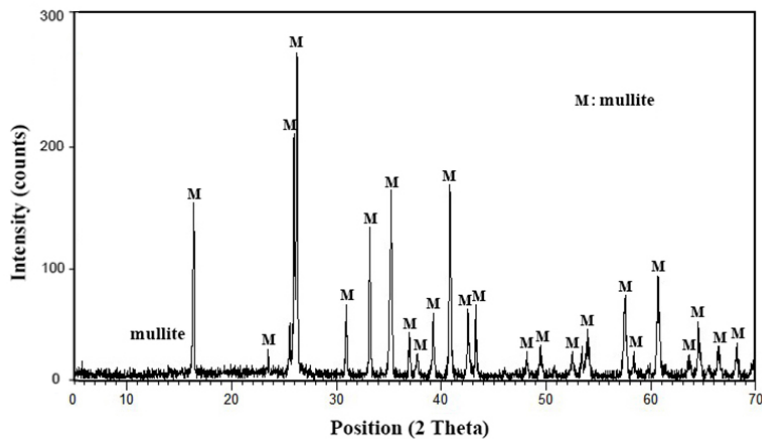


Analyzer) در فرکانس امواج مایکروویو محاسبه شدند.

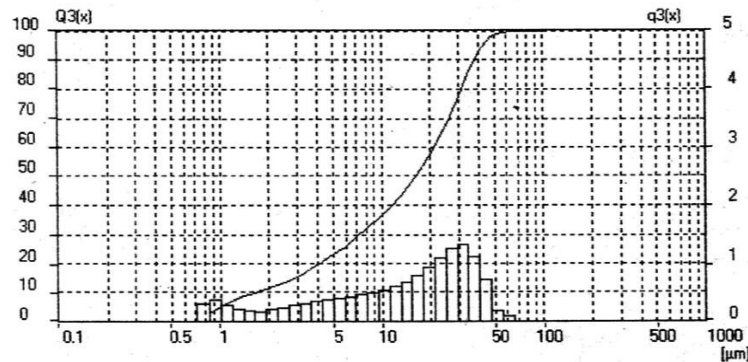
### ۳- نتایج و بحث

ابتدا برای ارزیابی فازی و اطمینان از ماهیت ذرات مولایت و شیشه سنتز شده و همچنین بررسی اندازه ذرات آن، مواد مذکور تحت آزمون پراش پرتوهای ایکس و نیز ارزیابی توزیع اندازه ذرات قرار گرفتند. در شکل ۱، الگوی پراش پرتوهای ایکس به همراه منحنی توزیع اندازه ذرات مولایت سنتز شده مشاهده می‌شود. بر اساس این شکل، تنها فاز قابل شناسایی مولایت با میانگین اندازه ذرات ۱۶ میکرون است.

نمونه‌ها پیش و پس از اچ شیمیایی صورت گرفت. سطح نمونه‌های مورد آزمایش قبل از آزمون به زبری  $1\mu\text{m}$  رسانده شد و اچ شیمیایی توسط محلول ۲/۵٪ حجمی اسید فلوئوریدریک در دو زمان ۱۰ و ۲۰ ثانیه صورت گرفت. سطح نمونه‌ها قبل از آزمون با لایه نازکی از طلا پوشانده شد. برای ارزیابی ویژگی‌های دی الکتریک از نمونه‌های کامپوزیت بهینه استفاده شد. نمونه‌ها به صورت استوانه‌هایی با قطر ۸mm و ارتفاع ۵mm بودند. پارامترهای اندازه‌گیری شده شامل نفوذپذیری دی الکتریک ( $\epsilon_r$ )، فرکانس رزونانس ( $f_0$ )، تلفات دی الکتریک ( $\tan\delta$ ) و فاکتور کیفیت ( $Q \times f_0$ ) بودند که با استفاده از دستگاه پردازشگر شبکه (Network



الف



ب

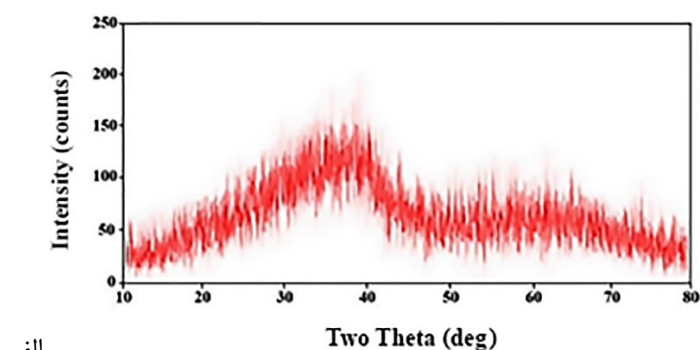
شکل ۱- مولایت سنتز شده در دمای  $1400^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت:

(الف) الگوی پراش پرتوهای ایکس (ب) منحنی توزیع اندازه ذرات پس از خردایش

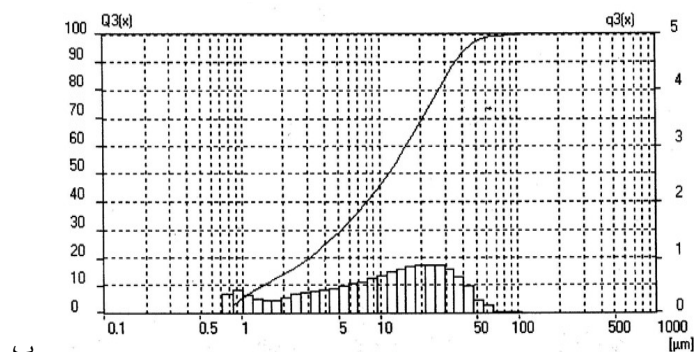


آزمون در شکل ۳ مشاهده می‌شود. بر اساس شکل ۳، دمای نقطه نرم‌شوندگی دیلاتومتری این شیشه  $595^{\circ}\text{C}$  است و در محدوده دمایی مورد بررسی اثری از تبلور در آن محسوس نیست. لازم به ذکر است به علت سیلان شدید شیشه در حوالی دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، از اعمال دمای بیشتر در آزمون DTA خودداری شد.

در شکل ۲، الگوی پراش پرتوهای ایکس به همراه منحنی توزیع اندازه ذرات فریت شیشه ساخته شده مشاهده می‌شود. مطابق این شکل، شیشه تهیه شده ماهیتی کاملاً آمورف داشته و میانگین اندازه ذرات آن پس از آسیا به ۱۱ میکرون رسیده است. به منظور درک رفتار حرارتی شیشه انتخابی، از فریت این شیشه آزمون حرارتی DTA به عمل آمد. گرمانگاشت این



الف



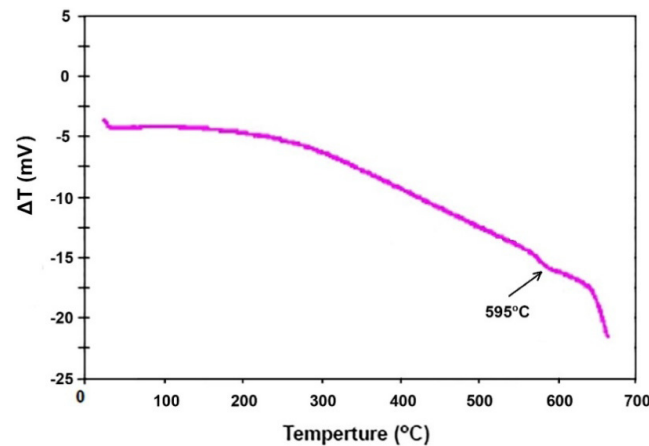
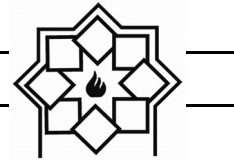
ب

شکل ۲- فریت شیشه تهیه شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ :

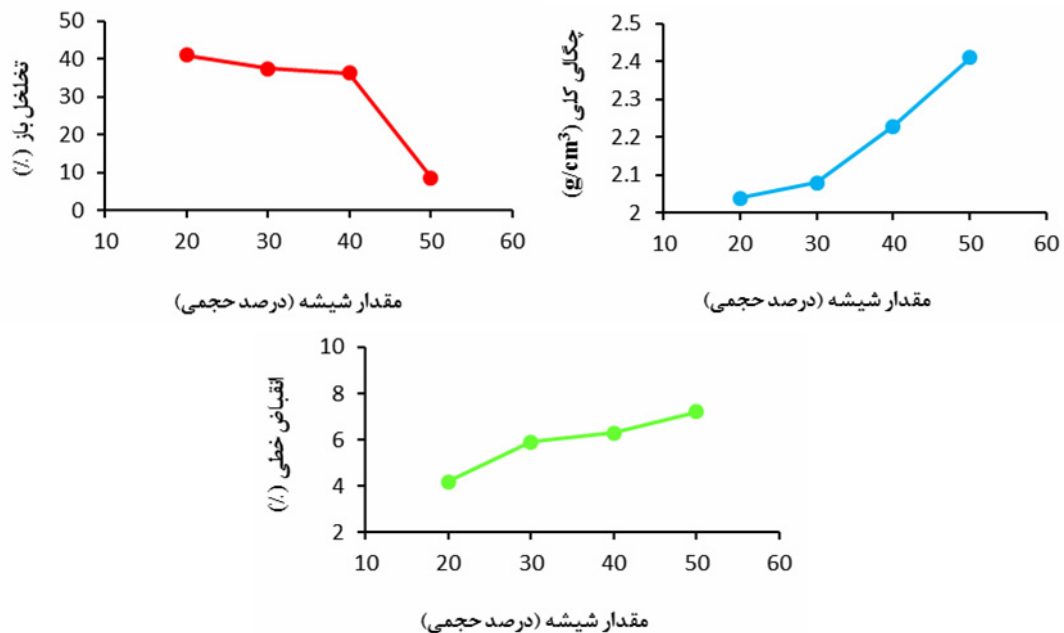
(الف) الگوی پراش پرتوهای ایکس (ب) منحنی توزیع اندازه ذرات پس از خردایش

به ذوب الکترودهای نقره در دمای  $960^{\circ}\text{C}$  صورت گرفت. در شکل ۴، تغییرات درصد تخلخل باز، چگالی کلی و انقباض خطی این کامپوزیت‌ها پس از عملیات حرارتی ملاحظه می‌شود.

در ادامه کامپوزیت‌های حاوی ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ درصد حجمی شیشه پس از شکل‌دهی تحت عملیات حرارتی در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت قرار گرفتند. انتخاب این دما برای عملیات حرارتی با توجه به حداکثر دمای قابل اعمال در فرایند پخت همزمان کم‌دمای سرامیک‌ها (با توجه



شکل ۳- گرمانگاشت آزمون حرارتی DTA از شیشه اولیه



شکل ۴- تغییرات درصد تخلخل باز، چگالی کلی و درصد انقباض خطی کامپوزیت‌های زینتر شده در دمای ۹۵۰°C

کامپوزیت‌ها از طریق جریان ناروان این فاز و پر شدن تخلخل‌های نمونه توسط آن صورت می‌گیرد، افزایش مقدار فاز شیشه در کامپوزیت‌های مورد بررسی موجب بهبود پارامترهای اندازه‌گیری شده است به‌طوری‌که در بین نمونه‌های مورد مطالعه، کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی فاز شیشه با داشتن انقباض خطی ۷/۲٪، چگالی کلی

مطابق شکل ۴، با افزایش درصد حجمی فاز شیشه در نمونه‌های کامپوزیت، چگالی کلی و انقباض خطی افزایش و درصد تخلخل باز کاهش می‌یابد. بر اساس این نتایج، افزایش درصد حجمی شیشه موجب افزایش چشمگیر قابلیت زینترپذیری نمونه‌های کامپوزیتی می‌شود. در واقع از آنجایی که در حضور فاز شیشه سازوکار زینتر

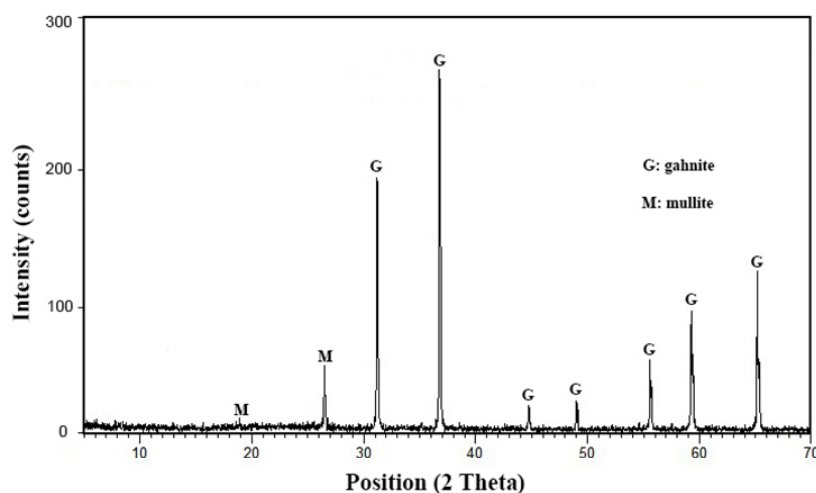




می‌کنند. لذا فاز شیشه در مقایسه با فاز بلوری عمدتاً از ویژگی‌های دی‌الکتریک ضعیف‌تری برخوردار است [۱۱]. از این رو در مورد کامپوزیت‌های مورد بررسی هرچند افزایش مقدار فاز شیشه بهبود زینترپذیری را در پی داشت، ولی با هدف جلوگیری از تضعیف ویژگی‌های دی‌الکتریک، از افزودن بیش از ۵۰ درصد حجمی شیشه به کامپوزیت خودداری شد. در شکل ۵ الگوی پراش پرتوهای ایکس از کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه پس از زینتر در دمای ۹۵۰°C مشاهده می‌شود.

$2/41 \text{ g/cm}^3$  و  $8/6$  درصد تخلخل باز از بهترین رفتار زینترپذیری برخوردار است. با توجه به نتایج حاصل از ارزیابی رفتار زینترپذیری، کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه ZBS به‌عنوان نمونه بهینه در مرحله عملیات حرارتی انتخاب شد و ادامه بررسی بر این کامپوزیت متمرکز شد.

باید توجه داشت که شیشه‌ها نسبت به مواد بلوری به دلیل ساختار بی‌نظم خود در مواجهه با امواج میکروویو، این امواج را به شدت جذب و بخش عمده آن را به‌صورت حرارت تلف



شکل ۵- الگوی پراش پرتوهای ایکس از کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه (زینتر شده در دمای ۹۵۰°C)

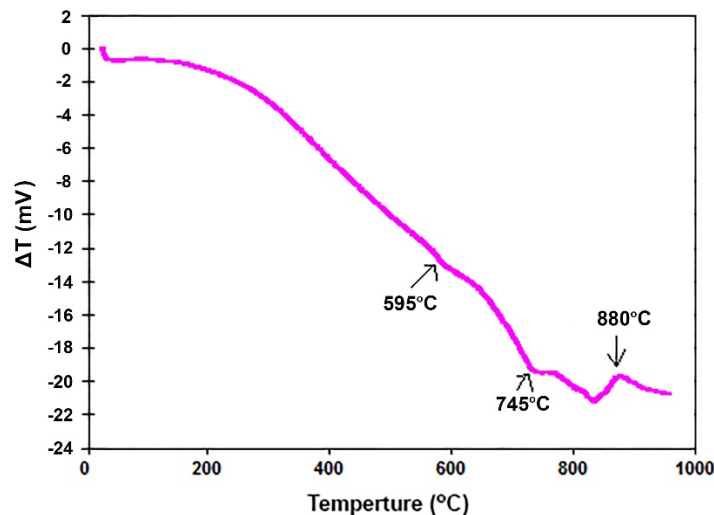
مولایت به نفع تشکیل فاز گانیت، مولایت فاز بلوری فرعی در کامپوزیت مذکور باشد. در مقایسه با پژوهش‌های مشابه در این زمینه، بررسی فازی کامپوزیت‌های حاوی شیشه ZBS و فازهای سرامیکی مختلف نشان از تفاوت چشمگیری در سازوکار زینتر دارد. سازوکار زینتر کامپوزیت حاوی تیتانیا و شیشه ZBS از نوع غیر واکنشی گزارش شده است [۶-۵]. این در حالیست که در کامپوزیت‌های تهیه شده از این شیشه و کوارتز [۷]،

بر اساس شکل ۵، فاز بلوری اصلی در این نمونه فاز گانیت ( $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) و فاز بلوری فرعی مولایت ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) است. با توجه به این موضوع که ترکیب شیشه اولیه فاقد  $\text{Al}_2\text{O}_3$  است و با توجه به ترکیب شیمیایی فاز گانیت، می‌توان نتیجه گرفت که سازوکار زینتر این کامپوزیت از نوع واکنشی بوده و طی واکنش مولایت با شیشه ZBS موجود در کامپوزیت، فاز گانیت تشکیل شده است. منطقی است که با انجام این واکنش و مصرف فاز

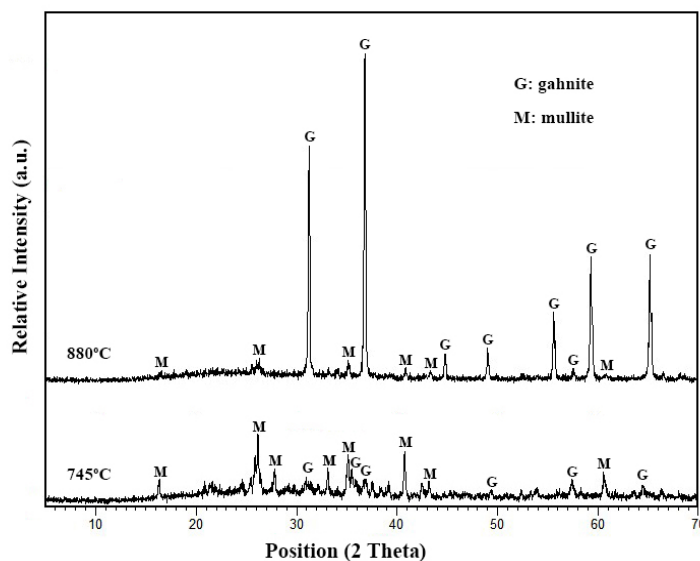


حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه قبل از زینتر، آنالیز حرارتی DTA به عمل آمد که گرمانگاشت مربوطه در شکل ۶ آورده شده است. در این شکل دو دمای مشخصه ۵۹۵°C و ۸۸۰°C مشهود است. دمای ۵۹۵°C که پیش از این در تحلیل رفتار حرارتی شیشه انتخابی به آن اشاره شد، نشان‌دهنده دمای نقطه نرم‌شوندگی دیلاتومتري این شیشه و دمای ۸۸۰°C نیز مربوط به پیک گرمزای رخ داده در این دما است. برای تحلیل رفتار حرارتی کامپوزیت در این پیک گرمزا، دمای ۷۴۵°C که اتفاق حرارتی خاصی در آن به نظر نمی‌رسد نیز انتخاب شد و پودر کامپوزیت مورد بررسی در دو دمای ۷۴۵°C و ۸۸۰°C جداگانه به مدت ۵ دقیقه عملیات حرارتی شد. در پایان ۵ دقیقه، نمونه‌ها بلافاصله از کوره خارج شده و با هدف تعیین فازهای بلوری قبل از دمای پیک گرمزا و در دمای پیک ۸۸۰°C تحت آزمون پراش پرتوهای ایکس قرار گرفت که نتایج حاصل در شکل ۷ نشان داده شده است.

آلومینا و کوردیریت [۸]، زینتر از نوع واکنشی بوده به طوری که در کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی کوارتز-۵۰ درصد حجمی شیشه مذکور، فاز سیلیکات روی به عنوان فاز بلوری غالب در کامپوزیت پس از زینتر در دمای ۹۰۰°C گزارش شده است. همچنین در کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی کوردیریت-۵۰ درصد حجمی شیشه ZBS نیز پس از زینتر در دمای ۸۵۰°C فاز کوردیریت کاملا از بین رفته و فاز گانیت در کامپوزیت متبلور شده است. این نتیجه در مورد کامپوزیت‌های آلومینایی نیز صادق بوده است [۸]. هرچند سازوکار واکنش شیشه ZBS با فازهای سرامیکی مذکور تا کنون به روشنی مورد بحث قرار نگرفته است اما با توجه به نتیجه به دست آمده در پژوهش حاضر و پژوهش‌های پیشین [۵-۸]، به نظر می‌رسد فازهای سرامیکی حاوی اکسیدهای آلومینیوم و سیلیسیم بیشتر در معرض واکنش با شیشه بوروسیلیکات روی هستند. برای تعیین دقیق دمای تشکیل فاز گانیت، از پودر کامپوزیت



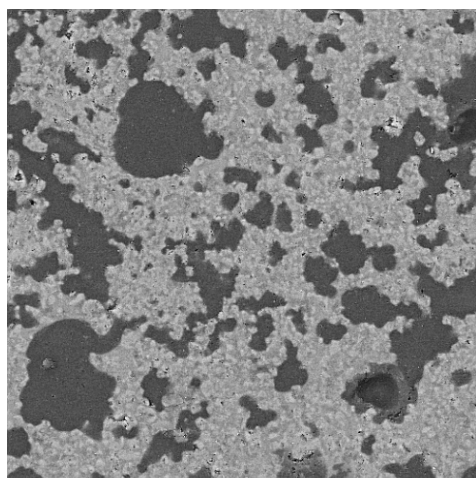
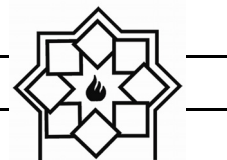
شکل ۶- گرمانگاشت آزمون حرارتی DTA از کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه (پیش از زینتر)



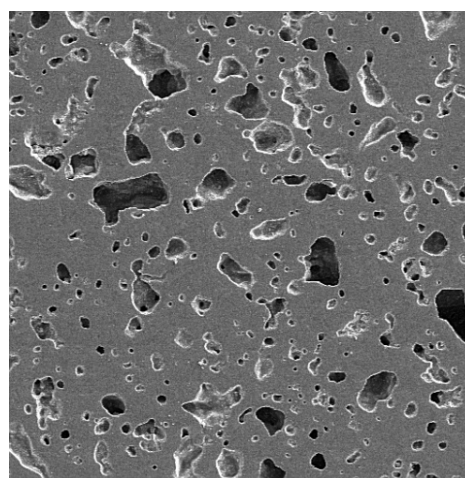
شکل ۷- الگوهای پراش پرتوهای ایکس از کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه عملیات حرارتی شده در دو دمای ۷۴۵°C و ۸۸۰°C

در ریزساختار این کامپوزیت حضور تخلخل‌هایی با ابعاد بیشینه ۱۰۰ میکرون مشهود است که به کامل نشدن فرایند زینتر در مرحله عملیات حرارتی باز می‌گردد. بررسی ریزساختار این نمونه با استفاده از الکترون‌های بازگشتی (شکل ۸-ب) موید حضور دو ناحیه روشن و تیره رنگ ناشی از اختلاف موجود در ترکیب شیمیایی این دو ناحیه است. با هدف تعیین ترکیب شیمیایی دو ناحیه تیره و روشن نشان داده شده در شکل ۸-ب، از آنالیز توزیع نقشه‌ای عناصر روی، آلومینیم و سیلیسیم مطابق شکل ۹ استفاده شد. براساس این شکل نواحی روشن در تصویر انتخابی، غنی از روی و آلومینیم و نواحی تیره‌رنگ غنی از سیلیسیم هستند. با توجه به این نتیجه، به نظر می‌رسد که نواحی روشن و تیره در تصاویر تهیه شده با استفاده از الکترون‌های بازگشتی به ترتیب مربوط به فاز گانیت و فاز شیشه به جا مانده از تبلور باشند.

