

دورهی ششم شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ ISSN: 2322-2352

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۰ 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

سردبير:

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 جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر فرهاد گلستانیفرد، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر فتحالله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکدهی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران صندوق پستی: تهران، ۱۱۱– ۱۶۸۴۵ تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹ دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹ پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir نشانی سایت اینترنتی: www.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 سیم چی- دانشگاه صنعتی شریف
 - < دکتر تورج عبادزاده- پژوهشگاه مواد و انرژی
 - 🖌 دکتر ابوالقاسم عطایی- دانشگاه تهران
- دکتر پروین علیزاده 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 پر طاووس مشهد

داوران این شماره:

- 🖌 دکتر رحیم نقیزاده دانشگاه علم و صنعت ایران
 - 🖌 دکتر محسن نوری– دانشگاه یزد
 - 🖌 دکتر ابراهیم قاسمی- پژوهشگاه صنایع رنگ
- دکتر زهره هم نبرد- پژوهشگاه علوم و فنون هستهای-سازمان انرژی اتمی ایران
 - 🖌 دکتر سمیه اعلم الهدی دانشگاه علم و صنعت ایران
 - 🖌 دکتر زهرا صادقیان- پژوهشگاه صنعت نفت

- دکتر علی حسنزاده تبریزی دانشگاه آزاد نجف آباد
 دکتر نسیم نایب پاشایی دانشگاه علم و صنعت ایران
 - > دغر سيم ديب پسيني درستان هم و طنعت ايرار
 - < دکتر امیر غفاری- دانشگاه علم و صنعت ایران
- 🖉 دکتر محمد علی بهرهور پژوهشگاه مواد و انرژی ایران
 - 🖌 دکتر امیر مسعود اعرابی- پژوهشگاه صنایع رنگ
 - < دکتر حسین سرپولکی- دانشگاه علم و صنعت ایران

فهرست مقالات

۱	پوششدهی لایهی نازک ترموکرومیک دیاکسید وانادیم با روش سل–ژل روی شیشه
	محسن فلاح وسطی کلا، بیژن افتخاری یکتا، سیدمحمد میر کاظمی
٩	پوشش دو لایه HA/TiO₂ بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V به روش کند و پاش مگنترون RF
	حمید جعفری، مرتضی تمیزیفر، علی نعمتی
۲۷	بررسی ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار لیتیم تولید شده بـه
	روش سل–ژل
	رویا بلدی، خلیلالله قیصری
49	تاثیر متغیرهای فرایند رسوبنشانی الکتروفورتیک بر ریزساختار و میزان شفافیت بدنه آلومینایی
	نانوساختار ساخته شده توسط زينتر پلاسمای جرقهای
	مصطفی میلانی، سید محمد میر کاظمی، سید محمد زهرایی
۶۳	شبیهسازی تغییرشکلهای پیروپلاستیک بدنههای سرامیکی در هنگام فرایند سینتر حالـت مـایع
	بهکمک آنالیز اجزای محدود
	حامد يعقوبي، اسمعيل صلاحي، فاطمه طاعتي اصيل
۸۵	اثر افزودن نانو سیلیس بر خواص ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن
	محمد قنبری، علی محمد هادیان، امیرعباس نوربخش
٩٧	بررسی خواص ریزساختاری فریت Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ تهیه شده به روش سنتز احتراقی در محلول
	با استفاده از سوختهای اوره و گلایسین
	نفیسه عزیزی، جلیل وحدتی خاکی، سحر ملازاده بیدختی، عباس یوسفی



پوششدهی لایهی نازک ترموکرومیک دیاکسید وانادیم با روش سل-ژل روی شیشه

محسن فلاح وسطى كلا، بيژن افتخارى يكتا*، سيدمحمد ميركاظمى

دانشکدهی مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* beftekhari@iust.ac.ir

چکیده:	اطلاعات مقاله:
اکسید وانادیم (VO2) که در دمای C° ۶۸ استحالهای از فـاز مونوکلینیـک بـه تتراگونـال (روتایـل) دارد بـا	دریافت: ۲ اردیبهشت ۱۳۹۶
موفقیت روی شیشههای سودا لایم و با روش سل–ژل اعمال شــد. نتـایج پـراش پرتــو ایکــس (GIXRD)	پذیرش: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶
حاکی از وجود دو فاز VO2 و V6O13 در پوشش بود. با استفاده از آزمـون اسپکتروسـکوپی طیـف نفـوذی	
انعکاسی (DRS)، انرژی باند ممنوعه برای پوشش در حدود ۱/۶۵ eV بدست آمد. آزمـون مقاومـت سـنجی	· 0 */a 1.15
سطحی ۴ نقطهای در دمای اتاق و دمای C ۱۰۰° (بالاتر از دمای استحالهی VO ₂ نـشان داد کـه مقاومـت	
پوشش از حدود ۴۰۰ KΩ در دمای ۲۵°C به Ω ۲۰۰ در دمای C ۱۰۰° کاهش یافتـه اسـت. بررسـیهـای	ا کی سید وانیادیم، استخاله ی
ریزساختاری صورت گرفته با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میـدانی (FESEM) نیـز نـشان	مونو کلینیک به تتراکونال، سل-ژل،
دادند که ذرات VO ₂ به صورت یکنواخت (۲۰۰ mm) روی سطح شیشه توزیع شدهاند. با توجه بـه نتـایج	انرژی باند ممنوعه، مفاومت پوتیش
آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میزان زبـری متوسط سـطح در حـدود ۱۸ nm و مقـدار زبـری	
ماکزیم _م نیز در حدود ۱۲۰ nm تعیین شد.	

۱– مقدمه

موضوع گرم شدن زمین یکی از مسائل مهم حال حاضر دنیا میباشد و کاهش مصرف انرژی در ساختمانها، حمل و نقل و صنعت یکی از راههای غلبه بر این مسئله است. شیشههای ترموکروم به صورت گسترده در میان شیشههای کروموژن استفاده می شود. این شیشهها دو حالت دارند: یک حالت شفاف با میزان عبور نور بالا و یک

حالت کدر با میزان عبور نور کم، که زمانی استفاده می شوند که دمای پنجره به ترتیب پایین تر و بالاتر از دمای استحاله (T_T) باشد. برای ایجاد یک لایهی ترموکرومیک روی شیشه، در بین تمامی مواد ذکر شده، اکسید وانادیم، مخصوصا فاز اکسید وانادیم (IV) (یا همان 