با توجه به الگوهای پراش شکل ۷ می‌توان نتیجه گرفت که در دمای قبل از پیک گرمازا (۷۴۵°C)، فاز اصلی مولایت است. در دمای ۸۸۰°C، از شدت این فاز شدیداً کاسته شده و شدت فاز گانیت به میزان قابل توجهی افزایش یافته است. با توجه به این موضوع می‌توان گفت که در دمای پیک گرمای ۸۸۰°C تبلور موثر فاز گانیت صورت می‌گیرد. با مقایسه شدت فاز مولایت در الگوهای XRD مربوط به دو دمای ۸۸۰°C و ۹۵۰°C دیده می‌شود که در نمونه زینتر شده در دمای ۹۵۰°C، شدت فاز مولایت به میزان قابل ملاحظه‌ای بیشتر است. این موضوع احتمالاً ناشی از تبلور مجدد فاز مولایت با افزایش دما و زمان در نتیجه انحلال جزئی گانیت در فاز شیشه غنی از  $\text{SiO}_2$  و یا رشد صفحات کریستالوگرافی فاز مولایت در نتیجه افزایش دما است. در شکل ۸ تصاویر ریزساختار کامپوزیت بهینه اچ نشده پس از زینتر در دمای ۹۵۰°C مشاهده می‌شود. مطابق شکل ۸-الف،

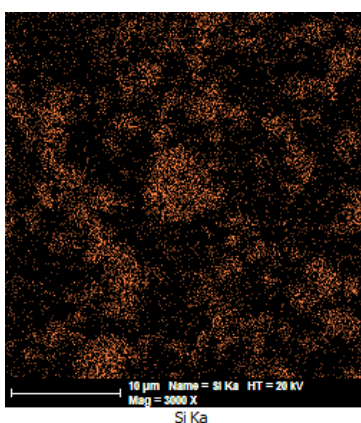
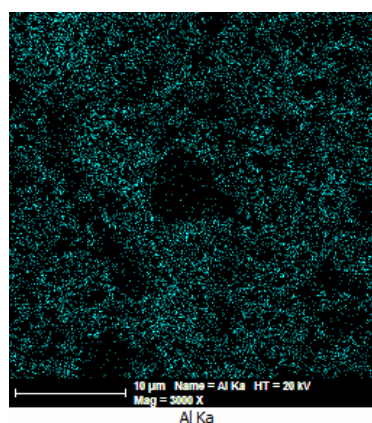
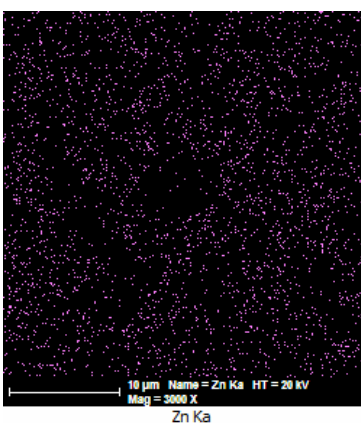
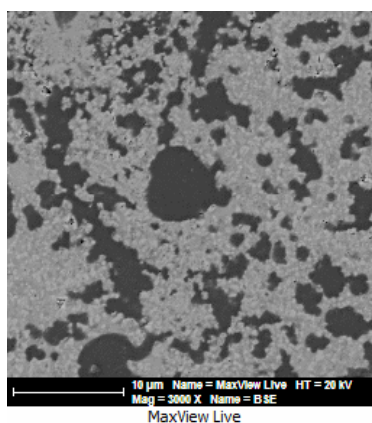


SEM HV: 15.00 kV WD: 11.54 mm  
View field: 72.23 μm Det: BSE  
SEM MAG: 2.00 kx Date(m/d/y): 02/22/16  
MIRAI TESCAN IROST



SEM HV: 15.00 kV WD: 15.13 mm  
View field: 722.3 μm Det: SE  
SEM MAG: 200 x Date(m/d/y): 02/22/16  
MIRAI TESCAN IROST

الف) تصویر الکترون‌های ثانویه و (ب) تصویر الکترون‌های بازگشتی از سطح پولیش شده  
شکل ۸- ریزساختار کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه و زینتر شده در دمای ۹۵۰°C (اچ نشده):

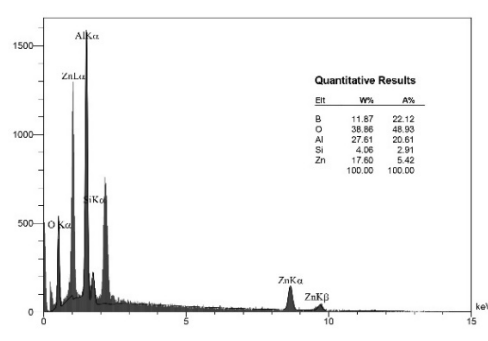
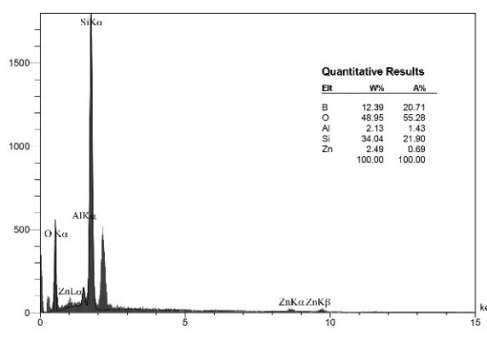
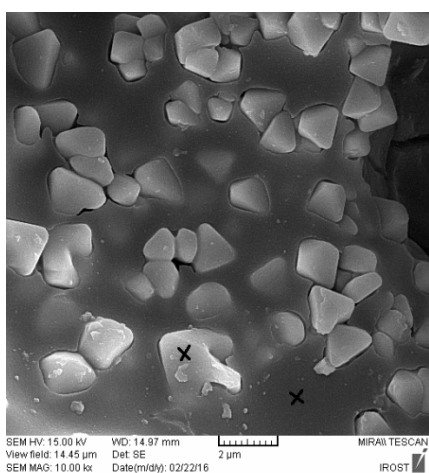
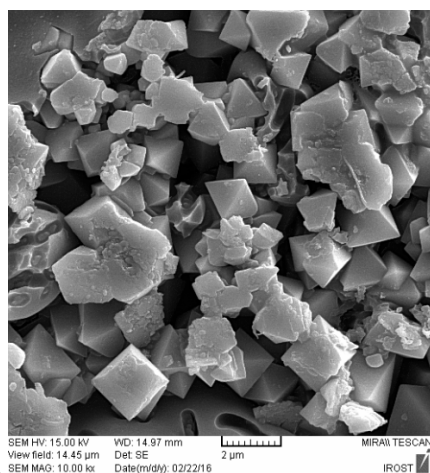


شکل ۹- نقشه توزیع عناصر در ریزساختار کامپوزیت اچ نشده حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه و زینتر شده در دمای ۹۵۰°C



شیمیایی استفاده شد. نتیجه این بررسی در شکل ۱۰ آورده شده است.

در ادامه ریزساختار کامپوزیت بهینه پس از اچ شیمیایی به مدت ۱۰ و ۲۰ ثانیه بررسی شد و برای تعیین ترکیب شیمیایی فازهای مورد بررسی از آنالیز نقطه‌ای ترکیب



شکل ۱۰- ریزساختار کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه و زینتر شده در دمای ۹۵۰°C پس از اچ شیمیایی:

(الف) به مدت ۱۰ ثانیه (ب) به مدت ۲۰ ثانیه

(ج) آنالیز شیمیایی نقطه‌ای از بلورهای منشوری شکل (د) آنالیز شیمیایی نقطه‌ای از فاز زمینه

زمان اچ شیمیایی به ۲۰ ثانیه، حذف محسوس فاز شیشه و امکان رصد بهتر مورفولوژی فاز بلوری را به دنبال داشته است. با توجه به ارزیابی ترکیب شیمیایی نواحی انتخاب شده با علامت ضربدر در شکل ۱۰-الف، می‌توان دریافت که بلورهای منشوری شکل نزدیکی زیادی به ترکیب شیمیایی فاز گانیت دارند درحالی‌که فاز زمینه ماهیتی سیلیکاتی دارد. از این رو فاز بلوری منشوری شکل به گانیت

مطابق شکل ۱۰-الف در ریزساختار کامپوزیت اچ شده به مدت ۱۰ ثانیه، حضور بلورهای منشوری شکل با ابعاد کوچکتر از ۲ میکرون مشهود است که پراکندگی یکنواختی در بستر فاز زمینه دارند. منظور از فاز زمینه فاز خاکستری رنگ مشخص شده (با علامت ضربدر) در شکل ۱۰-ب است که بلورهای منشوری شکل در داخل آن گسترده شده‌اند. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود افزایش



درصد تخلخل باز در آن نسبت داد. کاهش نفوذپذیری دی الکتریک کامپوزیت نسبت به فازهای موجود در آن به علت افزایش سرعت پخش سیگنال‌های الکتریکی به لحاظ کاربردی مثبت تلقی می‌شود [۴]، هرچند وجود تخلخل در نمونه‌های دی الکتریک کاهش همزمان نفوذپذیری دی الکتریک و افزایش تلفات دی الکتریک را در پی دارد. علیرغم وجود تخلخل در کامپوزیت بهینه، فاکتور کیفیت کامپوزیت مذکور جهت کاربرد در فناوری پخت همزمان کم‌دما به‌عنوان یک زیرپایه دی الکتریک کفایت می‌کند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از پژوهش حاضر را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه نمود:

- در بین کامپوزیت‌های ساخته شده، کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه از بهترین رفتار زینترپذیری در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  برخوردار است و به‌عنوان کامپوزیت بهینه در این پژوهش معرفی می‌شود.
- سازوکار زینتر کامپوزیت بهینه از نوع واکنشی بوده و فازهای نهایی شامل مولایت و گانیت پراکنده در زمینه شیشه است. فاز گانیت حاصل واکنش مولایت با شیشه ZBS بوده و تشکیل آن به کاهش قابل ملاحظه فاز مولایت در کامپوزیت می‌انجامد.
- بر اساس بررسی ریزساختار کامپوزیت بهینه، گانیت به‌عنوان فاز بلوری غالب در این نمونه دارای مورفولوژی منشوری شکل و با ابعاد کوچکتر از ۲ میکرون است. علیرغم شناسایی مولایت در این نمونه به‌عنوان فاز بلوری فرعی، در تصاویر ریزساختار اثری از این فاز به

و فاز زمینه به شیشه به جا مانده از تبلور نسبت داده شد. لازم به ذکر است که علیرغم حضور اندک فاز مولایت در کامپوزیت مورد بررسی با استناد به نتایج آزمون XRD، در بررسی ریزساختار اثری از این فاز احتمالاً به دلیل مقدار اندک آن یافته نشد. باید توجه داشت هرچند در تهیه کامپوزیت بهینه، از مولایت به میزان ۵۰ درصد حجمی استفاده شده است، ولی بخش عمده مولایت همانطور که پیشتر نیز به آن اشاره شد صرف واکنش با فاز شیشه زمینه و تشکیل فاز گانیت شده است. در جدول ۱، ویژگی‌های دی الکتریک کامپوزیت بهینه زینتر شده در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  پس از اندازه‌گیری در فرکانس امواج میکروویو آورده شده است.

جدول ۱- ویژگی‌های امواج میکروویو دی الکتریک کامپوزیت

حاوی ۵۰ درصد حجمی شیشه	
نفوذپذیری دی الکتریک	۴/۵
فرکانس تشدید (GHz)	۱۱/۷۶
تلفات دی الکتریک	۰/۰۰۲۵
فاکتور کیفیت (GHz)	۴۷۰۴

از جدول ۱ می‌توان دریافت که فرکانس تشدید کامپوزیت بهینه (۱۱/۷۶ GHz) در محدوده فرکانس امواج میکروویو (۳۰۰MHz-۳۰۰GHz) قرار دارد. با توجه به اینکه زیرپایه‌های دی الکتریک مورد استفاده در فناوری پخت همزمان سرامیک‌ها از نفوذپذیری دی الکتریک کمتر از ۱۲ برخوردار می‌باشند، نفوذپذیری دی الکتریک کامپوزیت مورد بررسی خللی به لحاظ کاربردی ایجاد نمی‌کند. از آنجایی که دو فاز مولایت و گانیت به‌ترتیب از نفوذپذیری دی الکتریک حدود ۶ و ۸ برخوردارند [۱۳-۱۲]، علت کاهش نفوذپذیری دی الکتریک کامپوزیت مذکور را می‌توان به وجود حدود ۸



- [5] K. S. Kim, S. H. Shim, S. Kim, S. O. Yoon, "Low temperature and microwave dielectric properties of TiO<sub>2</sub>/ZBS glass composites", *Ceram. Int.*, Vol 36, pp 1571-1575, 2010.
- [6] S. H. Yoon, D.W. Kim, S. Y. Cho, K. S. Hong, "Phase analysis and microwave dielectric properties of LTCC TiO<sub>2</sub> with glass system", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol 23, pp 2549-2552 2003.
- [7] S. Yoon, S. H. Shim, K. S. Kim, J. G. Park, S. Kim, "Low temperature preparation and microwave dielectric properties of ZBS glass- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites", *Ceram. Int.*, Vol 35, pp 1271-1275, 2009.
- [8] S. O. Yoon, T. H. Jo, K. S. Kim, Sh. Kim, "Phase formation in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, quartz- and cordierite-zinc borosilicate glass composites", *Ceram. Int.*, Vol 34, pp 2155-2157, 2008.

[۹] درآمدی بر سرامیک‌ها: ساختار و خواص، سعید باغشاهی و سورنا نجم آبادی، ۱۳۸۹، انتشارات زبان امروز.

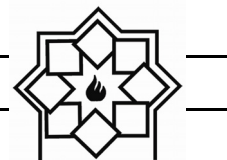
[۱۰] مولایت و سرامیک‌های مولایتی، تورج عبادزاده، بشیر انیسی و نظیر انیسی، ۱۳۸۷، انتشارات کاوش پرداز.

دلیل مقدار کم آن مشاهده نشد.

- با توجه به فرکانس تشدید در محدوده امواج مایکروویو، داشتن نفوذپذیری دی الکتریک کمتر از ۱۲ و فاکتور کیفیت ۴۷۰۴GHz، کامپوزیت بهینه زینتر شده در دمای ۹۵۰°C از ویژگی‌های دی الکتریک قابل قبولی جهت کاربرد به‌عنوان یک زیرپایه دی الکتریک در فرایند پخت همزمان کم‌دمای سرامیک‌ها برخوردار است.

## مراجع

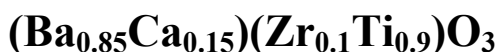
- [1] Y.J. Choi, J.H. Park, S. Nahm, J.G. Park, "Middle and high permittivity dielectric compositions for low-temperature co-fired ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27: pp 2017-2024, 2007.
- [2] B. Geller, B. Thaler, A. Fathy, M.J. Libertatore, H.D. Chen, G. Ayers, V. Pendrick, Y. Narayan, "LTCC-M: An enabling technology for high performance multilayer RF systems", *Microwave J.*, Vol 42, pp 64-72, 1999.
- [3] R. R. Tummala, "Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 74, pp 895-908, 1991.
- [4] M. T. Sebastian, H. Jantunen, "Low loss dielectric materials for LTCC applications: a review", *Int. Mater. Rev.*, Vol 53, pp 57-90, 2008.



- [11] L. Navias, R. L. Green, "Dielectric properties of glasses at ultra-high frequencies and their relation to composition", J. Am. Ceram. Soc., Vol 29, pp 267-276, 1946.
- [12] R. R. Tummala, E. J. Rymaszewski, A. G. Klopfenstein, "Microelectronics packaging handbook: Semiconductor packaging", (Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [13] A. Rahman, M. T. Islam, M. S. Zulfakar, H. Abdullah, "Synthesis and characterization of gahnite-based microwave dielectric ceramics (MDC) for micro-strip antennas prepared by a sol-gel method", J. Sol-Gel. Sci. Techn., Vol 74, pp 557-565, 2015.



## بررسی رفتار الکتروتنگش در پیزوسرامیک بدون سرب



راضیه حیاتی، محمد علی بهره‌ور\*، تورج عبادزاده

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

\*ma-bahrevar@merc.ac.ir

## چکیده:

در این پژوهش رفتار الکتروتنگش پیزوسرامیک‌های بدون سرب  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$  که با استفاده از روش زینتر حالت جامد تهیه شدند، بررسی شد. این سرامیک‌ها در محدوده‌ی دمایی  $1550-1350^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت زینتر شدند و نقش دمای زینتر بر رفتار الکتروتنگش آن‌ها مطالعه شد. فازهای بلوری و ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از روش‌های پراش اشعه‌ی  $X$  (XRD) و میکروسکوب الکترونی (SEM) مطالعه شدند و از اندازه‌گیری منحنی‌های هیستریزس کرنش-میدان و قطبش-میدان در دماهای مختلف برای محاسبه‌ی ضرایب الکتروتنگش استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده، برای نمونه‌ی زینتر شده در دمای  $1350^\circ\text{C}$  با داشتن کرنش موثر بیشتر و قطبش باقی‌مانده‌ی کمتر در دمای اندازه‌گیری  $100^\circ\text{C}$  (بالاتر از دمای کوری) بزرگترین ضرایب الکتروتنگش  $0.058 \text{ m}^4/\text{C}^2$  و  $M_{33} = 6/1 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  حاصل شد که از مقادیر گزارش شده برای ترکیب BZT-50BCT بزرگتر بوده و این ترکیب را قابل رقابت با انواع ترکیب‌های الکتروتنگشی بر پایه‌ی سرب می‌نماید.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۰

پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۱۸

## کلید واژه:

پیزوسرامیک؛ BZT-50BCT، زینتر، خواص فروالکتریک، الکتروتنگش

## ۱- مقدمه

تیتانات باریم ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) اولین ترکیب پیزوالکتریک بدون سرب است که در سال‌های ۴۳-۱۹۴۰ معرفی شد [۲]، در سال‌های اخیر بیشترین حجم مطالعات به خانواده‌های نایوبات‌های قلیایی-سدیم-پتاسیم  $((\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3)$  و تیتانات بیسموت-سدیم  $((\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3)$  اختصاص یافته است. با این که این دو گروه از خواص پیزوالکتریک بهتری نسبت به تیتانات باریم برخوردار می‌باشند، همچنان در مقایسه با ترکیب‌های بر پایه PZT خواص پیزوالکتریک ضعیف‌تری از خود نشان می‌دهند [۳].

ترکیب‌های بر پایه تیتانات زیرکونات سرب  $((\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3, \text{PZT})$  به خاطر خواص پیزوالکتریک و الکترومکانیکی عالی بیشترین کاربرد را در میان مواد پیزوالکتریک در سال‌های اخیر داشته‌اند. به خاطر سمی بودن سرب و نگرانی‌های زیست محیطی، تلاش‌های گسترده‌ای برای یافتن ترکیب‌های بدون سرب با خواص الکتریکی مشابه انجام گرفته است [۱]. علی‌رغم این که



دی الکتريک ماده است. بر این اساس بخش ذاتی ضریب پیزوالکتريک  $d_{33}$  به صورت زیر تعريف می شود:

$$d_{33}=2P_S \epsilon_{33} Q_{33}$$

که در این رابطه،  $d_{33}$  ضریب بار پیزوالکتريک،  $P_S$  قطبش خودبه خودی،  $\epsilon_{33}$  ثابت دی الکتريک و  $Q_{33}$  ضریب الکتروتنگش می باشد [۵]. طبق گفته ی جاف، در الکتروتنگش تغییر طول ایجاد شده در اثر اعمال میدان الکتريکی مستقل از علامت میدان بوده و در مقابل در پیزوالکتريسیته، تغییر ابعاد در ناحیه ی الاستیک (میدان های الکتريکی خیلی کوچکتر از میدان پسماندزدا ی EC) رابطه ی خطی با میدان دارد و با تغییر جهت میدان جهت تغییر طول نیز عوض می شود [۸]. کرنش القایی با میدان در میدان های بزرگتر از میدان پسماندزدا و در محدوده ی دمایی فروالکتريک نیز مستقل از علامت میدان و در نتیجه ماهیتاً از نوع الکتروتنگشی می باشد. در مقایسه با اثر پیزوالکتريک، اثر الکتروتنگش از چند مزیت برخوردار است که عبارتند از: ۱- اتلاف هیستریزيس بسیار کوچک، حتی در فرکانس های بالا، ۲- نداشتن پیرشدگی با زمان و قطبش زدایی که به علت عدم نیاز به فرایند قطبی کردن می باشد، ۳- پاسخ های بسیار سریع [۹].

ثابت دی الکتريک سرامیک های BCZT قابل مقایسه با انواع PZT نرم می باشد، اما مقدار قطبش خودبه خودی در این دسته از فروالکتريک ها کمتر از مقادیر گزارش شده برای انواع PZT می باشد ( $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  برای BZT-50BCT در مقایسه با  $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  برای ترکیب PZT نوع P5H). طبق مطالعات لی و همکاران بر روی ترکیب های مختلف BZT-xBCT، یکی از دلایل ضرایب پیزوالکتريک

محللول جامد  $(\text{Ba}_x\text{Zr})\text{TiO}_3-x(\text{Ba},\text{Ca})\text{TiO}_3$  (xBCT) از خانواده تیتانات باریم، ترکیب نوپایی است که با داشتن خواص پیزوالکتريک معادل با PZT به یک رقیب جدی برای پیزوالکتريک های پایه سرب تبدیل شده است. کار لیو و رن<sup>۱</sup> در دست یابی به خواص دی الکتريک، پیزوالکتريک و فروالکتريک قابل توجه برای ترکیب  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$ ، موج جدیدی در توسعه ی پژوهش در این خانواده از ترکیب های بدون سرب ایجاد کرد [۴]. بعضی از محققین معتقدند که ضرایب الکتروتنگش بزرگ و رفتار پیزوالکتريک ذاتی عامل افزایش خواص پیزوالکتريک در سرامیک های BCZT می باشد [۵]؛ این در حالی است که گروهی دیگر بخش غیر ذاتی اثر پیزوالکتريک و عواملی چون نرم شدگی الاستیک، قطبش پسماند بزرگ و انرژی ناهمسانگرد کوچک در اطراف ناحیه مرزی چند فازي را دلیل این رفتار می دانند [۶].

الکتروتنگش<sup>۲</sup> یک پدیده ی الکترومکانیکی بنیادی در مواد عایق یا دی الکتريک ها می باشد و به صورت کرنش القایی (S) در اثر اعمال میدان الکتريکی (E) یا قطبش (P) که متناسب با مجذور میدان یا قطبش است، تعريف می شود:

$$S=Q.P^2=M.E^2$$

که در این رابطه Q و M ضرایب الکتروتنگش هستند. از آن جا که الکتروتنگش یک خاصیت تانسوری مرتبه ۴ می باشد، در تمام تقارن های بلوری دیده می شود [۷].

در مواد فروالکتريک با ساختار پروسکایت، اثر پیزوالکتريک وابسته به رفتار الکتروتنگش، قطبش خودبه خود و پاسخ

<sup>1</sup> Liu & Ren

<sup>2</sup> Electrostriction



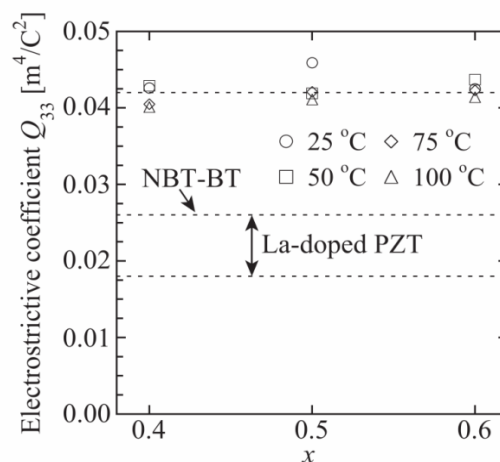
بر افزایش ضریب  $Q$  نداشت ولی به علت کاهش دمای کوری تا نزدیکی‌های دمای محیط و ثابت دی الکتریک بزرگ این ترکیب‌ها در نزدیکی دمای کوری، ضرایب الکتروتنگش  $M_{33}$  بزرگی برای BZT-50BCT دوپ شده با  $Fe^{3+}$  بدست آمد [۵].

در این پژوهش، سرامیک‌های BZT-50BCT در محدوده‌ی دمایی وسیع  $1550-1350^{\circ}C$  زینتر شدند و تاثیر دمای زینتر بر رفتار فروالکتریک و ضرایب الکتروتنگش این سرامیک‌ها بررسی شد. ضرایب الکتروتنگش  $Q_{33}$  و  $M_{33}$  این نمونه‌ها در دماهای مختلف محاسبه گردید و سهم کرنش پیزوالکتریک به طور کمی از الکتروتنگش جدا شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

ترکیب BCZT با استفاده از روش متداول سنتز حالت جامد تهیه شد. مواد اولیه‌ی مورد استفاده که همگی متعلق به شرکت Alfa-Aesar بودند، عبارتند از: کربنات باریم (۹۹/۸٪)، کربنات کلسیم (۹۹/۵٪)، اکسید تیتانیوم (۹۹/۶٪) و اکسید زیرکونیوم (۹۹/۵٪). پس از توزین مواد اولیه مطابق فرمولاسیون  $(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$  ( $Ba_{0.85}Ca_{0.15}$ )، که از این پس تحت عنوان BCZT از آن یاد می‌شود، مخلوط سازی و خردایش درون ظروف استوانه ای پلی اتیلنی با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی و در محیط اتانول به مدت ۵ ساعت انجام شد. سپس محتویات ظروف در خشک کن با دمای  $90^{\circ}C$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند و فرایند کلسینه کردن در دمای  $1300^{\circ}C$  به مدت ۳ ساعت انجام شد. یک مرحله خردایش مجدد بر روی پودرهای حاصل از کلسینه کردن انجام شد. پودرهای سنتز شده با اعمال فشار

بزرگ ترکیب BCZT، که قابل مقایسه با انواع PZT نرم می‌باشد، ضریب الکتروتنگش قابل ملاحظه‌ی آن است که از انواع ترکیب‌های PZT بیشتر می‌باشد [۵]. نمودار شکل ۱ ضرایب الکتروتنگش ترکیبات BZT-xBCT را با PZT و محلول جامد بدون سرب تیتانات بیسموت سدیم-تیتانات باریم (BNT-BT) مقایسه می‌کند.



شکل ۱- ضرایب الکتروتنگش  $Q_{33}$  ترکیب‌های

BZT-xBCT در دماهای مختلف در مقایسه با انواع PZT و BNT-BT. برگرفته از مرجع شماره [۵].

ضریب الکتروتنگش بزرگ ترکیب‌های BZT-xBCT ضرورت بررسی کاربردهای الکتروتنگشی این ماده را بیان می‌کند. طبق بررسی‌های انجام شده، تاکنون مطالعات اندکی بر روی رفتار الکتروتنگش ترکیب‌های BZT-xBCT گزارش شده است. فای و همکاران رفتار الکتروتنگش را در سرامیک‌های  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3-0.5(Ba_{0.75}Ca_{0.25})TiO_3$  بررسی و بیشترین ضریب  $Q$  را برای  $x=0.25$  گزارش کردند [۱۰]. لی و همکاران نیز اثر الکتروتنگش را در ترکیب BZT-50BCT دوپ شده با مقادیر ۱ و ۲ اتمی  $Fe^{3+}$  بررسی کردند. طبق نتایج آن‌ها اضافه کردن  $Fe_2O_3$  تاثیر



استفاده از از سیگنال‌های مثلثی یک قطبی و دو قطبی  $3\text{ kV/mm}$  و در فرکانس ۱ هرتز انجام گرفت و تغییرات دمایی منحنی‌های S-E و P-E با استفاده از دستگاه تجاری ارزیابی خواص پیزوالکتریک (aix-ACCT, Germany) اندازه‌گیری شد. نمودارهای تغییرات نفوذپذیری با دما با استفاده از دستگاه امیدانس آنالایزر (Precision LCR Meter 4192A, Hewlett-Packard, California, USA) مجهز به یک کوره باکسی دقیق (LE 4/11/R6, Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany) در محدوده دمایی و فرکانسی به ترتیب  $25-200^\circ\text{C}$  و  $10^6-10^7\text{ Hz}$  انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲-a الگوی پراش اشعه‌ی X مربوط به نمونه‌ی BCZT زینتر شده در محدوده‌ی دماهای زینتر  $1550^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. تمام پیک‌ها بر اساس الگوی پراش استاندارد تیتانات باریوم با ساختارهای تتراگونال، رمبوهدرال و اورتورمبیک با گروه‌های فضایی  $R\bar{3}m$  و  $A2m$  مشخصه‌یابی شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نمونه‌ها همگی از پروسکایت خالص تشکیل شده و هیچ فاز ثانویه‌ای در آن مشاهده نمی‌شود. در شکل داخلی به منظور بررسی دقیق‌تر پیک‌های مشخصه‌ی ساختار، الگوی پراش در محدوده  $44-47^\circ$  بسط داده شده است و شکافت این پیک‌ها موید این مطلب است که ترکیب BCZT در دمایی اتاق از ساختارهای غیرمکعبی که طبق گزارشات قبلی ترکیب فازهای رمبوهدرال-تتراگونال [۱۱] یا فاز میانی اورتورمبیک [۱۲] می‌باشند، تشکیل شده است.

اولیه به شکل قرص‌هایی با قطر  $10\text{ mm}$  و ضخامت حدود  $1/5\text{ mm}$  تهیه شدند. سپس با استفاده از دستگاه اعمال فشار ایزواستاتیک سرد (CIP 100 E, Paul-Otto Weber GmbH, Remshalden, Germany)، فشار نهایی  $300\text{ MPa}$  بر نمونه‌ها اعمال شد. نمونه‌ها در بوت‌های زیرکونیایی درپوشیده با استفاده از مقدار کافی پودر فدا شونده از جنس همان نمونه‌ها در محدوده‌ی دمایی  $1550-1350^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت زینتر شدند.

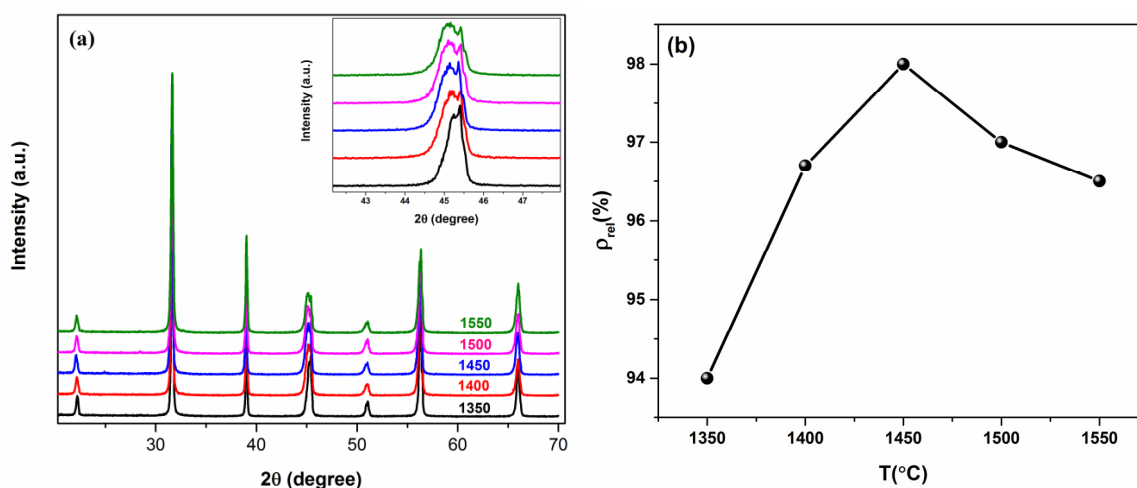
نمونه‌هایی با ضخامت نهایی  $1\text{ mm}$  تهیه و چگالی آن‌ها با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. شناسایی ساختار بلوری فازهای موجود با استفاده از تکنیک پراش اشعه‌ی X (D8 Advance, Bruker Inc., Germany) با تابش  $\text{Cu } K\alpha$ ، گام‌های  $0.2^\circ$  و زمان نگهداری ۱ ثانیه انجام و به کمک نرم افزار X-pert high score با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, XL 30 FEG, Philips Corporation) سطوح پولیش شده نمونه‌های موجود مورد بررسی قرار گرفت و میانگین اندازه‌ی دانه‌ها بر مبنای میانگین طول برخورد از حداقل ۲۰۰ دانه با استفاده از نرم افزار Lince محاسبه گردید. به منظور اندازه‌گیری خواص الکتریکی، سطوح نمونه‌ها با استفاده از خمیر نقره الکتروگذاری و برای حصول اطمینان از اتصال اهمیک در دمایی  $400^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت حرارت‌دهی شدند. تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی توسط مدار ساینر-تاور<sup>۳</sup> اصلاح شده و مجهز به یک سنسور جابجایی نوری (Model D63, Philtec Inc., Annapolis, USA)

<sup>3</sup> Sawyer Tower

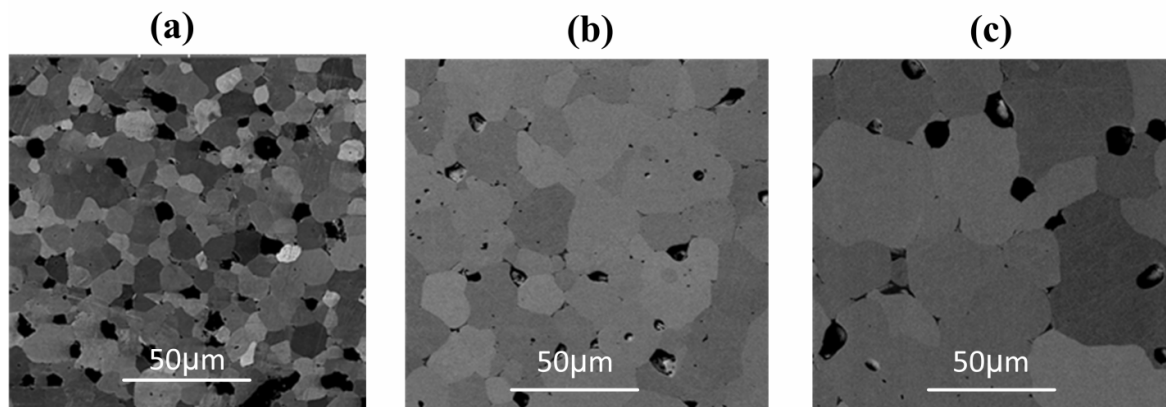


چگالی مجدداً کاهش یافت. دلیل این رفتار پیشی گرفتن فرایند رشد دانه از تراکم در دماهای بالای زینتر می‌باشد. تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های BCZT خالص در محدوده‌ی دمای زینتر  $1350^{\circ}\text{C}$ – $1550^{\circ}\text{C}$  در شکل ۳ مشاهده می‌شود.

نمودار شکل ۲-b روند تغییرات چگالی نسبی سرامیک‌های BCZT در محدوده دمای زینتر  $1350^{\circ}\text{C}$ – $1550^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، در پایین‌ترین دمای زینتر یعنی  $1350^{\circ}\text{C}$ ، چگالی نسبی حدود ۹۳٪ چگالی تئوری می‌باشد که با افزایش دمای زینتر تا  $1450^{\circ}\text{C}$



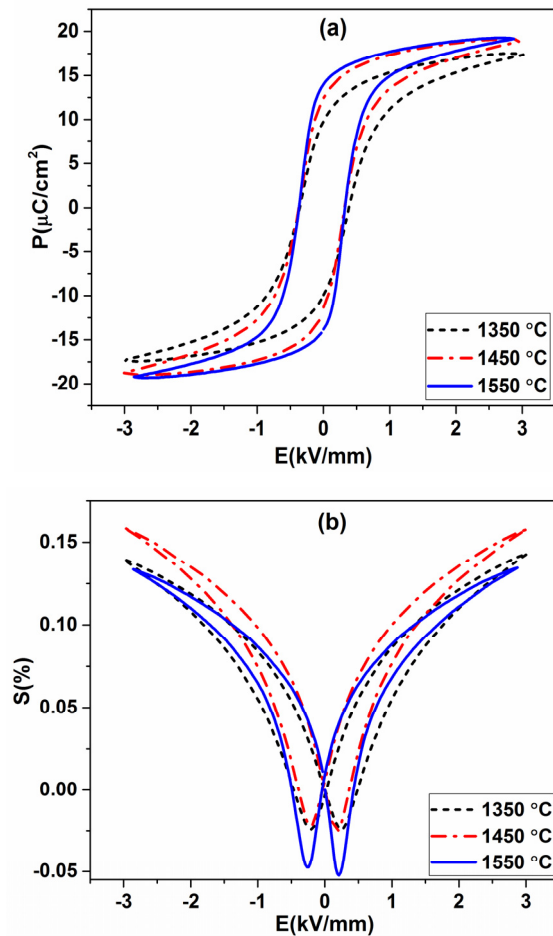
شکل ۲- (a) الگوهای پراش اشعه‌ی X سرامیک‌های BCZT در دماهای زینتر مختلف، (b) نمودار تغییرات چگالی با دمای زینتر برای سرامیک‌های BCZT



شکل ۳- تصاویر SEM نمونه‌های BCZT در دماهای زینتر (a)  $1350^{\circ}\text{C}$ ، (b)  $1450^{\circ}\text{C}$  و (c)  $1550^{\circ}\text{C}$ . تصاویر با استفاده از الکترون‌های برگشتی و تصویربرداری با استفاده کانتراست جهت گیری (orientation-contrast imaging) ثبت شده‌اند. طیف رنگ‌های خاکستری نشان دهنده جهت گیری‌های متفاوت دانه‌ها می‌باشد.

شناساگر الکترون‌های برگشتی ثبت شدند و از آن‌جا که

این تصاویر از سطوح پولیش شده‌ی نمونه‌ها و با استفاده از



شکل ۴- نمودارهای تغییرات خواص فروالکتریک (a) قطبش-میدان، (b) کرنش-میدان در حالت دوقطبی و در فرکانس ۱ Hz.

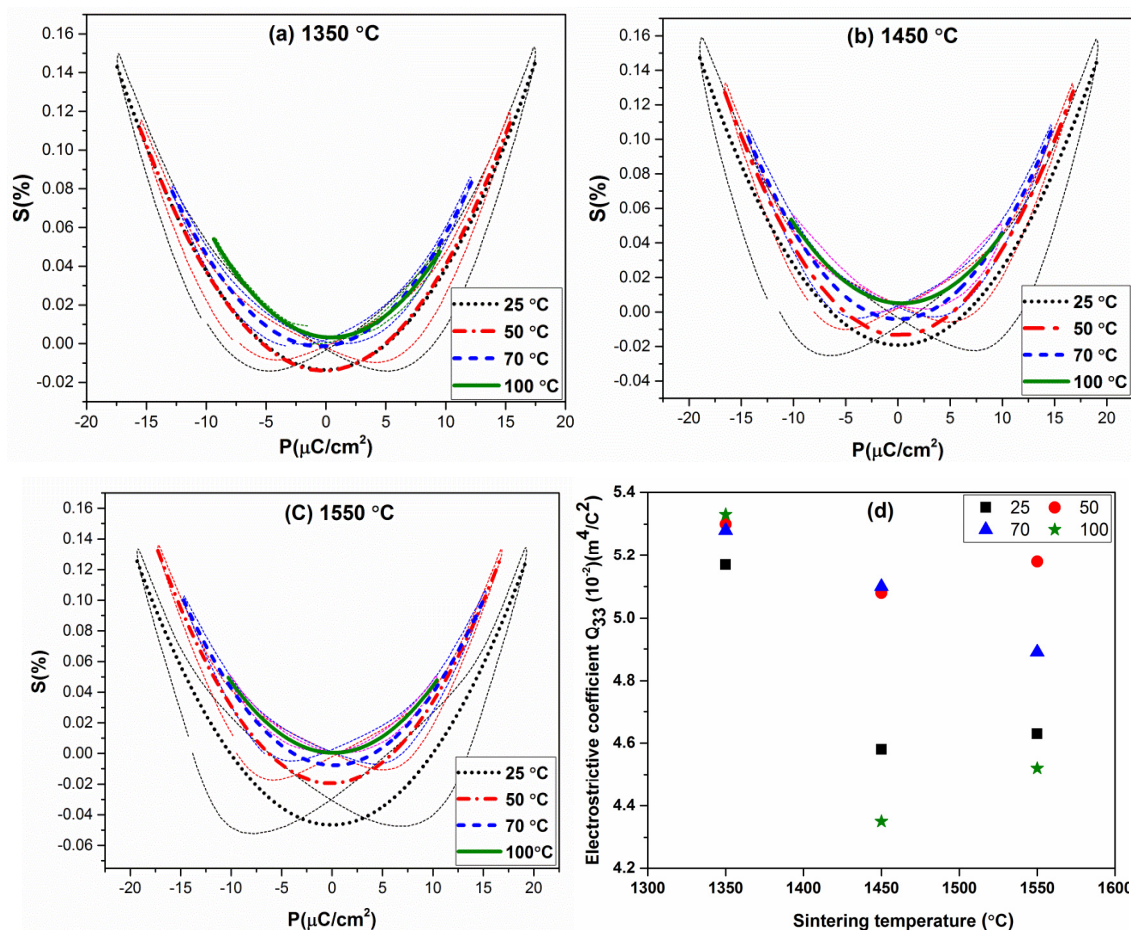
روش‌های مختلفی برای محاسبه‌ی ضرایب الکتروتنگش در مقالات ذکر شده است [۷]. با رسم منحنی‌های S-P یا S-P<sup>2</sup> و قرار دادن داده‌های تجربی می‌توان ضرایب الکتروتنگش Q را محاسبه کرد. شکل ۵ نمودارهای تغییرات کرنش بر حسب قطبش (S-P) در محدوده‌ی دمای محیط تا بعد از دمای کوری مربوط به نمونه‌های BCZT در سه دمای مختلف زینتر را با هم مقایسه می‌کند.

فرایند سونش حرارتی<sup>۴</sup> بر روی نمونه‌ها انجام نشده، اطلاعات دقیقی از اندازه‌ی دانه‌های متوسط نمونه‌ها ارائه می‌دهند. همان طور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۳۵۰°C متخلخل است و با افزایش دمای زینتر تا ۱۴۵۰°C به علت کم شدن مقدار تخلخل‌های نمونه، چگالی به بیشینه مقدار خود رسید و سپس با بزرگ شدن بیشتر دانه‌ها و به همراه آن بزرگ شدن تخلخل‌ها، چگالی مجدداً کاهش یافت.

نمودارهای تغییرات قطبش و کرنش با میدان الکتریکی در حالت دوقطبی<sup>۵</sup> در شکل ۴ نشان داده شده است. با افزایش دمای زینتر قطبش پسماند (P<sub>r</sub>) به مقدار جزئی افزایش یافت و در دمای ۱۵۵۰°C به بیشینه مقدار خود رسید. اما نمودارهای پروانه‌ای کرنش در دمای ۱۴۵۰°C به بیشینه مقدار کرنش رسید و با افزایش بیشتر دمای زینتر مقدار کرنش بیشینه کاهش یافت؛ به طوری که کمترین مقدار کرنش بیشینه در دمای ۱۵۵۰°C به دست آمد. از طرفی مقدار کرنش پسماند (S<sub>r</sub>) که در انتهای نمودارهای پروانه‌ای دیده می‌شود، با افزایش دمای زینتر به صورت سیستماتیک افزایش یافت. با توجه به اینکه مقادیر P<sub>r</sub> و S<sub>r</sub> به ترتیب نشان دهنده‌ی شدت رفتار فروالکتریک و پیزوالکتریک در ماده می‌باشند، با افزایش دمای زینتر و زیاد شدن مقادیر قطبش و کرنش پسماند خاصیت فروالکتریک و پیزوالکتریک افزایش می‌یابد.

<sup>4</sup> Thermal etching

<sup>5</sup> Bipolar



شکل ۵- نمودارهای S-P اندازه گیری شده در دماهای مختلف برای نمونه‌های BZT-50BCZ در دماهای زینتر (a) ۱۳۵۰، (b) ۱۴۵۰، (c) ۱۵۵۰ °C و (d) نمودار تغییرات ضرایب الکتروتنگش  $Q_{33}$  نمونه‌های BCZT با دمای زینتر.

شکل ۵-d مشاهده می‌شود، در پایین ترین دمای زینتر یعنی  $1350^\circ\text{C}$ ، بیشترین ضرایب الکتروتنگش بدست آمده است. نکته‌ی قابل توجه وابستگی دمایی کمتر ضرایب الکتروتنگش در نمونه‌ی زینتر شده در این دما در مقایسه با دو دمای دیگر می‌باشد که یک مزیت برای این نمونه محسوب می‌شود. طبق گفته‌ی لی و همکاران [۷]، از آنجا که ضریب  $Q_{33}$  به گذارهای فازی فروالکتریک-فروالکتریک و فروالکتریک-پارا الکتریک وابسته نبوده، تغییرات دمایی این ضریب کمینه است. در مقابل، ضرایب دی الکتریک و

با توجه به اینکه بخشی از کرنش القایی در ماده‌ی پیزوالکتریک به ماهیت پیزوالکتریک بودن ماده مربوط می‌باشد، لازم است سهم کرنش القایی در اثر حرکت دیواره‌های سامان‌ها و همچنین گذارهای فازی القایی با میدان الکتریکی از الکتروتنگش جدا شوند. برای این منظور نمودارهای S-P در دماهای بیشتر از دمای کوری و در میدان‌های الکتریکی بزرگ، نزدیک میدان اشباع که حرکت دیواره‌های سامان‌ها و کلیدزنی آن‌ها به حداقل رسیده است، اندازه گیری می‌شوند [۵]. همان طور که در نمودار



پیزوالکتریک ماده شدیداً به دما و ترکیب شیمیایی وابسته می‌باشند.

پارک و همکاران [۱۳] در بررسی اثر الکتروتنگش در ترکیب  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.1\text{PbTiO}_3$  با جدا کردن کرنش القایی از اثر پیزوالکتریک، سهم الکتروتنگش را در امتداد ناحیه‌ی فازی فروالکتریک-پاراالکتریک بررسی کردند. این محققین از اندازه گیری نسبت  $S_{\text{uni}}/(P_{\text{uni}})^2$  (نسبت کرنش تک قطبی به مجذور قطبش تک قطبی) برای محاسبه‌ی ضریب الکتروتنگش موثر  $Q_{\text{eff}}$  استفاده کردند. شکل ۷ نمودارهای تغییرات کرنش و قطبش تک قطبی با دما مربوط به نمونه‌های BCZT زینتر شده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقادیر قطبش تک قطبی افزایش یافته و در نزدیکی دمای کوری به بیشینه مقدار می‌رسند و مجدداً در دماهای بیشتر با کاهش همراه می‌باشند. در مورد کرنش تک قطبی نیز روند نزولی در کل محدوده‌ی دمایی مشاهده می‌شود. به علت وابستگی دمایی خواص فروالکتریک ترکیب BCZT و همچنین نزدیک شدن به دمای گذار فازی فروالکتریک-پارا الکتريک، مقادیر کرنش و قطبش تک قطبی کاهش می‌یابد. از آنجا که در دماهای بالای دمای کوری ماده در فاز پارا الکتريک قرار دارد، اثر پیزوالکتریک به کمترین مقدار خود می‌رسد و تمام کرنش اعمالی در ماده را می‌توان به خاصیت الکتروتنگش نسبت داد.

مطابق نمودارهای شکل ۶ نمونه‌ی BCZT زینتر شده در  $1350^\circ\text{C}$  در دماهای نزدیک دمای کوری از قطبش تک قطبی کمتر از دو نمونه‌ی دیگر برخوردار می‌باشد. همچنین

مقدار کرنش تک قطبی در این نمونه تقریباً با دو نمونه‌ی دیگر برابر می‌باشد. با توجه به این که مقدار ضریب الکتروتنگش با مجذور قطبش رابطه‌ی معکوس و با کرنش رابطه‌ی مستقیم دارد، قطبش کمتر منجر به ضرایب الکتروتنگش بزرگتر در این نمونه شده است. در دمای اندازه گیری  $100^\circ\text{C}$  که بزرگترین ضریب الکتروتنگش بدست آمده است، علاوه بر مقدار قطبش کوچکتر مقدار کرنش پسماند نیز از نمونه‌های زینتر شده در دماهای  $1450^\circ\text{C}$  و  $1550^\circ\text{C}$  بزرگتر می‌باشد و همین امر باعث بزرگتر شدن مقدار ضریب الکتروتنگش در این نمونه شده است.

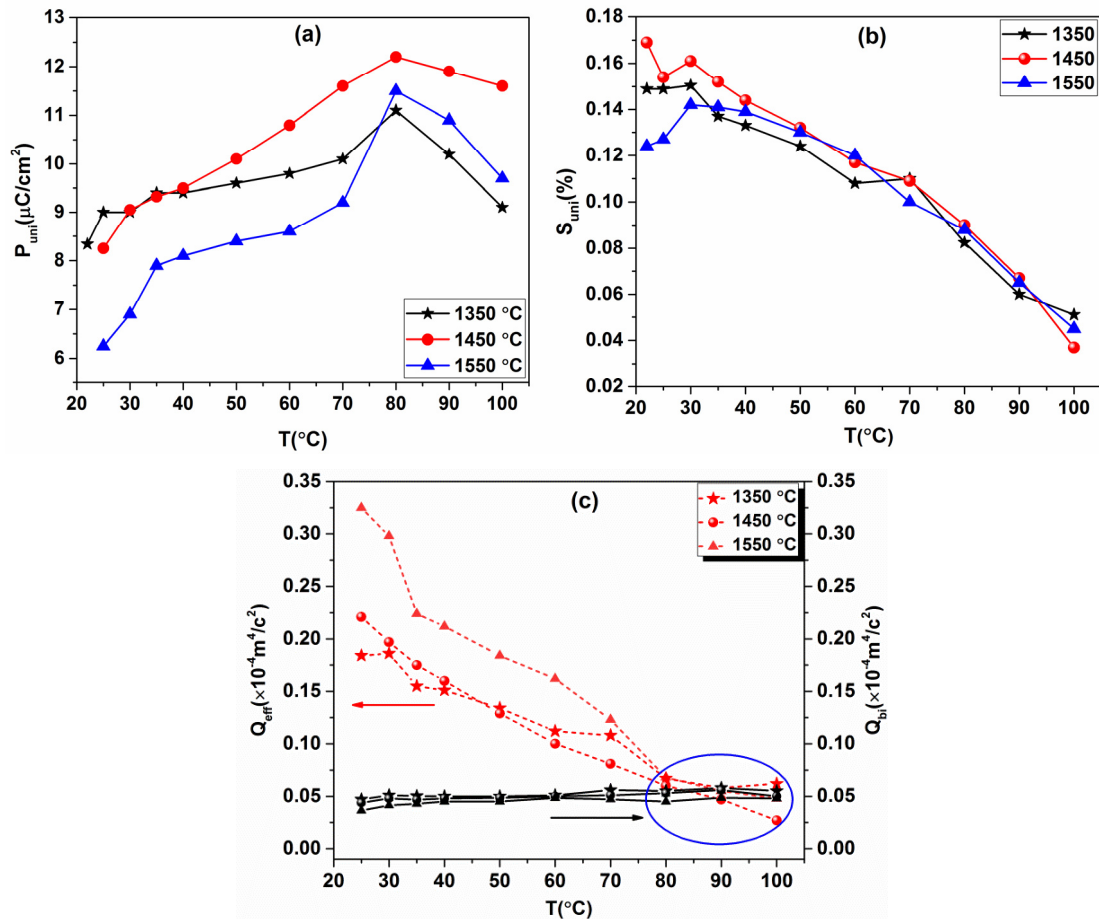
به منظور درک بهتر اثر الکتروتنگش و جدا کردن سهم پیزوالکتریک از آن، مطابق روش پیشنهادی پارک و همکاران، برای نمونه‌ی BCZT زینتر شده در دمای  $1350^\circ\text{C}$  بخش‌های مختلف پیزوالکتریک و الکتروتنگش خواص پیزوالکتریک و فروالکتریک مطابق شکل ۷ از هم جدا شدند. همان طور که در شکل ۶-a مشاهده می‌شود، با افزایش دما و نزدیک شدن به دمای کوری، قطبش پسماند  $P_r$  که حکایت از خاصیت فروالکتریک ماده دارد، کم می‌شود. این کاهش تا حدود  $70^\circ\text{C}$  تدریجی می‌باشد ولی پس از آن با نزدیک شدن بیشتر به دمای کوری، با کاهش شدید همراه می‌باشد. از طرفی، قطبش تک قطبی  $P_{\text{uni}}$  که بیانگر قطبش القایی در اثر میدان الکتريکی می‌باشد، با افزایش دما تا نزدیکی دمای کوری افزایش می‌یابد و پس از آن مجدداً با کاهش همراه می‌باشد. این واقعیت که با کاهش دما از حدود  $80^\circ\text{C}$ ، قطبش تک قطبی کاهش می‌یابد و قطبش باقی مانده زیاد می‌شود، بیانگر افزایش شدت خاصیت فروالکتریک در دماهای کمتر از دمای کوری





مقدار کم شده و از حدود  $80^{\circ}\text{C}$  مقادیر  $P_{bi}$  و  $P_{uni}$  تقریباً برابر هستند.

می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که در دمای محیط اختلاف بین مقادیر  $P_{bi}$  و  $P_{uni}$  به علت وجود  $P_r$  بزرگ، زیاد می‌باشد، اما با نزدیک شدن به دمای کوری اختلاف این دو



شکل ۶- نمودارهای تغییرات

(a) قطبش تک قطبی و (b) کرنش تک قطبی، و (c) تغییرات ضرایب الکتروتنگش با دمای اندازه گیری در فرکانس 1 Hz

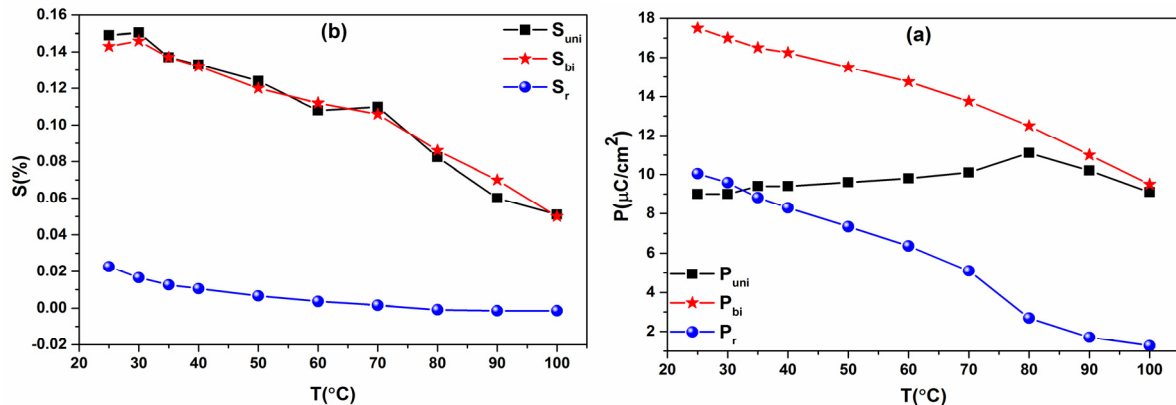
$S_{bi}$  و  $S_{uni}$  تقریباً برابر هستند. همچنین وجود کرنش پسماند کم در این نمونه موید سهم بیشتر کرنش ناشی از الکتروتنگش نسبت به کرنش پیزوالکتریک می‌باشد. شکل a-8 به صورت کمی سهم پیزوالکتریسته در کرنش و قطبش ایجاد شده در ماده را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  که حدود 10 درجه کمتر از دمای

همان طور که در شکل b-7 مشاهده می‌شود، روند تقریباً مشابهی برای تغییرات کرنش تک قطبی ( $S_{uni}$ )، کرنش دو قطبی ( $S_{bi}$ ) و کرنش باقی مانده ( $S_r$ ) وجود دارد. پارامتر  $S_r$  بیانگر میزان خاصیت پیزوالکتریک در ماده می‌باشد و از آنجا که نمونه‌ی زینتر شده در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  از کمترین مقدار کرنش پسماند برخوردار است، در کل محدوده مقادیر



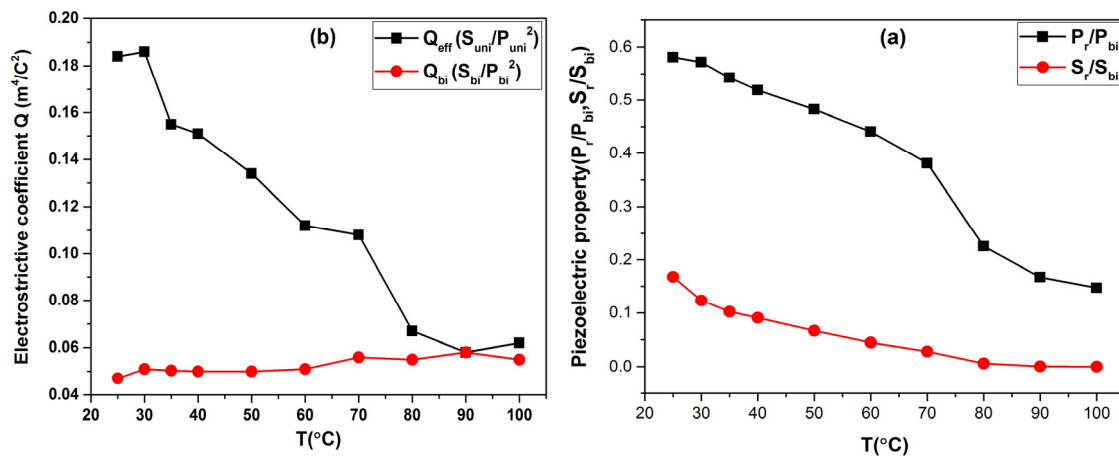
افزایش دما در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  که کمی بیشتر از دمای کوری ماده می‌باشد، نسبت  $P_r/P_{bi}$  به حدود  $0.15$  و  $S_r/S_{bi}$  با شیب کمتر به تقریباً  $0.1$  می‌رسد.

کوری ترکیب می‌باشد، سهم پیزوالکتریک به حداقل می‌رسد و در این دما کرنش و قطبش القایی در ماده فقط ناشی از اثر میدان الکتریکی و خاصیت الکتروتنگش می‌باشد. با



شکل ۷- نمودار تغییرات

(a) قطبش تک قطبی، دو قطبی و پسماند و (b) کرنش تک قطبی، دو قطبی و پسماند با دمای اندازه‌گیری



شکل ۸- (a) نمودار تغییرات سهم پیزوالکتریک در کرنش القایی در ماده در دماهای مختلف اندازه‌گیری خواص

فروالکتریک، (b) نمودار تغییرات ضرایب الکتروتنگش موثر و دوقطبی برای نمونه‌ی BCZT زینتر شده در  $1350^{\circ}\text{C}$ .

در آن‌ها نقشی ندارد، می‌توان ضرایب الکتروتنگش  $Q_{\text{eff}}$  را حتی در دماهای خیلی کمتر از دمای کوری که ماده در حالت فروالکتریک قرار دارد، به عنوان ضرایب الکتروتنگش ماده در نظر گرفت. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما مقدار  $Q_{\text{eff}}$  با شیب زیادی رو به

شکل ۸-b مقادیر ضرایب الکتروتنگش دوقطبی ( $Q_{\text{bi}}=S_{\text{bi}}/P_{\text{bi}}^2$ ) و ضرایب الکتروتنگش موثر ( $Q_{\text{eff}}=S_{\text{uni}}/P_{\text{uni}}^2$ ) نمونه‌ی BCZT زینتر شده در دمای  $1350^{\circ}\text{C}$  را با هم مقایسه می‌کند. از آن‌جا که هر دو پارامتر  $S_{\text{uni}}$  و  $P_{\text{uni}}$  کاملاً به میدان الکتریکی وابسته هستند و ماهیت پیزوالکتریک ماده

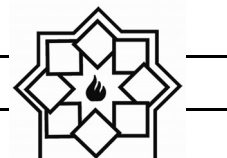


کرنش ناشی از میدان ( $S_{uni}$ ) بزرگتر می‌شود [۱۳]. جدول ۱ ضرایب الکتروتنگش  $Q_{33}$  و  $M_{33}$  برای نمونه‌های زینتر شده در دماهای ۱۳۵۰، ۱۴۵۰ و ۱۵۵۰°C که در دمای ۹۰°C (نزدیکی دمای کوری) اندازه‌گیری شده‌اند را نشان می‌دهد. با افزایش دمای زینتر مقدار ضریب الکتروتنگش  $Q_{33}$  کاهش می‌یابد، اما با افزایش ثابت دی الکتریک ماده در دماهای نزدیک دمای کوری، ضرایب الکتروتنگش  $M_{33}$  به شدت افزایش می‌یابد، به طوری که در دمای ۹۰°C مقدار قابل ملاحظه‌ی  $7/5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  برای نمونه‌ی زینتر شده در دمای ۱۴۵۰°C به دست آمد. طبق مطالعات انجام شده، در فروالکتریک‌های ریلکسور ضریب  $Q$  با افزایش نظم کاتیون‌های مکان  $B$  افزایش می‌یابد [۱۴]، اما از آن‌جا که اطلاعات زیادی درباره‌ی میزان نظم کاتیون‌های مکان  $B$  در ترکیب‌های BCZT در مقایسه با سایر فروالکتریک‌های پروسکایت وجود ندارد، دلیل افزایش خواص الکتروتنگش را نمی‌توان لزوماً به افزایش نظم کاتیون‌های مکان  $B$  ساختار پروسکایت در این ترکیب‌ها نسبت داد. بنابر این مطالعات بیشتری برای بررسی منشأ الکتروتنگش در این مواد مورد نیاز می‌باشد.

کاهش است ولی مقدار ضریب  $Q_{bi}$  در طول محدوده‌ی دمایی تقریباً ثابت بوده و حتی پس از دمای کوری افزایش جزئی از خود نشان می‌دهد. بعلاوه اختلاف ضرایب  $Q_{eff}$  و  $Q_{bi}$  در دماهای کمتر از دمای کوری زیاد می‌باشد و ضرایب الکتروتنگش محاسبه شده از  $S_{bi}/P_{bi}^2$  به ویژه در دماهای کمتر از دمای کوری، کمتر از مقادیر واقعی هستند. از طرفی، بعد از دمای ۸۰°C به علت کم‌رنگ شدن اثر پیزوالکتریک، مقادیر ضرایب الکتروتنگش  $Q_{eff}$  و  $Q_{bi}$  تقریباً برابر می‌باشند. بنابراین همان‌طور که قبلاً نیز گفته شد، برای محاسبه‌ی دقیق ضرایب الکتروتنگش و حذف کامل اثر کرنش ناشی از خاصیت پیزوالکتریک، بهتر است اندازه‌گیری‌ها در دماهای نزدیک دمای کوری انجام شود. قطبش القایی با میدان الکتریکی نشان دهنده‌ی میزان جابه‌جایی اتم‌های مکان  $B$  از حالت تعادلی‌شان می‌باشد و کرنش القایی میزان اعوجاج شبکه‌ی بلوری تحت میدان الکتریکی اعمالی را نشان می‌دهد. با کاهش دما از دمای کوری، به علت کوچکتر شدن فضای در اختیار اتم  $B$ ، طول ممان دوقطبی کاهش یافته، به ازای مقدار ثابت بار الکتریکی مقدار بردار قطبش  $P_{uni}$  کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، برای حفظ قطبش به ازای واحد میدان الکتریکی،

جدول ۱ - خلاصه‌ی ضرایب الکتروتنگش سرامیک‌های BCZT در دمای ۹۰°C.

دمای زینتر (°C)	دمای کوری (°C)	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$Q_{33}(\text{m}^4/\text{C}^2)$	$M_{33}(\times 10^{-16}) \text{ m}^2/\text{V}^2$
۱۳۵۰	۹۴	۱۱۶۲۷	۰/۰۵۸	۶/۱
۱۴۵۰	۹۴	۱۳۰۵۹	۰/۰۵۶	۷/۵
۱۵۵۰	۹۶	۱۳۶۷۲	۰/۰۴۹	۷/۲

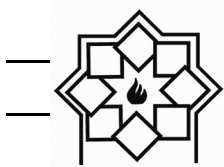


#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش پیزوسرامیک‌های بدون سرب  $(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3})\text{O}_3$  با استفاده از روش سرامیکی سنتز شدند. اثر دمای زینتر بر چگالی، ریزساختار و خواص فروالکتریک این سرامیک‌ها مطالعه شد. بررسی ساختار فازها با استفاده از آنالیز پراش اشعه‌ی X، وجود فازهای پروسکایت خالص بدون هیچ گونه فاز ثانویه را تایید کرد. رفتار الکتروتنگش به عنوان یکی از ویژگی‌های قابل توجه ترکیبات BZT-xBCT در نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف به دقت بررسی و ضرایب الکتروتنگش در دماهای مختلف اندازه گیری شدند و در نهایت سهم کرنش پیزوالکتریک از کرنش القایی از الکتروتنگش جدا شد. در پایین‌ترین دمای زینتر،  $1350^\circ\text{C}$ ، به خاطر سهم بیشتر الکتروتنگش در کرنش القایی در ماده، بالاترین ضرایب الکتروتنگش بدست آمد و علی‌رغم نمونه‌های دیگر، در این نمونه ضرایب الکتروتنگش  $Q_{33}$  وابستگی دمایی کوچکی داشت. از طرفی بزرگترین ضریب الکتروتنگش  $M_{33}$  که به شدت به ثابت دی الکتریک ماده وابسته می‌باشد، در دمای  $90^\circ\text{C}$  حاصل شد. بر اساس نتایج بدست آمده، ترکیب BZT-50BCT با ضرایب الکتروتنگش بزرگتر از انواع ترکیبات سرب دار، می‌تواند انتخاب مناسبی برای جایگزینی سرامیک‌های الکتروتنگشی پایه‌ی سرب باشد.

#### مراجع

- [2] L. E. Cross and R. E. Newnham, "History of Ferroelectrics," in *Ceramics and civilization: High-technology ceramics-Past, present and future* vol. III, W. D. Kingery, Ed., ed. USA: The American Ceramic Society Inc., 1986.
- [3] J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, and D. Damjanovic, "Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp. 1659-1681, 2015.
- [4] W. Liu and X. Ren, "Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics," *Physical Review Letters*, vol. 103, p. 257602, 2009.
- [5] F. Li, L. Jin, and R. Guo, "High electrostrictive coefficient  $Q_{33}$  in lead-free  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 232903, 2014.
- [6] M. Acosta, N. Novak, G. A. Rossetti, and J. Rödel, "Mechanisms of electromechanical response in (1-x)  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramics," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 142906, 2015.
- [7] F. Li, L. Jin, Z. Xu, and S. Zhang, "Electrostrictive effect in ferroelectrics: An alternative approach to improve piezoelectricity," *Applied Physics Reviews*, vol. 1, p. 011103, 2014.
- [8] W. R. C. Bernard Jaffe, Hans Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. London & New York: Academic Press, 1971.
- [9] C. Ang and Z. Yu, "High, Purely Electrostrictive Strain in Lead-Free Dielectrics," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 103-106, 2006.
- [10] F. Xiao, W. Ma, Q. Sun, Z. Huan, J. Li, and C. Tang, "The electrostrictive effect and dielectric properties of lead-free  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{TiO}_3$  ceramics," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp. 1-6, 2013/03/21 2013.
- [11] J. Gao, X. Hu, L. Zhang, F. Li, L. Zhang, Y. Wang, et al., "Major contributor to the
- [1] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 1153-1177, 2009.



- large piezoelectric response in (1-x) Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-x(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics: Domain wall motion," *Applied Physics Letters*, vol. 104, p. 252909, 2014.
- [12] Y. Tian, X. Chao, L. Wei, P. Liang, and Z. Yang, "Phase transition behavior and electrical properties of lead-free (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, pp. 184107-7, 2013.
- [13] J.-H. Park, B.-K. Kim, and S. J. Park, "Electrostrictive Coefficients of 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> Relaxor Ferroelectric Ceramics in the Ferroelectricity-Dominated Temperature Range," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 430-434, 1996.
- [14] K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, R. E. Newnham, and S. J. Jang, "Electrostrictive effect in perovskites and its transducer applications" *J. Mater. Sci.*, vol. 16, p. 569, 1981.



## سنتر کاربید تیتانیوم به روش سنتر احتراقی فعال شده با گرمایش ماکروویو

مرتضی دستجردی<sup>۱</sup>، سید محمد زانیار ابراهیمی<sup>۱</sup>، عارف قنبری<sup>۱</sup>، مسعود سکاکی<sup>۱\*</sup>، محمد شیخ شاپ بافقی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، <sup>۲</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\*masoudsakaki79@gmail.com

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۸

پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۰۶

### کلید واژه:

کاربید تیتانیوم، سنتر احتراقی، حرارت دهی ماکروویوی، پراش اشعه X

### چکیده:

هدف از این پژوهش سنتر کاربید تیتانیوم با خلوص بالا از طریق فرآیند سنتر احتراقی خود پیش‌رونده فعال شده با موج ماکروویو است. بدین منظور مخلوط پودرهای اکسید تیتانیوم، منیزیم و کربن در یک اجاق ماکروویو خانگی حرارت داده شدند. محصول سنتری توسط دستگاه پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی روشی مورد آنالیز قرار گرفت. با بررسی نتایج، مشخص شد که واکنش موجود در سیستم از نوع احتراقی بوده و منجر به سنتر کامپوزیت TiC-MgO گردیده است. خلص سازی محصول، طی فرآیند اسیدشویی در HCl رقیق انجام و TiC خلص بدست آمد. در کلیه مراحل این پژوهش، از نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی به منظور پیش‌بینی واکنش‌ها و توجیه نتایج استفاده شد.

## ۱- مقدمه

کاربید تیتانیوم (TiC) از مهم‌ترین ترکیبات سرامیکی غیر اکسیدی بوده و ویژگی‌های مطلوبی همچون دمای ذوب بالا (۳۲۶۰ درجه سانتی‌گراد)، پایداری شیمیایی و حرارتی مطلوب، چگالی کم (۴/۹۳ گرم در سانتی متر مکعب)، هدایت حرارتی مناسب، سختی بالا (۳۲/۴ گیگا پاسکال) و مقاومت به شوک حرارتی را داراست. TiC همچنین مقاومت بسیار زیادی در برابر خوردگی، اکسیداسیون و سایش از خود نشان می‌دهد. از کاربید تیتانیوم در ساخت ابزار برشی، پوشش‌های مقاوم به سایش، هدهای مغناطیسی، جلیقه‌های ضدگلوله،

المنت‌های حرارتی، آلیاژهای حافظه‌دار و مبدل‌های حرارتی استفاده می‌شود [۱ و ۲].

فرایندی که در صنعت برای سنتر کاربید تیتانیوم به کار می‌رود احیا کربوترمال  $TiO_2$  در حضور کربن در دماهای بالا (در حدود ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) است [۲]. برای سنتر این پودر از روش‌های دیگری چون سل ژل [۳]، آسیاکاری [۴] و سنتر با پلاسما [۵] نیز استفاده گردیده است. برخی از مهم‌ترین مشکلاتی که در سنتر TiC با استفاده از این روش‌ها وجود دارد انرژی بالای مورد نیاز، پیچیدگی و زمان‌بر بودن فرایند، گران بودن تجهیزات و وجود ناخالصی در محصول است [۶].



یکی از روش‌هایی که امروزه به منظور سنتز بسیاری از مواد پیشرفته (از جمله TiC) توجه بسیاری را به خود جلب کرده، روش سنتز احتراقی خود پیش‌رونده دما بالا یا به اختصار SHS<sup>1</sup> است. در فرآیند SHS از گرمازا بودن واکنش‌ها استفاده می‌شود [۷]. برای تعیین احتراقی بودن یک واکنش گرمازا، مرزانونف معیاری محاسباتی را پیشنهاد داده است که بر مبنای آن هرگاه دمای آدیاباتیک مجموعه‌ای (بیش‌ترین دمای ایجادشده در سیستم در شرایط بی‌دررو) بیش از ۱۸۰۰ کلوین باشد ( $T_{ad} > 1800K$ ) واکنش از نوع SHS خواهد بود. فرآیند SHS ساده بوده، به انرژی اولیه‌ی نسبتاً کم نیاز دارد و زمان سنتز را کاهش می‌دهد. دیگر مزایای روش SHS عبارت‌اند از: کیفیت بالای محصولات سنتزی، کاهش فرایندهای ثانویه، هزینه پایین راه‌اندازی و عدم نیاز به کوره‌های دما بالا [۸].

روش SHS نیاز به یک انرژی اولیه برای شروع واکنش دارد که می‌تواند توسط سیم داغ، اشعه لیزر، تخلیه الکتریکی، انرژی القایی و یا یک جرقه تأمین گردد [۹ و ۱۰]. فعال‌سازی واکنش‌های سنتز احتراقی به کمک انرژی امواج ماکروویو، تکنیکی جدید برای سنتز پودرهای سرامیکی است [۱۱]. حرارت‌دهی به کمک ماکروویو اساساً با روش‌های مرسوم گرمایش تفاوت دارد. موج ماکروویو، ماده را در سطوح مولکولی گرم می‌کند و انتقال حرارت از داخل به سمت بیرون است. این امر منجر به گرمایش یکنواخت‌تر نمونه می‌شود. گرمایش یکنواخت‌تر سبب سنتز محصول همگن‌تر شده و کیفیت محصول را افزایش خواهد داد. این نوع حرارت‌دهی به دلیل کاهش چشمگیر آلودگی محیط زیستی،

تسریع در انجام فرآیندها و تأثیر در کاهش هزینه‌های سنتز در سال‌های اخیر مورد توجه فراوان قرار گرفته است [۱۲-۱۴].

در پژوهش صورت گرفته توسط کیتی‌وان و همکاران [۱۵]، تأثیر پارامترهای مختلفی مانند نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها، ترکیب مواد اولیه، افزودن فاز رقیق‌کننده به واکنشگرها و توان ماکروویو بر رفتار احتراق و ریزساختار پودر TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتز شده به کمک احتراق ماکروویوی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل نشان داد که مخلوط مواد اولیه‌ی اکسید تیتانیوم (Rutile)، گرافیت و آلومینیوم بهترین ترکیب برای سنتز محصول با چگالی بالا و ریزساختار مناسب است. همچنین اضافه کردن Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به واکنش‌گرها (به عنوان فاز رقیق‌کننده) منجر به کاهش دمای احتراق و نرخ واکنش شده و در نتیجه ریزساختار ریزتر می‌گردد. پژوهش انجام‌شده توسط Golkar و همکارانش [۱۶] در مورد تأثیر اندازه ذرات TiO<sub>2</sub> بر سایز ذرات کامپوزیت TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> سنتزی به وسیله احتراق ماکروویوی نیز حاکی از این مطلب بود که با ریزتر شدن ذرات TiO<sub>2</sub> اولیه، محصول دانه ریزتری سنتز می‌گردد. اندازه ذرات TiC علاوه بر اندازه ذرات TiO<sub>2</sub> به میزان آلومینیوم اضافی در سیستم، توان ماکروویو، زمان آسیاکاری اولیه و چگالی خام بستگی دارد. عمده ایراد این روش، دشواری حذف آلومینا از کامپوزیت TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> حاصل بوده که سبب می‌شود تا امکان سنتز پودر کاربید تیتانیوم به صورت خالص وجود نداشته باشد.

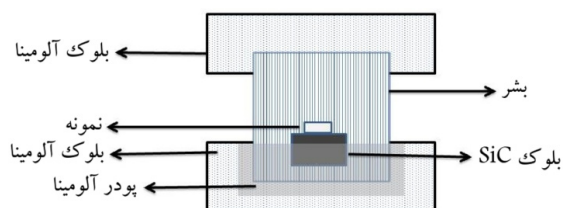
در این پژوهش سعی شده است تا روشی مناسب برای سنتز پودر TiC با خلوص بالا پیشنهاد شود. بدین منظور، با توجه

<sup>1</sup> Self-propagating High-temperature Synthesis





گرمایش ندارد. علت این امر در شفافیت این مواد نسبت به موج ماکروویو نهفته است. نحوه قرار گرفتن اجزا به نحوی طراحی شده است که حتی الامکان از تماس مستقیم نمونه با اکسیژن هوا (که منجر به اکسید شدن نمونه می‌گردد) جلوگیری شود.



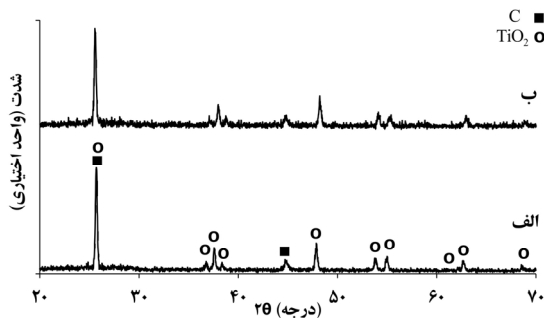
شکل ۱- چیدمان اجزا آزمایش در حین حرارت‌دهی ماکروویوی نمونه‌ها در این پژوهش.

انجام واکنش احتراقی در حین حرارت‌دهی قرص‌ها، از روی سرخ شدن ناگهانی و مشتعل شدن آن‌ها تشخیص داده شد. پس از انجام واکنش، دستگاه ماکروویو خاموش شده و به مجموعه اجازه داده می‌شود تا به آرامی سرد گردد. در مرحله بعد، مواد سنتز شده، خرد و فازهای موجود در پودر با استفاده از یک دستگاه XRD (Unisantix-XMD 300) مورد شناسایی قرار گرفت. اسید شویی محصول (با هدف حذف MgO و سنتز فاز TiC خالص) در محلول رقیقی از HCl صورت پذیرفت. دما و زمان اسید شویی به ترتیب ۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۲ ساعت می‌باشند [۱۸]. پس از انحلال فازهای نامطلوب، ذرات باقی‌مانده توسط کاغذ صافی از محلول جدا شده و خشک گردیدند. در انتها، ریزساختار محصول سنتزی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. در کلیه مراحل این پژوهش، به منظور به دست آوردن دورنمایی از واکنش‌های محتمل و تبیین علت پدیده‌های مشاهده‌شده، از محاسبات

به نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی، عامل احیاکننده مناسب پیشنهاد گردید. واکنش احتراقی در یک دستگاه ماکروویو خانگی انجام و پودرهای سنتزی توسط دستگاه پراش اشعه X و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد آنالیز قرار گرفت. در انتها خالص‌سازی محصول طی فرآیند اسیدشویی در HCl رقیق انجام شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

هدف از این پژوهش بررسی امکان سنتز کاربید تیتانیوم توسط حرارت‌دهی ماکروویوی است. مواد اولیه مورد استفاده شامل اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ )، گرافیت (C) و منیزیم (Mg) با خلوص آزمایشگاهی بود. پودر مواد اولیه با ترکیب مطلوب در هر آزمایش، توزین و سپس به صورت دستی مخلوط و همگن گردید. در مرحله بعد، مخلوط حاصل با استفاده از یک پرس هیدرولیک تک‌محور با فشار  $500 \text{ kg/cm}^2$  به صورت قرص‌هایی با قطر ۱۰ و ارتفاع ۷ میلی‌متر پرس شدند. گرمایش ماکروویوی قرص‌ها در درون یک دستگاه ماکروویو خانگی (SAMSUNG:GE2370G) با توان ماکروویو خروجی برابر با ۸۵۰ وات صورت پذیرفت. بیشترین زمان گرمایش در این پژوهش برابر با چهار دقیقه بود. با توجه به اینکه مخلوط مواد اولیه مورد استفاده از قدرت جذب اشعه ماکروویو اندکی برخوردار است [۱۷]، به منظور افزایش راندمان گرمایش، از یک بلوک SiC به عنوان ماده جاذب اشعه ماکروویو (susceptor) کمک گرفته شد. نحوه چیدمان اجزا (setup) در حین سنتز نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. در این چیدمان، حضور اجزایی از جنس  $\text{SiO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  تأثیری بر راندمان



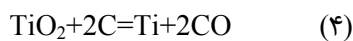
شکل ۲- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه  $TiO_2:3C$  قبل (الف) و بعد (ب) از حرارت دهی ماکروویوی به مدت زمان ۴ دقیقه.

### ۳-۲- بررسی‌های ترمودینامیکی

همان‌طور که مشاهده شد، سنتز فاز TiC در حین حرارت‌دهی مخلوط  $TiO_2:3C$  ممکن نیست. به منظور درک علت این پدیده، در این قسمت از پژوهش از محاسبات ترمودینامیکی کمک گرفته می‌شود.

### ۳-۲-۱- ترمودینامیک سیستم $TiO_2-C$

واکنش‌های (۱) و (۲) در حقیقت مجموع واکنش‌های (۳)، (۴) و (۵) می‌باشند.



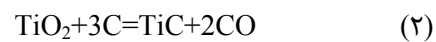
شکل ۳- الف نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی مربوط به واکنش‌های (۳) و (۴) را نشان می‌دهد. پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحالته فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است.  $\Delta G^\circ$  در دمای ۳۰۰ کلوین (دمای محیط) برای هر دو واکنش (۳) و (۴) بسیار مثبت و به ترتیب برابر با ۴۹۴ و ۶۱۴ کیلوژول است.

ترمودینامیکی کمک گرفته شد. به منظور سادگی محاسبات، از تشکیل اکسیدهای فرعی تیتانیوم (sub-oxides) چشم‌پوشی شد و فرض گردید که اکسید تیتانیوم در یک مرحله به Ti احیا می‌گردد. این محاسبات با استفاده از اطلاعات مستخرج از سایت Factstage انجام گردید [۱۹].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- سیستم $TiO_2-C$

هدف از این پژوهش، سنتز پودر TiC توسط حرارت‌دهی ماکروویوی است. ساده‌ترین روش برای نیل به این هدف استفاده از مخلوط  $TiO_2-C$  با هدف انجام واکنش‌های (۱) و (۲) است.

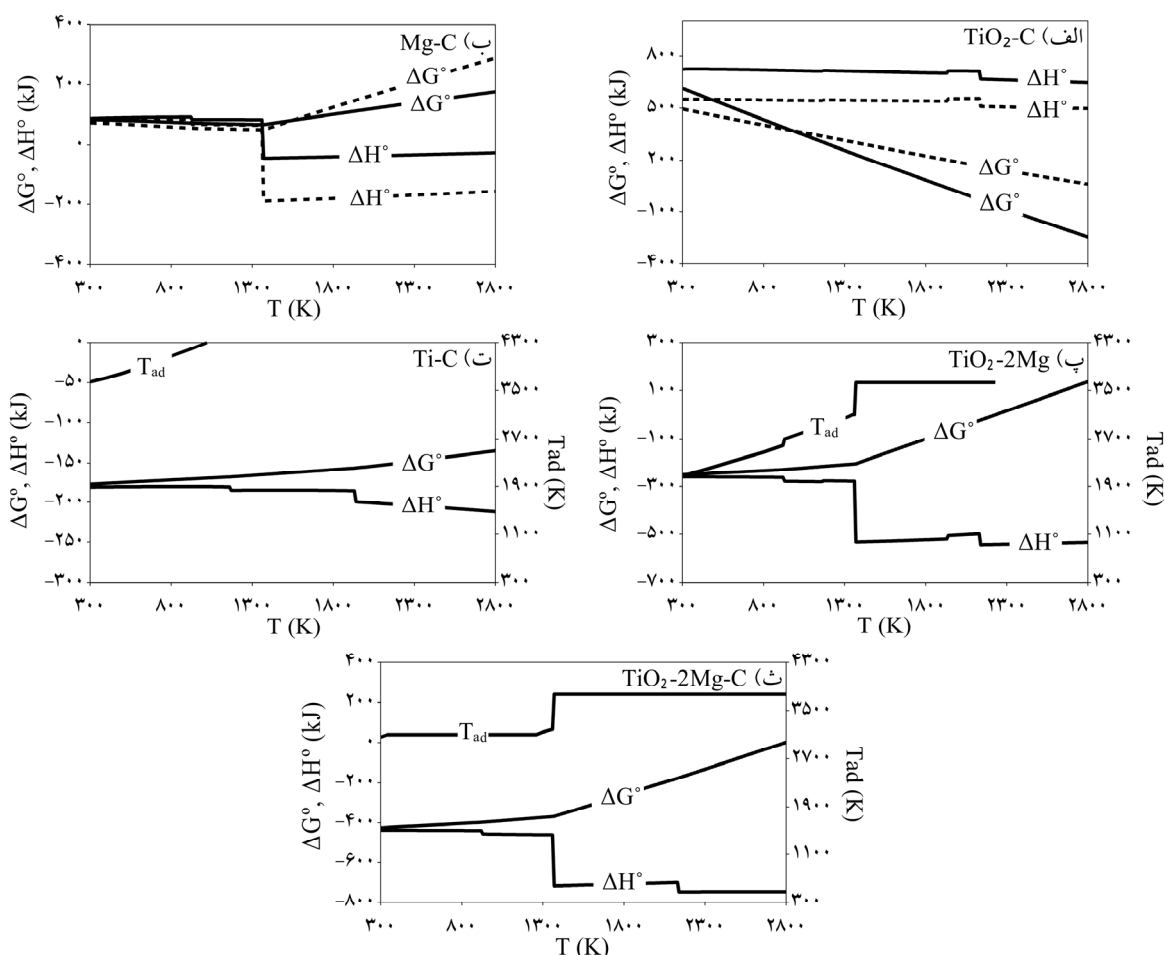


بدین منظور، مخلوط  $TiO_2:3C$  تهیه و به مدت چهار دقیقه تحت حرارت دهی ماکروویوی قرار گرفت. با این حال هیچ‌گونه نشانه ظاهری دال بر انجام واکنش در مخلوط مشاهده نگردید. عدم انجام واکنش شیمیایی از الگوی پراش اشعه X این نمونه (شکل ۲) نیز مشخص است. حرارت‌دهی تغییری در الگوی XRD ایجاد نکرده و تنها پیک‌های مربوط به اکسید تیتانیوم و گرافیت قابل مشاهده هستند.



سوی دیگر مطابق با شکل ۳-الف،  $\Delta H^\circ$  واکنش‌های (۳) و (۴) در دمای ۳۰۰ کلوین مقداری مثبت و به ترتیب برابر ۵۵۱ و ۷۲۳ کیلوژول بر مول است. این مقادیر مثبت نشان‌دهنده ماهیت گرماگیر واکنش است.  $\Delta H^\circ$  هر دو واکنش در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ درجه کلوین مقداری مثبت بوده که بدین معنی است که واکنش‌های فوق حتی در صورت انجام نیز از نوع خود پیش‌رونده نخواهند بود.

امری که نشانگر عدم تمایل هر دو واکنش به انجام است. با افزایش دما، در هر دو واکنش  $\Delta G^\circ$  کاهش یافته که نشان از اثر مطلوب افزایش دما است. با این وجود با توجه به شکل ۳-الف مشخص است که در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۲۰۴۰ درجه کلوین شانس برای احیای  $TiO_2$  وجود ندارد. در صورتی که دمای اولیه سیستم (دمای پیش‌گرم) بیش از ۲۰۴۰ کلوین باشد  $\Delta G^\circ$  واکنش (۴) مقداری منفی شده لذا واکنش احیا از دیدگاه ترمودینامیکی محتمل می‌گردد. از



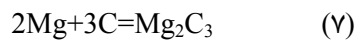
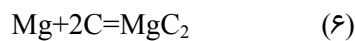
شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، گرمای تشکیل استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) و دمای آدیباتیک بر حسب دمای پیش‌گرم. الف) واکنش‌های ۳ (خطوط نقطه‌چین) و ۴ (خطوط پررنگ)، ب) واکنش‌های ۶ (خطوط پررنگ) و ۷ (خطوط نقطه‌چین)، پ) واکنش (۸)، ت) واکنش (۵) و ث) واکنش (۹).



جدول ۱- استحاله‌های فازی مواد اولیه و محصولات این پژوهش [۱۹].

دما (کلوین)	۹۲۳	۱۱۶۶	۱۳۶۷	۱۹۳۹	۲۱۳۰	۳۰۹۷	۳۶۳۴	۳۷۷۱	۳۸۰۱
فاز اولیه	Mg (s)	Ti (s <sub>1</sub> )	Mg (l)	Ti (s <sub>2</sub> )	TiO <sub>2</sub> (s)	MgO(s)	Ti (l)	MgO(l)	TiO <sub>2</sub> (l)
فاز نهایی	Mg (l)	Ti (s <sub>2</sub> )	Mg (g)	Ti (l)	TiO <sub>2</sub> (l)	MgO(l)	Ti (g)	MgO(g)	TiO <sub>2</sub> (g)

تغییرات انرژی آزاد استاندارد گیبس و گرمای تشکیل استاندارد واکنش‌های محتمل (واکنش (۶) و (۷)) در سیستم دو تایی Mg-C را بر حسب دما نشان می‌دهد که در آن، پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحاله فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است.



$\Delta G^\circ$  در ۳۰۰ درجه کلوین برای هر دو واکنش (۶) و (۷) مثبت و به ترتیب برابر با ۸۴ و ۷۴ کیلوژول است. با افزایش دما تا دمای ۱۳۶۷ کلوین،  $\Delta G^\circ$  اندکی کاهش می‌یابد و بعد از آن با شیب نسبتاً زیادی افزایش می‌یابد. مثبت بودن مقادیر  $\Delta G^\circ$  برای هر دو واکنش (۶) و (۷) در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ درجه کلوین دلالت بر این نکته دارد که این واکنش‌ها از نظر ترمودینامیکی محتمل نمی‌باشند.

از سوی دیگر مطابق با شکل ۳-ب تغییرات گرمای تشکیل استاندارد هر دو واکنش در دمای محیط مقداری مثبت بوده (واکنش گرماگیر) و برای واکنش (۶) برابر ۸۷ و برای واکنش (۷) برابر ۷۹ کیلوژول است. همان‌طور که مشاهده می‌شود  $\Delta H^\circ$  از دمای محیط تا دمای ۱۳۶۷ درجه کلوین (دمای تبخیر منیزیم) با شیب بسیار کمی کاهش می‌یابد اما همچنان مقداری مثبت دارد. با رسیدن به دمای ۱۳۶۷ درجه

با توجه به مباحث عنوان شده می‌توان چنین نتیجه‌گیری نمود که امکان احیای اکسید تیتانیوم توسط کربن و در دماهای قابل سنتز توسط اجاق ماکروویو خانگی وجود ندارد. لذا استفاده از یک عامل احیاکننده قوی‌تر، ضروری به نظر می‌رسد. با توجه به نمودار الینگهام، از بین گزینه‌های در دسترس (که هم ارزان بوده و هم امکان استفاده عملی از آن‌ها وجود دارد) Al یا Mg مناسب به نظر می‌رسند [۲۰]. از نقطه نظر تئوریک، استفاده از Mg دارای برتری‌های زیر است:

- Mg از قدرت احیاکنندگی بیشتری برخوردار است.
- محصول جانبی حاصل از احیا (MgO) به راحتی توسط اسیدشویی قابل حذف بوده و امکان سنتز محصول نهایی با خلوص بالا وجود دارد.

با توجه به اینکه افزودن Mg به سیستم TiO<sub>2</sub>-C می‌تواند سبب انجام برخی واکنش‌های نامطلوب گردد در ابتدا و قبل از انجام آزمایش‌های عملی، نسبت به بررسی ترمودینامیکی اثر حضور Mg در سیستم اقدام شد. نتایج حاصل در ادامه ارائه گردیده است.

### ۳-۲-۲- ترمودینامیک سیستم Mg-C

پس از انتخاب Mg به عنوان عامل احیاکننده، بررسی احتمال واکنش این فلز با کربن ضروری است تا اطمینان حاصل گردد که منیزیم تنها وظیفه احیا تیتانیوم را بر عهده خواهد داشت و با کربن واکنش نخواهد داد. شکل ۳-ب



انتظار می‌رود که گرمای آزاد شده سبب افزایش دمای سیستم گردد. همان طور که از شکل ۳-۳ پ برمی‌آید دمای آدیاباتیک برای واکنش مزبور در دمای محیط برابر ۲۰۹۰ درجه کلون است که بر طبق معیار مرزانوف، نشان از احتراقی بودن واکنش دارد [۲۱]. با توجه به اینکه با افزایش دما، بر گرمایی واکنش (۸) افزوده می‌شود لذا انتظار می‌رود که در دماهای بالاتر، دمای آدیاباتیک بیشتری حاصل شود. شکل ۳-۳ پ درستی این پیش‌بینی را نشان می‌دهد. دمای آدیاباتیک در محدوده ۱۳۷۰ تا ۲۲۳۰ ثابت مانده که مربوط به انجام استحالته فازی تبخیر تیتانیوم است. نظر به اینکه واکنش (۸) در دمای بیش‌تر از ۲۲۳۰ درجه کلون از نظر ترمودینامیکی غیرممکن می‌شود لذا محاسبه دمای آدیاباتیک در دماهای بیش از ۲۲۳۰ درجه بی‌معنی خواهد بود.

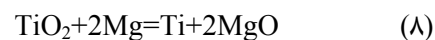
### ۳-۲-۴- ترمودینامیک سیستم Ti-C

مطابق با محاسبات ترمودینامیکی، در سیستم TiO<sub>2</sub>-Mg- C منیزیم صرف احیای اکسید تیتانیوم و سنتز Ti عنصری می‌شود. در این قسمت از بررسی‌های ترمودینامیکی، احتمال سنتز TiC از واکنش مابین Ti و C موجود در سیستم (واکنش (۵)) بررسی می‌شود. شکل ۳-۳ نتایج حاصل از این محاسبات ترمودینامیکی را ارائه نموده که در آن، پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحالته فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است. مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است. مطابق با این شکل، ملاحظه می‌گردد که واکنش در دمای محیط از نظر ترمودینامیکی انجام‌پذیر بوده (۱۷۷kJ- = ΔG°)، به شدت گرمازا است (ΔH° = -۱۸۰ kJ) و دمای آدیاباتیک بالایی (حدود ۳۶۴۰ درجه کلون) دارد. لذا بر

کلون، نمودار مربوط به ΔH° برای هر دو واکنش دچار افت شدید شده و واکنش از حالت گرماگیر به گرمازا تبدیل می‌شود. در ادامه با افزایش دمای پیش‌گرم، هرچند که مقدار ΔH° هر دو واکنش افزایش می‌یابد ولی مقدار آن منفی بوده و واکنش‌ها همچنان گرمازایی‌ناهند. با توجه به نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی چنین نتیجه‌گیری می‌شود که در سیستم Mg-C خطر انجام واکنش و ایجاد ترکیب بین این دو عنصر وجود ندارد. در نتیجه منیزیم افزوده شده احتمالاً با اکسید تیتانیوم واکنش خواهد داد. در ادامه صحت این امر از نظر ترمودینامیکی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۳-۲-۳- ترمودینامیک سیستم TiO<sub>2</sub>-Mg

واکنش محتمل در این سیستم عبارت است از:



شکل ۳-۳ پ نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی سیستم TiO<sub>2</sub>-Mg را ارائه می‌نماید. پله‌های موجود در منحنی‌ها ناشی از وقوع استحالته فازی (مطابق با جدول ۱) در مواد اولیه و یا محصولات واکنش‌ها است. همان طور که مشاهده می‌گردد ΔG° واکنش (۸) در دمای محیط برابر ۲۴۸- کیلوژول است که حکایت از میل زیاد سیستم به انجام این واکنش در دمای محیط دارد. با افزایش دما مقدار ΔG° افزایش می‌یابد، تا این که در دمای ۲۲۳۰ درجه کلون ΔG° مقداری مثبت به خود می‌گیرد و واکنش از نظر ترمودینامیکی غیرممکن می‌گردد. تغییرات گرمای تشکیل واکنش (۸) در دمای محیط برابر با ۲۵۸- است. با افزایش دما این مقدار کاهش می‌یابد و بر گرمایی واکنش افزوده می‌شود. با توجه به مقدار گرمای زیاد آزاد شده در سیستم،



طبق معیار مرزانوف، واکنش از نوع احتراقی خواهد بود. از سوی دیگر مطابق با شکل ۳-ت، در کلیه محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۲۸۰۰ درجه کلوین، مقدار  $\Delta G^\circ$  برای واکنش (۵) مقداری منفی است و با افزایش دما بر گرمایی واکنش افزوده می‌شود. لذا به سادگی می‌توان نتیجه‌گیری نمود که در نبود عامل بازدارنده سینتیکی، سنتز TiC از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است.

### ۳-۲-۵- جمع‌بندی مباحث ترمودینامیکی

هدف از این پژوهش سنتز فاز TiC طی یک واکنش سنتز احتراقی فعال شده با حرارت دهی ماکروویوی است. مطابق با نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی، سنتز TiC توسط حرارت دهی مخلوط  $TiO_2:3C$  مقدور نبوده و بایستی که از یک عامل احیاکننده (در این پژوهش Mg) کمک گرفته شود. محاسبات انجام شده نشان داد که Mg به راحتی اکسید تیتانیوم را طی یک واکنش احتراقی احیا می‌نماید. Ti سنتزی نیز در ادامه با C واکنش کرده و TiC سنتز خواهد شد. واکنش کلی به صورت واکنش (۹) است:



تغییرات  $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $T_{ad}$  واکنش (۹) بر حسب دما در شکل ۳-ت نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که انرژی آزاد استاندارد گیبس این واکنش به شدت منفی بوده و به عبارت دیگر احتمال انجام واکنش بسیار بالا است. از سوی دیگر واکنش (۹) به شدت گرمازا بوده و نوع آن طبق معیار مرزانوف، احتراقی است. به طور خلاصه، محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند که احتمال سنتز پودر کامپوزیتی TiC-MgO (طبق واکنش (۹)) طی یک واکنش احتراقی بسیار زیاد است. در ادامه این پژوهش، این امر به

صورت تجربی مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۳-۳- حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط $TiO_2:2Mg:C$

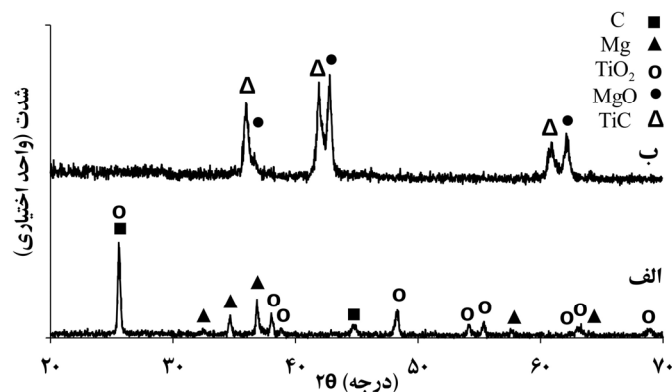
الگوی XRD نمونه با ترکیب  $TiO_2:2Mg:C$  قبل و بعد از انجام واکنش احتراقی (۲۲ ثانیه حرارت‌دهی) در شکل ۴ نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که الگوی XRD کاملاً دگرگون شده است. این امر به همراه مشاهده تجربی وقوع انفجار در حین حرارت دهی نمونه، نشان‌دهنده انجام واکنش احتراقی در سیستم است [۲۲]. امری که در تطابق کامل با پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی قرار دارد. در این شکل پیک‌های مربوط به کاربید تیتانیوم و اکسید منیریم قابل مشاهده هستند که حاکی از انجام واکنش (۹) است. همان طور که مشاهده می‌شود پودر کامپوزیتی TiC-MgO طی یک واکنش احتراقی در سیستم سه‌تایی  $TiO_2-Mg-C$  با موفقیت سنتز شده است.

### ۳-۴- اسید شویی محصول حاصل از حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط $TiO_2:2Mg:C$ و بررسی پودر حاصل

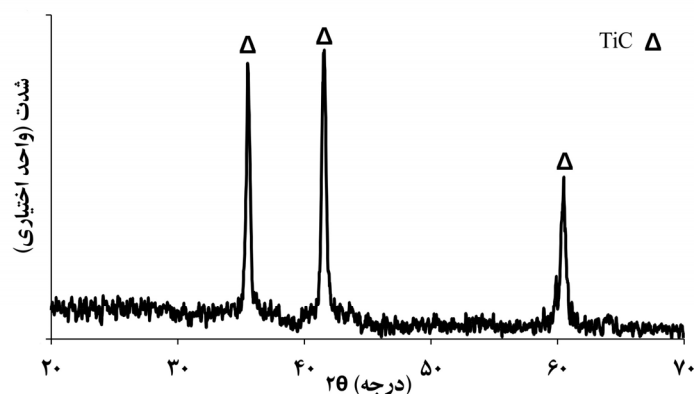
با توجه به اینکه هدف از این پژوهش، سنتز پودر TiC است از اسیدشویی در HCl رقیق به منظور حذف MgO کامپوزیت سنتز شده استفاده شد [۲۳]. شکل ۵ الگوی XRD نمونه سنتز شده را پس از اسیدشویی نشان می‌دهد. در این شکل، تنها پیک‌های مربوط به فاز TiC مشخص بوده و هیچ‌گونه فاز اضافی در محصول وجود ندارد. چنین نتیجه‌گیری می‌شود که اسید شویی محصول توانسته است سبب سنتز فاز TiC با خلوص بالا گردد. شکل ۶ نیز تصاویر SEM از پودر سنتزی در این پژوهش را نشان می‌دهد. وجود ذرات زمخت در این تصاویر ناشی از این امر



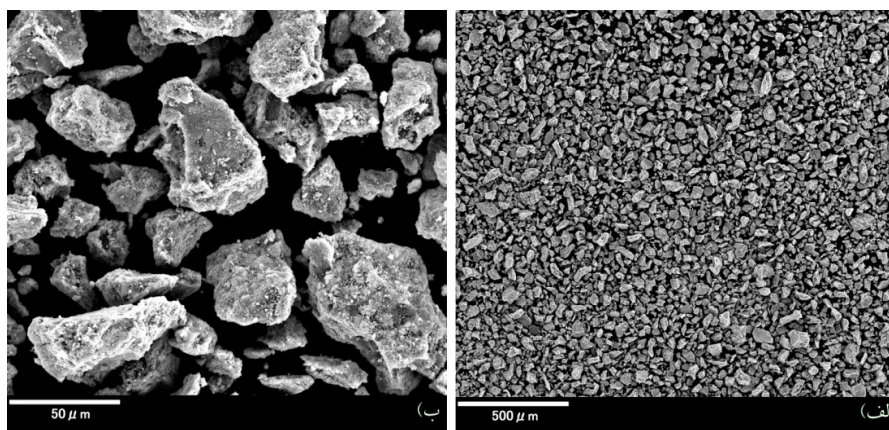
است که همان طور که محاسبات ترمودینامیکی نشان می‌دهند، دمای مجموعه در حین واکنش بسیار بالا بوده و لذا ذرات به هم جوش خورده و زمخت می‌گردند [۲۴].



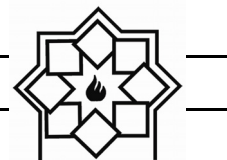
شکل ۴- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه با ترکیب  $TiO_2:2Mg:C$  قبل (الف) و بعد (ب) از انجام واکنش سنتز احتراقی.



شکل ۵- الگوی پراش اشعه X مربوط به نمونه  $TiC$  سنتز شده در این پژوهش.



شکل ۶- تصویر SEM از پودر  $TiC$  سنتز شده در این پژوهش در دو بزرگنمایی مختلف.



#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش امکان تولید فاز TiC طی انجام یک واکنش احتراقی در حین حرارت‌دهی ماکروویوی مخلوط سه‌تایی TiO<sub>2</sub>-Mg-C مورد بررسی قرار گرفت. ملاحظه شد که استفاده از عامل احیاکننده Mg در سیستم TiO<sub>2</sub>-C برای سنتز محصول نهایی الزامی است. مطالعات ترمودینامیکی نشان داد که منیزیم مصرفی تنها صرف احیا TiO<sub>2</sub> خواهد شد. نتایج تجربی بدست آمده نشان دادند که حرارت دهی مخلوط سه‌تایی فوق منجر به انجام یک واکنش احتراقی و سنتز کامپوزیت TiC-MgO می‌گردد. فاز TiC خالص، براحتی و طی فرآیند اسیدشویی در HCl رقیق حاصل گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودر سنتزی حاکی از زمخت بودن ذرات محصول سنتزی داشت که ناشی از دمای بالای سیستم طی انجام واکنش احتراقی است. در این پژوهش تطابق خوبی بین نتایج حاصل از بررسی‌های ترمودینامیکی و نتایج تجربی مشاهده گردید.

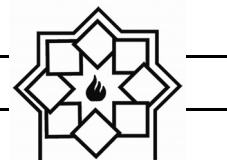
#### مراجع

- synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders”, *Journal of Materials Science*, vol. 32 pp. 3101-3111 (1997).
- [3] A. Biedunkiewicz, W. Jasiński, S. Lenart, “Synthesis and growth of TiC coatings from the sol-gel process” *Vacuum*, vol. 50 pp. 65-68 (1998).
- [4] M. Ali, P. Basu, “Mechanochemical synthesis of nano-structured TiC from TiO<sub>2</sub> powders”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 500 pp. 220-223 (2010).
- [5] S. Mohapatra, D. K. Mishra, S. K. Singh, “Microscopic and spectroscopic analyses of TiC powder synthesized by thermal plasma technique”, *Powder Technology*, vol. 237 pp. 41-45 (2013).
- [6] M. S. Song, B. Huang, M. X. Zhang, J. G. Li, “Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al-Ti-C elemental powders”, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol. 27 pp. 584-589 (2009).
- [7] C. Benoit, H. Ellen, K. Nikhil, V. Dominique, D. Sylvain, “TiC [1] S. K. Mishra, Khusboo, V. A. Sherbakov, “Fabrication of in-situ Ti-Si-C fine grained composite by the self-propagating high temperature synthesis (SHS) process”, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 29 pp. 209-213 (2011).
- [2] R. Koc, J. S. Folmer, “Carbothermal





- metal carbides”, PhD thesis, School of Chemistry, University of Nottingham (2009).
- [14] S. W. Kingman, N. A. Rowson, “Microwave treatment of minerals-a review”, Minerals Engineering, vol. 11 pp. 1081-1087 (1998).
- [15] M. Kitiwan, D. Atong, “Synthesis and characterization of microwave and conventional combustion synthesized alumina-titanium carbide powders”, JSME International Journal Series A, vol. 49 pp. 85-90 (2006).
- [16] G. Golkar, S. M. Zebarjad, J. V. Khaki, “Role of nano-size  $TiO_2$  particles on the crystallite size of microwave-Combustion synthesized  $Al_2O_3/TiC$  composite”, Journal of Alloys and Compounds, vol. 504 pp. 566-572 (2010).
- [17] K. E. Haque, “Microwave energy for mineral treatment processes-a brief review”, International Journal of Mineral Processing, vol. 57 pp. 1-24 (1999).
- [18] ح. روغنی ممقانی، ع. طیبی فرد، ا. کاظمزاده، ل. نیکزاد، "بررسی چگالش پودر نانوکامپوزیت SiC- $B_4C$  حاصل از سنتز احتراقی فعال شده مکانیکی (MASHS) با استفاده از روش سینتر قوس پلاسما nucleation/growth processes during SHS reactions”, Powder Technology vol. 157 pp. 92 – 99 (2005).
- [8] I. Borovinskaya, “Chemical classes of the SHS processes and materials”, Pure and Applied Chemistry, vol. 64 pp. 919-940 (1992).
- [9] G. Zuccaro, G. Lapenta, G. Maizza, “Particle in cell simulation of combustion synthesis of TiC nanoparticles”, Computer Physics Communications, vol. 162 pp. 89–101 (2004).
- [۱۰] د. پزشکی، م. رجیبی، م. ربیعی، غ.ر. خیاطی، "اثر اندازه ذره و فعالسازی مکانیکی بر سنتز احتراقی کامپوزیت پایه آلومینا"، علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم شماره دوم، ۱-۱۰، ۱۳۹۳.
- [۱۱] ا.ر. امینی، ع.ر. ذاکری، م. ش. ش. بافقی، م. کریم زوار چهارطاق، "سنتز کامپوزیت  $WC-Al_2O_3$  از طریق گرمایش ماکروویوی مخلوط فعال شده مکانیکی  $WO_3-Al-C$ "، علم و مهندسی سرامیک، جلد دوم شماره چهارم، ۲۱-۳۱، ۱۳۹۲.
- [۱۲] ن. یزدانی، م. محمد باقرزاده، ع.ر. ذاکری، "سنتز ماکروویوی کاربرد سیلیسیم از خاکستر پوسته برنج فعال شده"، علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم شماره چهارم، ۱۹-۲۷، ۱۳۹۳.
- [13] S. Vallance, “Microwave synthesis and mechanistic examination of the transition



SHS process”, Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 44 pp. 142–147 (2014).

(SPS)“، علم و مهندسی سرامیک، جلد سوم شماره سوم، ۳۵-۴۵، ۱۳۹۳.

[19] www.factsage.com.

[20] D. R. Gaskell, “Introduction to the thermodynamics of materials”, 4th Edition, CRC Press (2008).

[21] A. G. Merzhanov, “Self-propagating high-temperature synthesis” in: combustion and plasma synthesis of high temperature materials. Z. A. Munir, J. B. Holt, New York: VCH Publication (1990).

[۲۲] م. ش. ش. بافقی، م. سکاکی، ا. کریمزاده بهنامی، م. حمیدی، “سنتز احتراقی خود پیش‌رونده کاربید سیلیسیوم در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-Mg-C}$  توسط گرمایش ماکروویوی”، علم و مهندسی سرامیک، جلد دوم شماره سوم، ۹-۱، ۱۳۹۲.

[23] S. Niyomwas, “In Situ Synthesis of Silicon-Silicon Carbide Composites from  $\text{SiO}_2\text{-C-Mg}$  System via Self-Propagating High-Temperature Synthesis”, in: EPD Congress pp. 777-784, (2009).

[24] M. Sakaki, A. Karimzadeh Behnami, M. Sh. Bafghi, “An investigation of the fabrication of tungsten carbide–alumina composite powder from  $\text{WO}_3$ , Al and C reactants through microwave-assisted

## بررسی تاثیر بورات آلومینیوم و منیزیا بر خواص مکانیکی و ریز ساختاری بدنه‌های کوراندوم-مولایتی

نجمه نوروژی، رحیم نقی‌زاده\*، حمیدرضا رضایی، ابراهیم قاسمی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\*rnaghizadeh@iust.ac.ir

### چکیده:

بدنه‌های کوراندوم-مولایتی از نظر دیرگدازی تحت بار و مقاومت در برابر خزش اهمیت فراوانی در صنعت دارند. به منظور بهبود زینتر این بدنه‌ها و همچنین کنترل ریز ساختار از افزودنی‌های مختلف استفاده می‌گردد که در این پژوهش تاثیر افزودن بورات آلومینیوم به تنهایی و بورات آلومینیوم و منیزیا باهم بررسی شده است. بورات آلومینیوم مصرفی توسط سنتز احتراقی با استفاده از محلول حاوی نیترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت گلاسیسین تهیه شد. بدنه‌های کوراندوم-مولایت از مواد اولیه آلومینای تبلور، آلومینای گاما و کائولن دیاموند به‌مراه افزودنی‌های مورد نظر پس از پرس کردن و پخت در دماهای مختلف  $1550^{\circ}\text{C}$  و  $1400^{\circ}\text{C}$  تهیه شدند. نمونه‌های بدون افزودنی پس از پخت در  $1550^{\circ}\text{C}$  دارای استحکام خمشی  $2\text{MPa}$  و چگالی نسبی  $88\%$  و فازهای اصلی کوراندوم و مولایت و فاز فرعی کوارتز بودند که پس از افزودن بورات آلومینیوم به میزان  $5\%$  وزنی، استحکام خمشی به  $25\text{MPa}$  و چگالی نسبی به  $87\%$  رسید که نمایشگر کاهش زینتر بود که بدلیل دیرگدازی بیشتر بورات آلومینیوم نسبت به مولایت بود. به منظور بهبود زینتر و ریزساختار از مخلوط‌های مختلف بورات آلومینیوم و منیزیا به میزان  $5-1\%$  وزنی استفاده شد که نمونه دارای  $5\%$  مجموع دو افزودنی پس از پخت در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  استحکام خمشی حدود  $115\text{MPa}$  و چگالی نسبی حدود  $95/5\%$  با فازهای بورات آلومینیوم و پیروپ ( $3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ) و احتمالاً بورات منیزیم ( $2\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ) علاوه بر فازهای اصلی کوراندوم و مولایت بود. نتایج ریزساختاری نمونه فوق نمایشگر حضور سوزن‌های درهم تنیده طویل و کوتاه مولایت و احتمالاً بورات آلومینیوم در بین ذرات کوراندوم بود.

### اطلاعات مقاله:

دریافت:  $1394/01/30$

پذیرش:  $1395/03/09$

### کلید واژه:

بورات آلومینیوم، کوراندوم، مولایت، منیزیا، خواص مکانیکی

### ۱- مقدمه

$2/5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  است. آلومینا دارای نقطه ذوب  $2050^{\circ}\text{C}$ ، ضریب انبساط حرارتی  $8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ، ضریب هدایت حرارتی  $26 \text{ w/m}\cdot\text{k}$ ، و استحکام فشاری  $500 \text{ MPa}$  و چقرمگی شکست  $4/5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  است [۱]. کامپوزیتی کردن زمینه آلومینا با مولایت موجب افزایش خواصی مثل

مولایت دارای نقطه ذوب  $1830^{\circ}\text{C}$ ، ضریب انبساط حرارتی  $4/5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ، ضریب هدایت حرارتی  $6 \text{ w/m}\cdot\text{k}$  و استحکام فشاری  $200 \text{ MPa}$  و چقرمگی شکست



به منظور بهبود زینتر و بهبود ریزساختار بدنه‌های آلومینایی از افزودنی‌های مختلف مثل  $MgO$ ،  $Y_2O_3$  [۸و۵]،  $La_2O_3$  و  $CeO_2$  [۹]، بورات آلومینیوم [۱۰] استفاده می‌شود. منیزیا دمای زینتر بدنه‌های کوراندوم-مولایت را کاهش داده و ریز ساختار هموژن تری ایجاد می‌کند. دمای شروع تشکیل مذاب در سیستم حاوی مخلوط آلومینا-رس-افزودنی منیزیا حوالی  $1425^\circ C$  است و در بالای  $1578^\circ C$  فازهای کوراندوم، مولایت و مایع وجود دارد که موجب زینتر در حضور فازمایع می‌گردد و از مذاب فوق هنگام سرد کردن اسپینل‌های  $MgAl_2O_4$  در بین سوزن‌های مولایت بلورینه می‌شود. ضمناً منیزیا می‌تواند زینتر نفوذ شبکه‌ای آلومینا را نیز افزایش دهد [۵].

در سیستم  $Al_2O_3-B_2O_3$  ترکیب‌های مختلفی نظیر  $Al_5BO_9$ ،  $Al_{18}B_2O_{15}$  و  $Al_4B_2O_9$  وجود دارد که بورات آلومینیوم  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  معروف‌ترین ترکیب در این سیستم است که از لحاظ ساختاری شبیه مولایت است و حاوی اکتا هدرال‌های  $AlO_6$  و تترا هدرال‌های  $AlO_4$  و مثلث‌های  $B_2O_3$  و برخی اتم‌های  $Al$  با کوردیناسیون پنج اکسیژنی است [۱۲-۱۰]. این ترکیب دارای نقطه ذوب  $1950^\circ C$ ، ضریب انبساط حرارتی  $4/2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$  و چگالی تئوری  $2/68 \text{ g/cm}^3$  است [۱۰]. این ماده از روش‌های مختلف مثل واکنش پودرها و روش احتراقی سنتز می‌گردد که در روش احتراقی از محلول آبی نترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت اوره یا استات آمونیوم و حرارت دهی تا  $500^\circ C$  استفاده می‌شود. بورات آلومینیوم بدست آمده از سوخت اوره بلورین و از سوخت استات آمونیوم آمورف است [۱۳].

بین  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  و مولایت  $3:2$  ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) و

مقاومت شوک حرارتی و مقاومت خزشی می‌گردد، ضمن اینکه بدلیل ایجاد مکانیزم انحراف ترک و کشیده شدن سوزن‌های نازک مولایت در زمینه آلومینایی و همچنین تغییر مسیر رشد ترک، بر چقرمگی بدنه آلومینایی افزوده می‌شود [۲-۴]. افزودن پنج درصد حجمی مولایت ریز دانه به بدنه آلومینایی موجب تغییر مسیر رشد ترک از فضای بین دانه‌های آلومینا در بدنه‌های تک فاز کوراندومی به درون دانه‌های کوراندوم در کامپوزیت آلومینا-مولایت می‌گردد و چون استحکام درون دانه ای آلومینا بالا است عملاً رشد ترک بسیار کند می‌گردد [۲].

بر روی واکنش رس‌ها یا کائولینیت با آلومینا پژوهش‌های متعددی صورت گرفته است [۷-۵]. حین حرارت دادن مخلوط رس با آلومینا، مولایت اولیه شبه مکعبی و سیلیس آمورف در حوالی  $1000^\circ C$  تشکیل می‌شود و در دماهای بالای  $1300^\circ C$  بدلیل انحلال آلومینا در فاز مایع، مولایت سوزنی شکل ایجاد می‌شود. تغییرات چگالی نسبی مخلوط رس با آلومینا نشان می‌دهد که در دماهای حوالی  $1300-1500^\circ C$  که در آن واکنش بین فاز مذاب و آلومینا و تشکیل مولایت ثانویه رخ می‌دهد چگالی نسبی به مقدار جزیی افت می‌کند ولی با افزایش دما به  $1600^\circ C$  چگالی نسبی افزایش و به بالای  $90\%$  می‌رسد. دلیل این امر مصرف فاز آمورف و تفاوت چگالی‌های تئوری اجزا است. رس‌ها به تنهایی در بالای  $1500^\circ C$  افت چگالی شدیدتری بدلیل حضور ناخالصی  $Fe_2O_3$  و تبدیل آن به  $Fe_3O_4$  و اکسیژن‌گازی دارند. در حضور آلومینا بدلیل انحلال  $Fe_2O_3$  در  $Al_2O_3$  به میزان بیش از  $15\%$  وزنی در بالای  $1400^\circ C$  این پدیده رخ نمی‌دهد [۶].



هدف این پروژه بررسی تاثیر بورات آلومینیوم به تنهایی و به همراه منیزیا بر روی زینتر و خواص مکانیکی و ریزساختاری بدنه‌های کوران‌دوم-مولایت تهیه شده از مخلوط انواع آلومینا و کائولن بوده است. بورات آلومینیوم مورد استفاده توسط روش احتراقی سنتز شده و سپس در بدنه‌ها استفاده شده است.

## ۲- فعالیت تجربی

برای تهیه کامپوزیت ۶۰٪ وزنی کوران‌دوم و ۴۰٪ وزنی مولایت، از مخلوط حاوی ۵۶٪ وزنی آلومینای تبولار زیر  $40 \mu\text{m}$  (شرکت Alcoa)، ۲۰٪ آلومینای گامای زیر  $1 \mu\text{m}$  (شرکت مرک) و ۲۴ درصد وزنی کائولن دیاموند استفاده شد که آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آورده شده است.

۲:۱ ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) محلول جامد وجود دارد که می‌توان آن را بصورت جایگزینی B بجای Si و بصورت فرمول  $\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.16}\text{B}_{0.2}\text{O}_{9.58}$  در مقایسه با فرمول مولایت ۳:۲ یعنی  $\text{Al}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{9.75}$  بیان کرد که در واقع این جایگزینی همراه با ایجاد جاهای خالی بیشتر اکسیژنی در شبکه است [۱۳و۱۱]. به این محلول‌های جامد گاهی اوقات بورن-مولایت (B-mullite) گفته می‌شود و میزان جایگزینی بور تا حدود ۱۵٪ سیلیسیم است. در صورت وجود آلومینا همراه مولایت در بدنه میزان جایگزینی به حدود دو برابر می‌رسد. حرارت دادن طولانی مدت بورن-مولایت در حوالی  $1400^\circ\text{C}$  موجب تجزیه آن به مولایت خالص و آلومینای آلفا می‌گردد. بورن-مولایت نسبت به مولایت ضریب انبساط حرارتی کمتری دارد [۱۲]. البته سیستم در  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  علاوه بر ترکیب‌های ذکر شده امکان ایجاد ترکیب بورال سیلیت (boralsilite) نظیر  $\text{Al}_{1.6}\text{Si}_2\text{B}_6\text{O}_{37}$  نیز وجود دارد [۱۲ و ۱۴].

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

مواد اولیه	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	L.O.I
کائولن دیاموند	۳۸/۰۴	۴۵/۷۷	۰/۱۵	۰/۱	۰/۱۸	۰/۰۸	۱/۴۰	۰/۷	۱۳/۵۵
آلومینای تبولار	۹۹/۴	۰/۰۶	۰/۰۸	-	-	۰/۴	-	۰/۰۳	-
آلومینای گاما	۹۹/۴۲	۰/۰۲	۰/۰۴	-	-	۰/۵	-	۰/۰۲	-

دماهای  $1400^\circ\text{C}$ – $1550^\circ\text{C}$  در اتمسفر معمولی با زمان ماندگاری سه ساعت در دمای ماکزیمم پخت شدند و سپس در کوره سرد شدند. پس از آن چگالی بالک و درصد تخلخل باز به روش ارشمیدس و با استفاده از آب جوش، استحکام خمشی بصورت سه نقطه ای و فاصله تکیه‌گاه  $50 \text{ mm}$  و استحکام فشاری با اعمال نیروی عمودی بر سطح مقطع

مواد اولیه ذکر شده با افزودنی‌های بورات آلومینیوم سنتزی و منیزیبای شرکت مرک و محلول چسب پلی ونیل الکل (PVA) مخلوط شده و سپس در قالب‌های استحکام خمشی با ابعاد  $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$  و استحکام فشاری با قطر  $20 \text{ mm}$  و ارتفاع حدود  $30 \text{ mm}$  با فشار  $250 \text{ MPa}$  پرس شدند. پس از خشک کردن، نمونه‌ها در کوره الکتریکی در



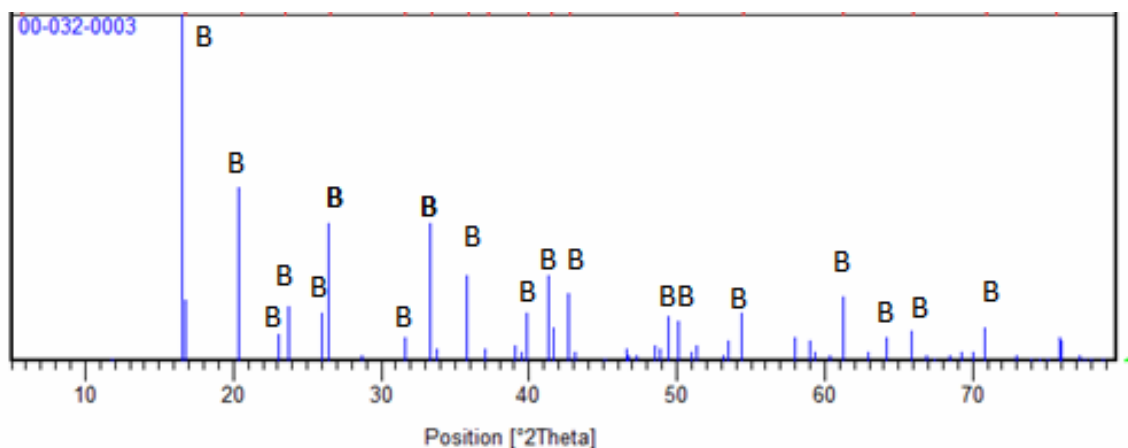
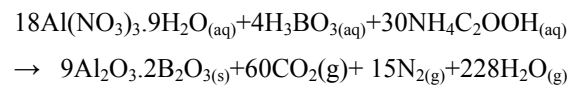
پس از مخلوط کردن ۱۹/۱۵ گرم نیترات آلومینیوم آبدار، ۰/۷ گرم اسید بوریک و ۶ گرم گلیسین در ۱۰۰cc آب ابتدا محلول شفاف بدست آمد و سپس با استفاده از گرم کن  $50^{\circ}\text{C}$  ویسکوز شد. آنگاه حرارت گرم کن به  $400^{\circ}\text{C}$  رسانده شد که احتراق انجام شد و پودر اسفنجی بدست آمد. پودر فوق در  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت دو ساعت کلسینه شد و الگوی پراش اشعه X آن تهیه شد.

### ۳- نتایج و بحث

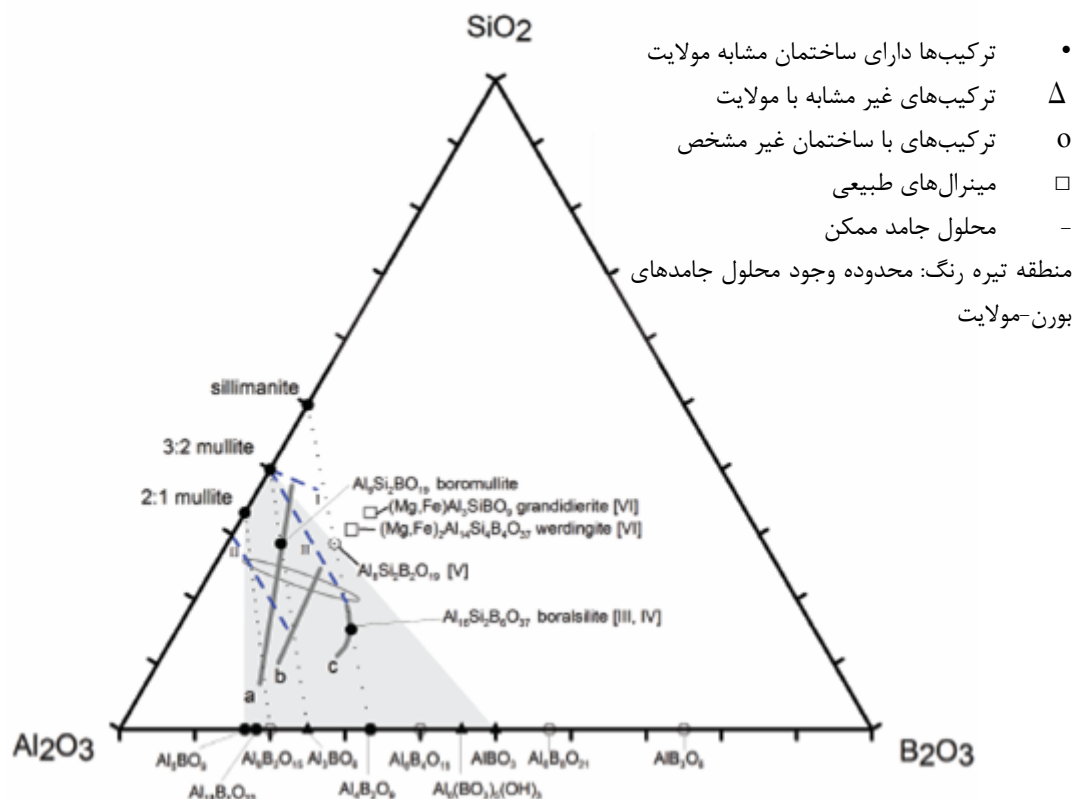
شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس فاز بورات آلومینیوم را نشان می‌دهد که نمایشگر تشکیل بورات مورد نظر در دمای کلسینه شدن  $1000^{\circ}\text{C}$  است. مطابق دیاگرام سه جزیی کامل نشده (شکل ۲)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  بورات‌های آلومینیوم متعدد وجود دارد که برخی از آنها دارای ساختمان مشابه مولایت هستند که ترکیب سنتز شده نیز این گونه است.

تعیین شد. بر روی مخلوط خام برخی از نمونه‌ها آنالیز حرارتی (DTA+TGA) (دستگاه STA NETZSCH) انجام شد و برای نمونه‌های پخت شده آنالیز پراش اشعه X (دستگاه Philips با لامپ مسی  $\lambda=1.546\text{\AA}$ ) و بررسی ریزساختاری میکروسکوپ الکترونی (مدل TESCAN VEGA3) مجهز به سیستم EDS انجام گردید.

سنتز بورات آلومینیوم به روش احتراقی با استفاده از محلول حاوی نیترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت گلیسین انجام شد. سنتز بورات آلومینیوم بر اساس محاسبات نسبت سوخت (گلیسین) به اکسید کننده‌ها (نیترات آلومینیوم) بصورت استوکیومتری انجام شد و با در نظر گرفتن ظرفیت +۴ برای C، +۱ برای H، +۳ برای Al و -۲ برای اکسیژن و صفر برای نیتروژن محاسبه انجام شد و رابطه زیر موازنه گردید:



شکل ۱- الگوی پراش اشعه X بورات آلومینیوم سنتز شده به روش احتراقی پس از کلسینه شدن در  $1000^{\circ}\text{C}$



شکل ۲- دیاگرام سه جزئی  $Al_2O_3$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  [۱۲]

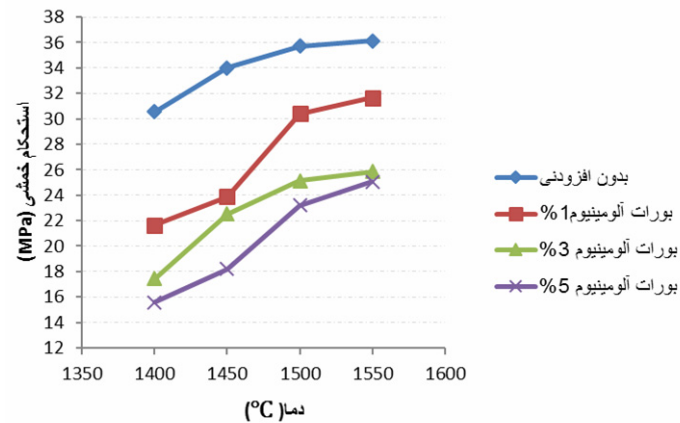
موجب افزایش استحکام بدنه‌ها می‌گردد. از طرف دیگر بورات آلومینیوم ( $A_9B_2$ ) دارای نقطه ذوب  $1950^\circ C$  است که بالاتر از نقطه ذوب مولایت ( $1840^\circ C$ ) است. بنابراین در صورت انحلال در مولایت دیرگدازی زمینه را بالاتر می‌برد و موجب افزایش دمای زینتر می‌گردد و رسیدن به استحکام مناسب را مشکل تر می‌کند. چنانچه در شکل ۲ واضح است بین مولایت‌های  $3:2$  و  $2:1$  با برخی از بورات‌های آلومینیوم مثل  $A_9B_2$  محلول جامد وجود دارد. به نظر می‌رسد که در دمای  $1550^\circ C$  و پایین تر از آن، عامل دوم یعنی افزایش دیرگدازی زمینه بر عامل اول یعنی شتاب در ایجاد مولایت غلبه کرده است. در جدول ۲ چگالی بالک، نسبی و درصد تخلخل ظاهری نمونه بدون افزودنی با نمونه حاوی ۵٪

در شکل ۳ استحکام خمشی و در شکل ۴ استحکام فشاری نمونه‌های مختلف فرمولاسیون مرجع (بدون افزودنی) و فرمولاسیون‌های حاوی ۱ و ۳ و ۵ درصد بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف  $1400-1550^\circ C$  به مدت سه ساعت آورده شده است.

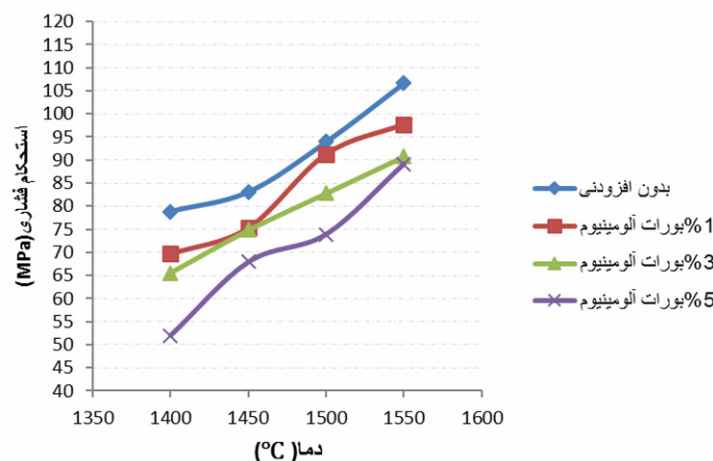
همانطور که مشاهده می‌گردد افزودن بورات آلومینیوم در هر مقداری موجب افت استحکام خمشی و فشاری نسبت به نمونه بدون افزودنی شده است و هرچقدر بورات آلومینیوم بیشتر افزوده شده است افت استحکام بیشتر شده است. بورات آلومینیوم دو رفتار در بدنه‌های کوران‌دوم-مولایتی دارد. اول اینکه می‌تواند موجب یک مکان رشد ترجیحی برای مولایت‌های در حال سنتز شدن باشد [۱۲]. این موضوع



افزودنی بورات آلومینیوم مقایسه شده است که نتایج مطابق  
 دیرگداز شدن نسبی سیستم و انجام عمل زینتر با شدت  
 جدول حاکی از افزایش درصد تخلخل است که نمایشگر  
 کمتر در نمونه‌های حاوی افزودنی بورات آلومینیوم است.



شکل ۳- استحکام خمشی نمونه‌های حاوی افزودنی بورات آلومینیوم در مقایسه با نمونه بدون افزودنی پس از پخت در دماهای مختلف



شکل ۴- استحکام فشاری نمونه‌های حاوی افزودنی بورات آلومینیوم در مقایسه با نمونه بدون افزودنی پس از پخت در دماهای مختلف

جدول ۲- چگالی و تخلخل نمونه‌های حاوی ۵٪ درصد وزنی بورات آلومینیوم در مقایسه با نمونه بدون افزودنی پس از پخت در دمای ۱۵۵۰°C به مدت ۳ ساعت

نمونه	چگالی بالک (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی پیکنومتری (g/cm <sup>3</sup> )	چگالی نسبی (%)	تخلخل ظاهری (% حجمی)
بدون افزودنی	۳/۱۲	۳/۵۳	۸۸/۳۸	۱۵/۶۲
حاوی ۵٪ وزنی بورات آلومینیوم	۳/۱۸	۳/۶۳	۸۷/۶۰	۱۶/۹۴

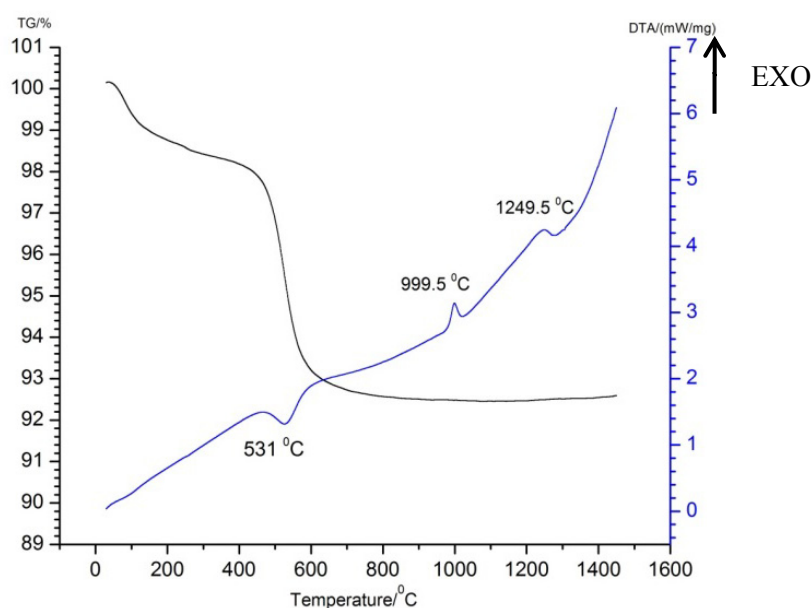




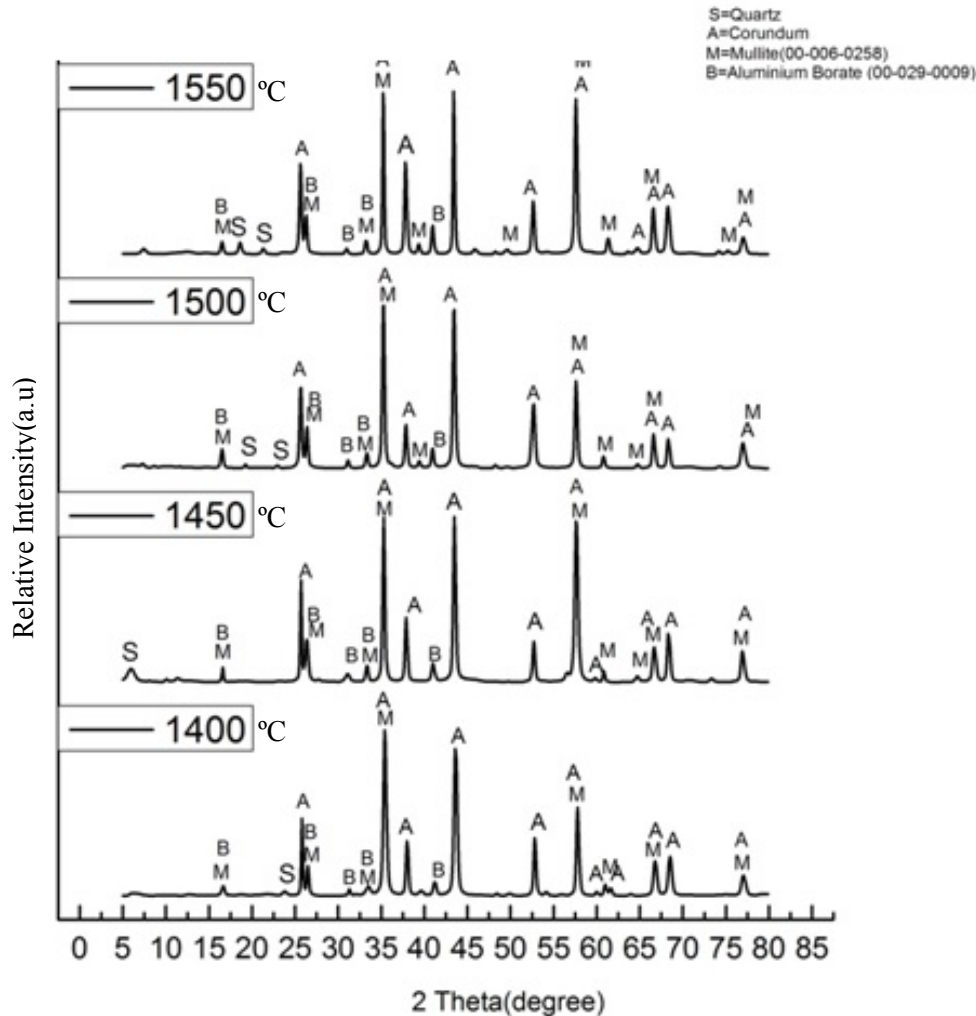
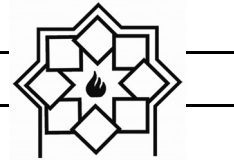
و با فرمول  $(\text{Si}_4\text{Al}_{11.7}\text{B}_{4.3})\text{O}_{32}$  نشان داده می‌شود که در الگوهای پراش اشعه X الگوی شبیه  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  دارد و از طرف دیگر ساختار شبیه مولایت ۲:۱ دارد و به نام اسپینل Al-Si معروف است [۱۵].

الگوی پراش اشعه X نمونه‌های حاوی افزودنی ۵٪ بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف  $1400\text{--}1550^\circ\text{C}$  در شکل ۶ آورده شده است. نشان می‌دهد که کوراندم، مولایت و بورات آلومینیوم به‌مراه فاز جزیی کوارتز در تمام دماها حضور دارد.

در شکل ۵ آنالیز حرارتی افتراقی و تغییرات وزنی همزمان (DTA+TGA) زمینه نمونه‌های حاوی ۵٪ بورات آلومینیوم آورده شده است. نتایج نمایشگر پیک‌های گرماگیر خروج هیدروکسیل‌ها از کاتولینیت در دمای  $531^\circ\text{C}$  و تشکیل متاکاتولن، تشکیل اسپینل Al-Si در دمای  $999.5^\circ\text{C}$  و تشکیل مولایت اولیه در دمای  $1249.5^\circ\text{C}$  است و تقریباً می‌توان گفت که بورات آلومینیوم هیچ تأثیر مهمی بر تبدیلات کاتولینیت موجود در مخلوط کامپوزیت آلومینا+ کاتولن+ بورات آلومینیوم نداشته است. در حین تبدیل متاکاتولن به مولایت اولیه فاز واسطه‌ای تشکیل می‌شود ساختار شبیه ساختار اسپینل‌ها دارد



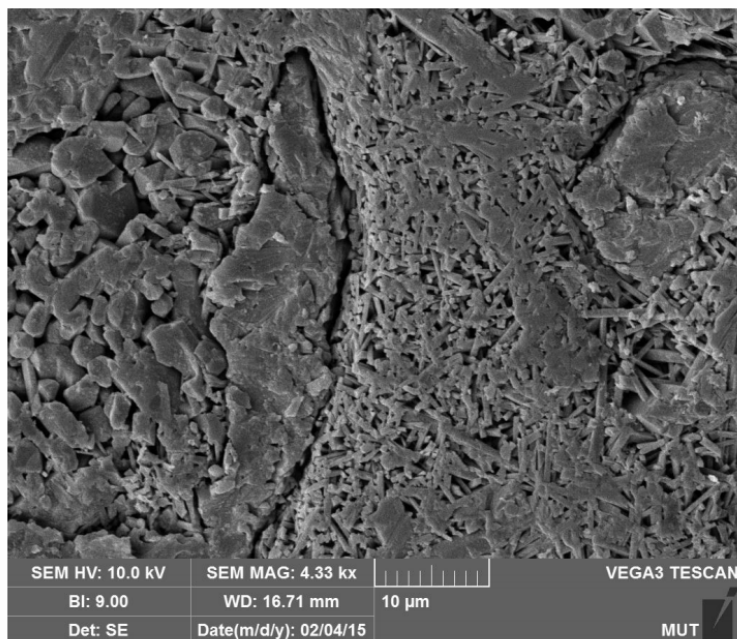
شکل ۵- آنالیز حرارتی همزمان (DTA+TGA) زمینه نمونه حاوی ۵٪ وزنی افزودنی بورات آلومینیوم



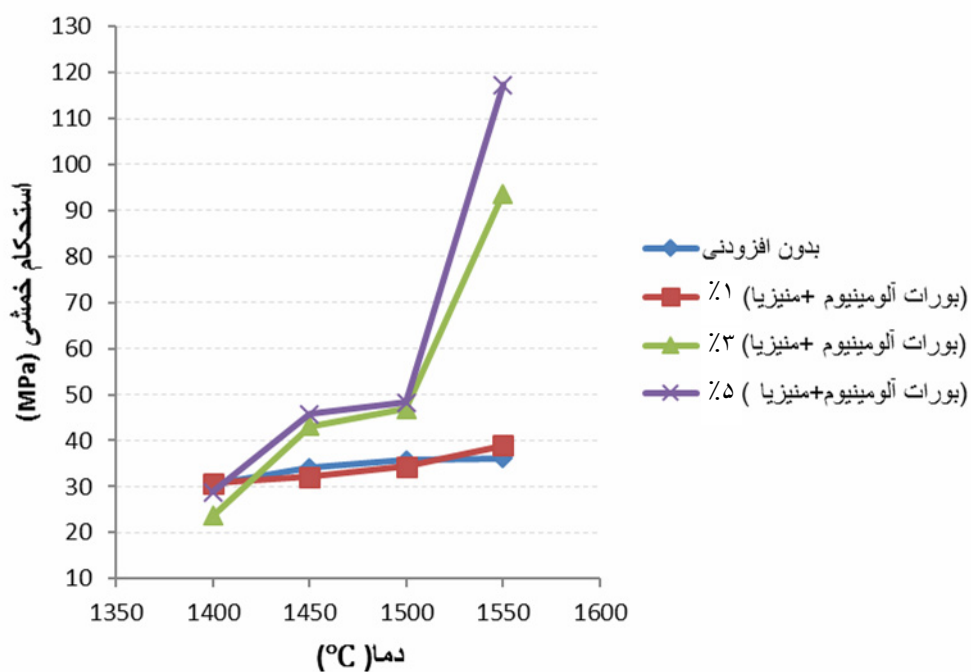
شکل ۶- الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۵ درصد وزنی افزودنی بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف

یافته کنترل شده بورات آلومینیوم بعنوان افزودنی برای تشویق رشد الگودار استفاده شده است. بورات آلومینیوم بدلیل داشتن ساختار مشابه با مولایت در جوانه زنی و رشد الگودار مولایت در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  نقش مهمی دارد [۱۶ و ۱۷]. تغییرات استحکام خمشی و فشاری نمونه‌های حاوی درصدهای وزنی مختلف بورات آلومینیوم+ منیزیا پس از پخت در دماهای  $1400-1550^{\circ}\text{C}$  بمدت ۳ ساعت در شکل‌های ۸ و ۹ ارائه شده است.

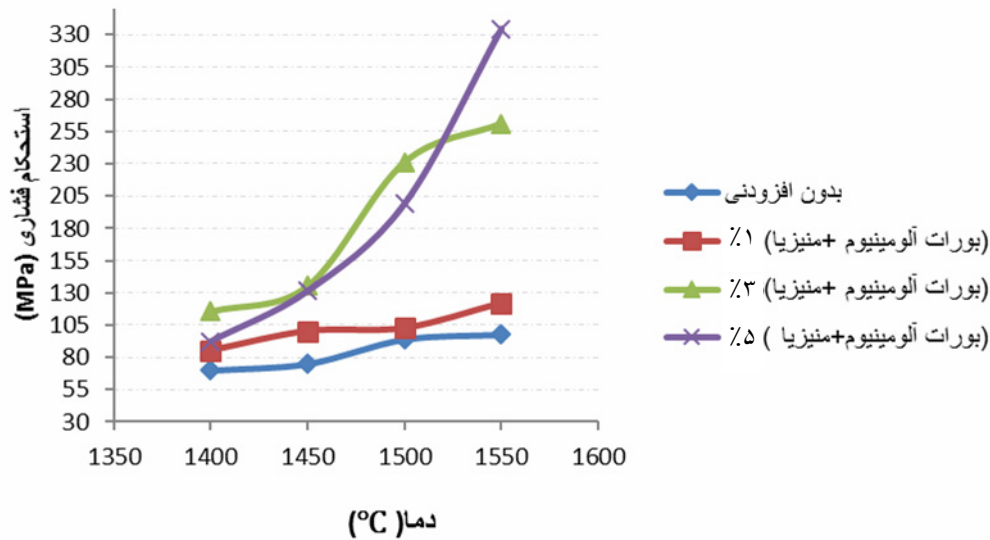
ریزساختار نمونه حاوی بورات آلومینیوم پخت شده در  $1550^{\circ}\text{C}$  نمایشگر وجود سوزن‌های بسیار زیاد بین آلومیناها است (شکل ۷). سوزن‌های نشان داده شده می‌توانند مولایت، بورات آلومینیوم و محلول جامد آن‌ها باشند. همانطور که مشاهده گردید بورات آلومینیوم در کامپوزیت‌های کورانوم-مولایت سنتز شده در این پژوهش عامل کمک‌زیتتر تا حدود  $1550^{\circ}\text{C}$  نبوده است هرچند که موجب آرایش بهتر مولایت‌ها گردیده است. برای تهیه مولایت‌های سوزنی رشد



شکل ۷- ریزساختار زمینه حاوی ۵٪ افزودنی بورات آلومینیوم پس از پخت در ۱۵۵۰ °C



شکل ۸- استحکام خمشی نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف به مدت سه ساعت

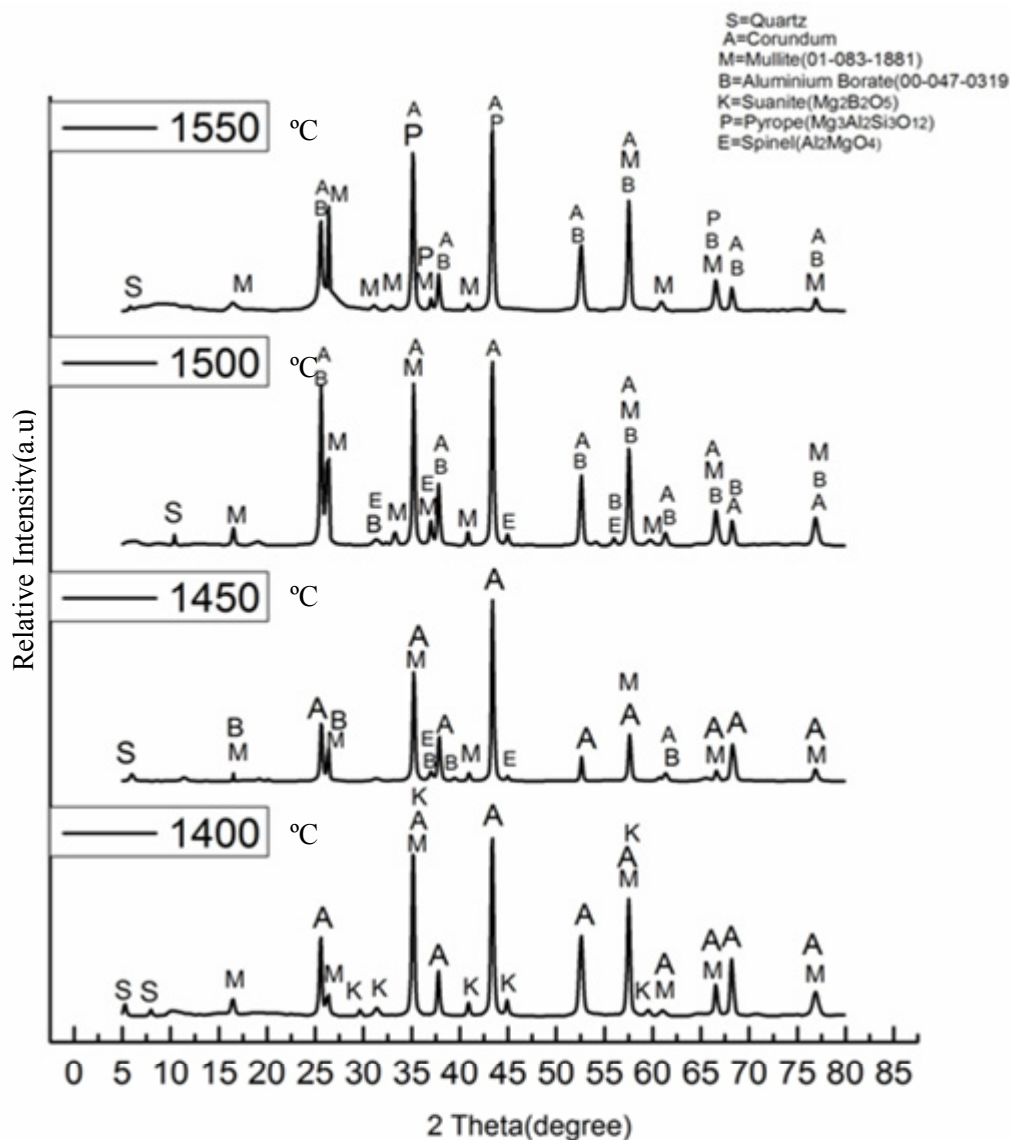


شکل ۹- استحکام فشاری نمونه‌های حاوی درصد‌های مختلف منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف به مدت سه ساعت

انتقال اتم‌های Al و Si و سپس واکنش آن‌ها روی بورات آلومینیوم دارای ساختار مشابه با مولایت ایجاد کنند بیشتر می‌شود. این مواد شامل  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ، قلیایی‌ها و غیره هستند [۱۶ و ۱۷]. به نظر می‌رسد که در درصد‌های بالای بورات آلومینیوم و در حضور منیزیا این نقش تقویت می‌گردد. در درصد‌های پایین به نظر می‌رسد که نقش افزودن بورات آلومینیوم دیرگدازتر از مولایت در کند کردن فرآیند زینتر به نقش مولایت زایی آن غلبه دارد. البته منیزیا می‌تواند به تنهایی بر روی افزایش زینتر مولایت و کوراندوم نیز تاثیر داشته باشد [۱۸ و ۱۹].

به منظور پیگیری تغییرات فازی حین پخت آنالیز پراش اشعه X از نمونه‌های حاوی ۵ درصد مجموع افزودنی منیزیم + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف بعمل آمد که نتایج در شکل ۱۰ آورده شده است.

نتایج نشان می‌دهند مقادیر استحکام نمونه‌های مجموع یک درصد وزنی افزودنی منیزیا و بورات آلومینیوم، استحکام مشابه با نمونه بدون افزودنی دارد و افزودن میزان مجموع افزودنی به میزان سه و پنج درصد در دمای پخت  $1400^\circ\text{C}$  تاثیر مهمی بر خواص استحکام ندارد ولی در دمای پخت  $1450^\circ\text{C}$  استحکام نمونه‌های حاوی مجموع ۳ و ۵ درصد افزودنی منیزیا + بورات آلومینیوم نسبت به نمونه بدون افزودنی افزایش می‌یابد و از  $1500^\circ\text{C}$  به بعد به ویژه در  $1550^\circ\text{C}$  تفاوت آشکاری پیدا می‌کند. همانطور که قبلا ذکر شد بورات آلومینیوم دو نقش را در بدنه‌های کوراندوم-مولایتی بازی می‌کند یکی اینکه می‌تواند موجب ایجاد مولایت‌های جدید با بافت مناسب گردد که با در هم قفل شدگی بر استحکام تاثیر مثبت دارند به ویژه این نقش در حضور افزودنی‌های دیگر که بتوانند مقداری فاز مایع برای



شکل ۱۰- الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های حاوی ۵٪ افزودنی منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در دماهای مختلف به مدت سه ساعت

$9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{MgO} \rightarrow 2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{Al}_2\text{O}_3$   
پس از حرارت دادن در دمای  $1450^\circ\text{C}$  فاز بورات منیزیم حاصله از بین رفته است و فازهای کوراندوم، مولایت و بورات آلومینیوم دیرگداز  $\text{A}_9\text{B}_2$  و فاز فرعی اسپینل

نتایج نشان می‌دهد که در این حالت پس از پخت در دمای  $1400^\circ\text{C}$ ، فازهای کوراندوم و مولایت بعنوان فازهای اصلی و فازهای بورات منیزیم  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  و احتمالاً مقدار جزئی فاز بورات آلومینیوم وجود دارد. احتمال رخ دادن واکنش زیر وجود دارد.

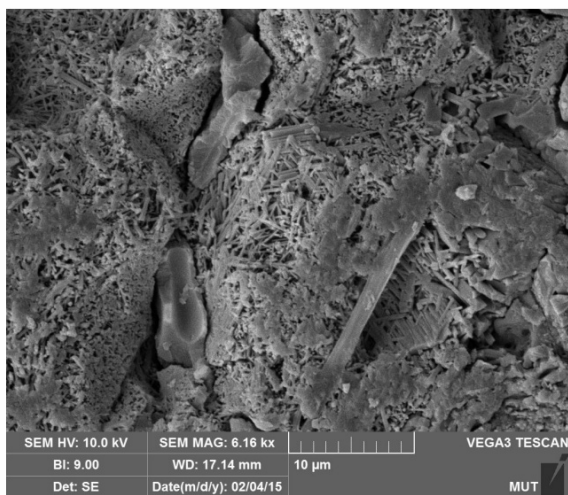


همچنین نسبت به نمونه حاوی افزودنی‌های بورات آلومینیوم است. در شکل ۱۱ ریزساختار نمونه حاوی دو افزودنی هم زمان بورات آلومینیوم و منیزیا آورده شده است. همانطور که ریزساختار نشان می‌دهد سوزن‌های درشت و طویل به همراه سوزنهای ریز در نمونه وجود دارد. طول متوسط سوزنها به  $7\mu\text{m}$  و عرض آن‌ها به  $1\mu\text{m}$  می‌رسد. علاوه بر آن آلومیناهای تبولار و احتمالا آلومینای ریزدانه حاصل از رشد آلومینای گاما نیز وجود دارد. ساختار بشدت درهم تنیده است.

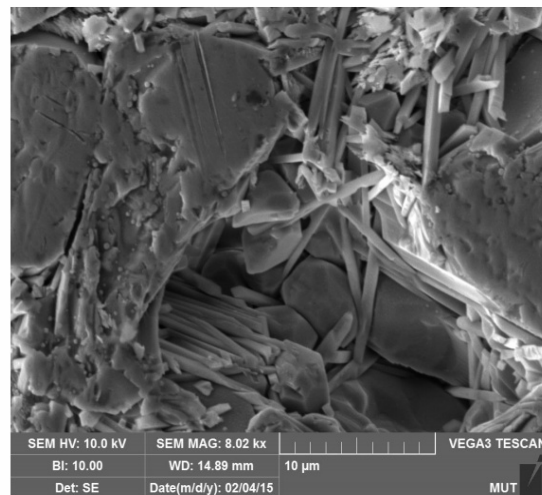
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ظاهر شده است. در دمای  $1550^\circ\text{C}$  فاز پیروپ  $(3\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2)$  دارای ساختار مکعبی ظاهر شده است. به نظر می‌رسد که ظهور این فازهای دارای نقطه ذوب پایین تر از بورات آلومینیوم دیرگداز و همچنین درهم تنیده شدن مولایت‌ها باعث افزایش استحکام فشاری سرد می‌گردد. در جدول ۳ چگالی و تخلخل نمونه‌های پخت شده در  $1550^\circ\text{C}$  آورده شده است که نشان می‌دهد چگالی نسبی به  $95/68\%$  درصد و تخلخل ظاهری به  $4/16\%$  رسیده است که نمایشگر افزایش زینتر نسبت به نمونه‌های بدون افزودنی و

جدول ۳- چگالی و تخلخل نمونه‌های حاوی ۵٪ وزنی مجموع دو افزودنی بورات آلومینیوم + منیزیا پس از پخت در دمای  $1550^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت

نمونه	چگالی بالک ( $\text{g/cm}^3$ )	چگالی پیکنومتری ( $\text{g/cm}^3$ )	چگالی نسبی (%)	تخلخل ظاهری (% حجمی)
بدون افزودنی	۳/۱۲	۳/۵۳	۸۸/۳۸	۱۵/۶۲
۵٪ افزودنی (منیزیا + بورات آلومینیوم)	۳/۴۷	۳/۶۵	۹۵/۶۸	۴/۱۶



ب



الف

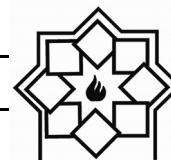
شکل ۱۱- ریزساختار زمینه حاوی ۵٪ وزنی مجموع افزودنی‌های منیزیا + بورات آلومینیوم پس از پخت در  $1550^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت



## ۴ - نتیجه گیری

## مراجع

- [1] H. Schneider, J. Schreuer, and B. Hildmann, "Structure and properties of mullite—a review," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 28, pp 329-344, (2008)
- [2] O. Burgos-Montes, R. Moreno, C. Baudin "Effect of mullite additions on the fracture mode of alumina" *Journal of the European Ceramic Society*, Vol 30, pp 857-863, (2010)
- [3] C. Aksel "The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina-mullite refractory materials" *Ceramic International*, Vol 29, pp 183-188, (2003)
- [4] C. Aksel, "The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina-mullite refractory materials," *Materials Letters*, Vol 57, pp 708-714, (2002)
- [5] V. Viswabaskaran, F. Gnanam, and M. Balasubramanian, "Effect of MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and boehmite additives on the sintering behaviour of mullite formed from kaolinite-reactive alumina," *Journal of materials processing technology*, Vol 142, pp 275-281, (2003)
- [6] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan "Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and allumina" *Journal of the European ceramic society*, Vol 20, pp 2519-2525, (2000)
- [7] V. Viswabaskaran, F. D Gnanam, M. Balasubramanian "Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application" *Applied clay science*, Vol 25, pp 29-35, (2004)
- [8] B.-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, and Y. Kagawa, "Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering," *Acta Materialia*, Vol 58, pp 4527-4535, (2010)
- با استفاده از نسبت مساوی سوخت به اکسیدان و مواد اولیه نیترات آلومینیوم، اسید بوریک و سوخت گلایسین می توان با روش احتراقی به ماده افزودنی بورات آلومینیوم  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  دست یافت.
- در بدنه های حاوی فرمولاسیون پایه ۵۶ درصد وزنی آلومینای تبولار، ۲۰ درصد وزنی آلومینای گاما و ۲۴ درصد وزنی کائولن دیاموند پس از پخت در دماهای  $1550^\circ C$  به چگالی نسبی ۸۸٪ و فازهای اصلی کورانوم و مولایت می توان رسید که استحکام خمشی حوالی ۳۸MPa داشتند.
- با افزودن بورات آلومینیوم به میزان ۵٪ وزنی به فرمولاسیون پایه و پخت در  $1550^\circ C$ ، استحکام خمشی به حدود ۳۲MPa و چگالی نسبی به حدود ۸۷٪ افت نمود که نشان از دیرگداز شدن سیستم داشت هرچند که در ریزساختار سوزن های مولایت بخوبی تشکیل شده بود.
- با افزودن ۲/۵ درصد بورات آلومینیوم و ۲/۵ درصد منیزیا به فرمولاسیون پایه پس از پخت در  $1550^\circ C$ ، استحکام خمشی به حدود ۱۱۵MPa و چگالی نسبی به حدود ۹۵٪ رسید که نشان از افزایش زینتر داشت. در ریزساختار این بدنه ها سوزن های طویل و کوتاه درهم تنیده مولایت و احتمالاً بورات آلومینیوم وجود داشت و در آنالیز فازی آن علاوه بر فازهای اصلی کورانوم و مولایت و بورات آلومینیوم، فازهای فرعی بورات منیزیم ( $2MgO \cdot B_2O_3$ ) و آلومینوسیلیکات منیزیم ( $3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ ) نیز وجود داشت.



- (2000)
- [19] M. M. Wash, R. M. Khattab, M. Awood "Thermo-machanical propereties of mullite/zirconia reinforced alumina ceramic composites " materials & design, Vol 41, pp 31-36, (2012)
- [9] L. Kong, T. Zhang, J. Ma, F. Boey, and R. Zhang, "Mullite phase formation in oxide mixtures in the presence of  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$ " Journal of alloys and compounds, Vol 372, pp 290-299, (2004)
- [10] M. Ozdemir, E. Celik, and U. Cocen, "Effect of viscosity on the production of alumina borate nanofibers via electrospinning ," Materiali in tehnologije, Vol 47, pp 735-738, (2013)
- [11] M. Fisch, T. Armbruster, D. Rentsch, E. Libowitzky, and T. Pettke, "Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates  $Al_{18}B_4O_{33}$  and  $Al_5BO_9$ : a stoichiometry puzzle," Journal of Solid State Chemistry, Vol 184, pp 70-80, (2011)
- [12] H. Luhrs " The influence of boron on the crystal structure and properties of mullite" PhD Thesis, university of Bremen, Germany, (2013)
- [13] R. X. Fisoher, H. schneider " crystal chemistry of borates and borosilicates with mullite-type structures:a review" European Journal of Mineralogy, Vol 20(5), pp 917-933, (2008)
- [14] I. E. Gonenli, G. L. Messing " Texturing of mullite by templated grain growth with aluminium borate Whiskers" Journal of the European Ceramic Society, Vol 21, pp 2495-2501, (2001)
- [15] I. M. Low, P. R. Mopherson "The structure and composition of Al-Si spinel" Journal of materials science letters, Vol 7, pp 1196-1198, (1999)
- [16] C. Duran, Y. Kemel. Tür " templated grain growth of textured mullite/zirconia composites" Materials letters, Vol 59, pp 245-249, (2005)
- [17] I. Erkin Gönenli and G. L. Messing, "Texturing of mullite by templated grain growth with aluminum borate whiskers," Journal of the European Ceramic Society, Vol 21, pp 2495-2501, (2001)
- [18] L. Montanaro, C. Perrot, C. Ensouf, G. Thellet, G. Fantazzi, A. Negro "sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid" J.Am.Ceram.Soc, Vol 83[1], pp 189-96,

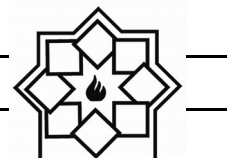


## لغات مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

واژه بیگانه	معادل پیشنهادی	ردیف
ceramic	سرامیک	۱
advanced ceramic	سرامیک پیشرفته	۱-۱
engineering ceramic	سرامیک مهندسی	۱-۲
magnetic ceramic	مغنا‌سرامیک	۱-۳
structural ceramic	سرامیک سازه‌ای	۱-۴
ceramic whiteware	سپیدافزار سرامیکی	۲
fine ceramic	سرامیک ظریف	۳
ceramic process	فرایند ساخت سرامیک	۴
ceramics	سرامیک‌شناسی	۵
electroceramic	الکتروسرامیک	۶
optical ceramic	سرامیک اپتیکی	۷
china clay <i>syn. kaolin</i>	خاک چینی مت. <sup>۱</sup> کائولن	۸
fireclay <i>syn. fireclay refractory</i>	رُس دیرگداز	۹
ball clay	سیاه‌رُس	۱۰
whiteware	سپیدافزار، سپیدینه	۱۱
alumina whiteware	سپیدینه آلومینی	۱۱-۱
stoneware	سنگینه، داشخال	۱۳

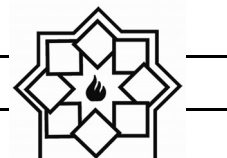
<sup>۱</sup> مترادف



chemical stoneware	سنگینه شیمیایی/داشخال شیمیایی	۱۳-۱
earthenware	رُسینه	۱۴
sanitary earthenware	رُسینه بهداشتی	۱۴-۱
vitreous china	چینی شیشه‌ای، چینی زجاجی	۱۶
vitreous china sanitaryware	چینی شیشه‌ای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	۱۶-۱
slip	دوغاب	۱۷
slip casting	ریخته‌گری دوغابی	۱۷-۱
drain casting	ریخته‌گری توخالی	۱۸
solid casting	ریخته‌گری توپُر	۱۹
pressure casting	ریخته‌گری فشاری	۲۰
centrifugal casting	ریخته‌گری مرکز‌گریز	۲۱
plastic forming	شکل‌دهی موم‌سان	۲۲
deflocculation	لخته‌زدایی، روان‌سازی	۲۳
deflocculant	لخته‌زدا، روان‌ساز	۲۳-۱
glaze	لعاب	۲۴
glazing	لعاب‌دهی	۲۴-۱
mat glaze	لعاب مات	۲۴-۲
opaque glaze	لعاب کدر	۲۴-۳
raw glaze	لعاب خام	۲۴-۴
glaze firing	پخت لعاب	۲۴-۵
crackle glaze	لعاب ترک	۲۴-۶
on-glaze decoration	تزیین رولعابی	۲۵
in-glaze decoration	تزیین تولعابی	۲۶
underglaze decoration	تزیین زیرلعابی	۲۷
enamel	لعاب، لعاب‌فلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۲۸-۱
enamel firing	پخت تزیین	۲۸-۲
frit <sup>1</sup>	فریت	۲۹
frit <sup>2</sup>	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۳۲-۱



furnace	کوره	۳۳
annealing furnace	کوره تاب کاری	۳۳-۱
electric furnace	کوره برقی	۳۳-۲
glass furnace	کوره شیشه	۳۳-۳
tank furnace	کوره محفظه‌ای	۳۳-۴
box furnace	کوره اتاقکی	۳۳-۵
kiln	کوره پخت، پزاوه	۳۴
kiln furniture	پخت اسباب	۳۴-۱
sagger (sagger)	جعبه کوره	۳۵
sagger clay	رس جعبه کوره	۳۵-۱
refractory	دیرگداز	۳۶
refractoriness	دیرگدازی	۳۶-۱
refractory cement	سیمان دیرگداز، سیمان نسوز	۳۶-۲
refractory concrete	بتن دیرگداز، بتن نسوز	۳۶-۳
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	۳۶-۴
refractory oxide	اکسید دیرگداز	۳۶-۵
refractory sand	ماسه دیرگداز	۳۶-۶
refractory lining	آستری دیرگداز، جداره دیرگداز	۳۶-۷
refractory coating	پوشش دیرگداز	۳۶-۸
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۳۶-۹
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی - ریختگی	۳۶-۱۰
bulk volume	حجم کلی	۳۷
apparent volume	حجم ظاهری	۳۸
true volume	حجم واقعی	۳۹
true density	چگالی واقعی	۴۰
theoretical density	چگالی نظری	۴۱
tap density	چگالی تپه‌ای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنه خام	۴۴
green strength	استحکام خام	۴۵
glass annealing	تاب کاری شیشه	۴۷



glass-ceramic	شیشه-سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطه نرم‌شوندگی شیشه	۴۹
glass refining/ fining	حباب‌زدایی شیشه	۵۰
sheet glass	شیشه جام	۵۱
container glass	شیشه ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشه‌ای	۵۳
sodalime glass	شیشه سداهکی	۵۴
network former	شبکه‌ساز	۵۵
network modifier	دگرگون‌ساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اکسیژن پل‌زن	۵۷
non-bridging oxygen	اکسیژن غیرپل‌زن	۵۷-۱

## راهنمای تهیه مقاله

نشریه علمی - پژوهشی علم و مهندسی سرامیک با هدف گسترش دانش سرامیک به انتشار نتایج پژوهش‌های اساتید و محققان و صنعتگران این رشته اقدام می‌نماید.

موضوعات پذیرش مقاله شامل موارد ذیل است: مواد اولیه، کاشی، سیمان، شیشه و شیشه سرامیک‌ها، چینی، لعاب و رنگ، دیرگداز، مدیریت راهبردی در صنعت سرامیک، نانو سرامیک، کامپوزیت، فرآیند و کنترل کیفیت سرامیک‌های اکسیدی و غیر اکسیدی، بیوسرامیک، الکتروسرامیک و نیز موضوعات مرتبط به علم و مهندسی سرامیک

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

(۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

مقدمه یا مرور منابع مطالعاتی، فعالیت‌های تجربی، نتایج و بحث، نتیجه‌گیری، مراجع  
همچنین مشخصات کامل نویسندگان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عناوین به فارسی و انگلیسی، پست الکترونیکی نویسنده مسئول،  
چکیده و کلید واژه به فارسی و انگلیسی

\* به منظور ترویج زبان فارسی، لازم به ذکر است که در نگارش مقاله از لغات مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی استفاده شود.

[www.persianacademy.ir](http://www.persianacademy.ir)

(۲) مقاله به صورت یک فایل word شامل متن مقاله همراه با کلیه جداول و شکل‌ها (فایل اصلی جداول و شکل‌ها (TIF) به صورت جداگانه نیز ارسال گردد)

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

- زمینه جداول و شکل‌ها به رنگ سفید باشند.
- متن و اعداد داخل جداول و شکل‌ها فارسی باشند.
- شکل‌ها و نمودارها قاب و حاشیه نداشته باشند.

(۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

کاغذ A4 با حاشیه ۲/۵ سانتی‌متر از هر طرف و بالا و پایین، متن مقاله به صورت نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت Bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴، فاصله خطوط با فاصله خط ۱/۵ (line space 1.5)، تعداد صفحات حدود ۱۰ صفحه

(۴) مراجع در متن با شماره مربوط به خود مشخص شوند. متن مراجع و منابع به صورت کامل حاوی نام نویسندگان، عنوان و نام مجله یا کتاب و سال انتشار باشد.

مثال:

- K. A. Maskall and D. White, "Vitreous Enamelling", (Oxford: pregamon Press, 1986)

- شیمی تجزیه پیشرفته، دکتر محمد ادریسی، ۱۳۸۱، انتشارات امید مجد

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

(۵) از به کار بردن نام و نشان شرکت یا موسسات به صورت طراحی در صفحات خودداری به عمل آید. در صورت لزوم در قسمت پایانی مقاله به صورت تقدیر آورده شود.

(۶) پس از تحویل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن و یا تغییر نام هیچ یک از نویسندگان امکان پذیر نیست.

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله "فرم تمهیدنامه" که در سایت نشریه قابل دسترسی است توسط همه نویسندگان مقاله تکمیل و امضا گردیده و به سایت نشریه ([www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)) ارسال گردد.

مقالات به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار می‌گیرند.

هیات تحریریه نشریه تلاش دارد تا با بررسی دقیق علمی و در کوتاه‌ترین زمان نسبت به بررسی مقالات ارسالی اقدام نماید.

## **The Effect of Aluminium Borate and Magnesia on the Mechanical Properties and Microstructure of Corundum-Mullite Bodies**

Najmeh Noroozi, Rahim Naghizadeh\*, Hamid Reza Rezaie, Ebrahim Ghasemi

School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

\*rnaghizadeh@iust.ac.ir

**Abstract:** The corundum-mullite bodies have high refractoriness under load and resistance to creep. Different additives have been used in these bodies for improvement of sintering and microstructure. In this study, the effect of aluminium borate and magnesia additive on mechanical properties and sintering of alumina-mullite composite were investigated. Aluminium borate ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) was prepared by the combustion of an aqueous solution containing stoichiometric amounts of aluminum nitrate, boric acid, and glycine. Tabular and gamma alumina, kaolin, and additives were mixed, pressed and then fired at 1400-1500°C/3h for preparation of corundum-mullite samples. After firing the samples (without additives) at 1550°C/3h, bending strength (38 MPa), relative density (88%) with corundum and mullite as major phase and quartz as minor phase were obtained. After firing aluminium borate samples at 1550°C/3h due to high refractoriness of  $\text{Al}_2\text{B}_2$  the physical and mechanical properties weren't increased. With addition of 2.5wt% aluminium borate and 2.5wt% magnesia, after firing at 1550°C/3h, bending strength and relative density were improved and reach to 115Mpa and 95.5Mpa respectively. At this sample, corundum, mullite, pyrope ( $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ) and magnesia borate ( $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) were established at the sample.

**Keywords:** Aluminium borate, corundum, mullite, magnesia, mechanical properties

## **Facile Synthesis of TiC Powder Through Microwave-Assisted Self-Propagating High-Temperature Synthesis**

Morteza Dastjerdi<sup>1</sup>, Mohammad Zaniar Ebrahimi<sup>1</sup>, Aref Ghanbari<sup>1</sup>, Masoud Sakaki<sup>\*1</sup>,  
Mohammad Sheikh Shab Bafghi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer

<sup>2</sup> School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST)

\* masoudsakaki79@gmail.com

**Abstract:** The aim of this study has been the fabrication of TiC phase by Microwave-assisted Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) process. A  $\text{TiO}_2:2\text{Mg}:\text{C}$  mixture was heat treated in a domestic microwave oven and the product was characterized by XRD and SEM devices. Results showed the formation of TiC-MgO composite powder through an SHS reaction. Un-wanted MgO compound was leached out by an HCl acid solution, yielding a pure TiC powder. In this research work, thermodynamic calculations were employed to gain an insight into the possible chemical reactions.

**Keywords:** Titanium carbide, Combustion synthesis, Microwave heating, XRD.

## **Electrostrictive Behaviour of Lead-Free (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> Piezoceramics**

**Raziye Hayati, Mohammad Ali Bahrevar<sup>\*</sup>, Touradj Ebadzadeh**

**Semiconductor Division, Materials and Energy Research Center**

<sup>\*</sup>ma-bahrevar@merc.ac.ir

**Abstract:** In this work, the electrostrictive properties of lead-free (Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>)(Ti<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>)O<sub>3</sub> piezoceramics that were synthesized via solid state sintering method were investigated. These ceramics were sintered in the sintering range of 1350-1550 °C and the effects of sintering temperature on electrostrictive behavior was studied. Crystal phases and microstructure were studied with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) and the polarization and strain loops were used to calculate the electrostrictive coefficients. Our results revealed that the BZT-50BCT samples at 1350 °C with the highest strain and the lowest P<sub>r</sub> values at T=100 °C showed the best electrostrictive coefficients: Q<sub>33</sub>=0.058 m<sup>4</sup>/C<sup>2</sup>, and M<sub>33</sub>=6.1×10<sup>-16</sup> m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup>. These values are higher than previous reports on BZT-50BCT composition and enables this material to compete with the lead-based electroretractive materials.

**Keywords:** Piezoceramic, BZT-50BCT, sinter, ferroelectric property, electrostriction.



## **Sinterability, Crystallization Behavior and Microwave Dielectric Properties of Mullite Microparticles-ZBS (ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) Glass Composites**

Marjan Akbarpour, Touradj Ebadzadeh, Sara Banijamali\*

Ceramic Department, Materials and Energy Research Center

\*banijamalis@yahoo.com

**Abstract:** Dielectric ceramics have been greatly intended owing to their composition diversity and meeting the requirements of electronic industry and wireless communication. Among these ceramics, ceramic composites composed of a dielectric ceramic phase and a sintering aid glassy phase which offer dielectric features in the microwave frequency, have been utilized for application in the LTCC (low temperature co-fired ceramics) modules.

The present work has been aimed to fabricate dielectric composites of mullite microparticles- ZBS (ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) glass for use as dielectric substrates in the LTCC technology. In this regard, composites with various volume ratios of mullite and ZBS glass were fabricated. Considering the sinterability evaluation at 950°C, composite of 50 mullite-50 glass (Vol. %) was chosen as the optimized sintered composite and focused for further examinations. Monitoring thermal behavior of the optimized composite during sintering by means of X-ray diffractometry and differential thermal analysis revealed that mullite reacts with glassy phase at about 880 °C; results in the formation of gahnite (ZnO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) phase. Microstructural observation confirmed prismatic morphology of the gahnite crystals dispersed homogeneously in the glass matrix. Dielectric characterization utilizing network analyzer showed the resonance of the optimized composite in the microwave frequency range. Dielectric permittivity (4.5) and quality factor (4704GHz) of the optimized composite is in accordance with the requirements of the targeted technology.

**Keywords:** composite, mullite, glass, crystallization, dielectric properties.

## **Fabrication and Characterization of $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ Chalcogenide Glass as an Infrared Window**

Majid Tavoosi\*, Abbas Hosseinkhani, Ali Ghasemi

Department of material science, Malek- Ashtar University of Technology (MUT),  
Shahin-Shahr, Isfahan

\*ma.tavoosi@gmail.com

**Abstract:** The preparation and characterization of  $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$  chalcogenide glass as an infrared window was the goal of this study. In this regard, the glass composition with suitable atomic ratio was melted and quenched within quartz capsule under different conditions. The melting process was done in the temperature range of 750 to 950° C for different periods of time and the quenching process was done in different cooling media. The structural and optical characteristics of samples were examined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that the melting temperature and cooling media have significant effects on the properties of final products. The optimum processing temperature in order to achieve the best optical properties was 950°C and the optimum cooling media was a salt bath with temperature of 220°C. The addition of gettering elements (such as Mg) to glass composition had benefit effect on oxide absorption bands from FTIR curves.

**Keywords:** Chalcogenide glasses, Infrared windows, Absorption bands.

## **The Influence of Mechanical Activation on Microwave Combustion Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C Composite Powder**

Oveys Nakisa<sup>1</sup>, Mohammad Bavand-Vandchali<sup>\*1</sup>, Hamed Samadi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Material Engineering, Science and Research Branch,  
Islamic Azad University, Tehran

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,  
Malayer University, Malayer

\*m-bavand@srbiau.ac.ir

**Abstract:** In the present study the effect of mechanical activation on combustion synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C composite materials in a microwave using metal powder Al, graphite and boric acid is studied. The results showed that mechanical activation have an important role to promote exothermic reaction and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C composite synthesis via combustion method. The mechanical activation decrease reaction temperature to lower than 700°C and increase reaction intensity without any effect on combustion reaction mechanism, so that, the sample synthesis was completely carried out in microwave at 12 second and 20 hours pre-mechanical activation. The results also support the possibility of boric acid using as raw material to combustion synthesis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C composites.

**Keywords:** Combustion synthesis, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>4</sub>C composite, microwave, mechanical activation.

## **Determination of Optimized Conditions for Precipitation Synthesis of Calcium Hydroxide Nanoparticles Using Central Composite Design Method (CCD)**

Golsa Mousavi, Rasoul Sarraf-Mamoory\*

Ceramic group, Materials Eng. Dept., Tarbiat Modares University, Tehran

\*rsarrafm@modares.ac.ir

**Abstract:** The objective of this study was to determine the simultaneous effect of different variables on calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) nanoparticles synthesis by precipitation method, using central composite design. The used raw materials included calcium nitrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ), and water/ethanol to dissolve the powders. In order to find optimal conditions and to achieve nanometer-sized particles, experimental design of CCD with different parameters of temperature, weight ratio of reactants, and alcohol percentage were considered at five different levels. Using experimental design of CCD and Design Expert software, a Table for 20 tests was arranged. The software was developed in order to help the user in the design and interpretation of a Multivariable Testing. In this Table, minimum and maximum of the parameters were considered as temperatures 25 and 85 °C, weight ratio 0.5 and 1.5, and alcohol percentage 0% and 100%, respectively. Then calcium hydroxide, with the reaction of raw materials, was synthesized in an environment that contains water and alcohol. Finally, by using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction, AxioVision software and Design Expert software, synthesis of nanoparticles of calcium hydroxide was approved and the influence of various parameters on the synthesis was studied.

**Keywords:** Nanoparticles, Calcium hydroxide, Chemical synthesis, Experimental design of CCD.

**Advisory Board:**

***Dr. A. Aghaiee***

Research Materials and Energy

***Dr. S. Baghshahi***

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

***Dr. S. Javadpoor***

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

***Dr. M. Rezvani***

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

***Dr. A. Simchi***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

***Dr. T. Ebadzadeh***

Research Materials and Energy

***Prof. A. Ataiee***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. P. Alizadeh***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

***Dr. E. Ghasemi***

Institute for Color Science and Technology

***Eng. H. Ghassai***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

***Dr. R. Naghizadeh***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

***Dr. M.A. Hadian***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. A. Youssefi***

Pare Tavous Research Institute

# Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 4, No. 4, 2016

ISSN: 2322-2352

---

**Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)**

**Editor in Charge:**

***Prof. V. K. Marghussian***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

**Editor in Chief:**

***Dr. H. Sarpoolaky***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

**Editorial Board:**

***Prof. M. A. Bahrevar***

Materials and Energy Research Center

***Prof. A. Beitollahi***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

***Prof. F. GolestaniFard***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

***Prof. J. JavadPour***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

***Prof. A. Kianvash***

Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz

***Prof. F. MoztaZadeh***

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

***Dr. B. Eftekhari***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

***Dr. M. A. Faghihi-Sani***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. A. Nemati***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. M. Solati***

Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology

***Dr. E. TaheriNassaj***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

---

**Address: ICerS Office, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran**

**P.O.Box: 16845-111**

**Tel.: +9821-77899399**

**Fax.: +9821-77899399**

**E-mail: [Info@ijcse.ir](mailto:Info@ijcse.ir)**

**[www.ijcse.ir](http://www.ijcse.ir)**

**Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228**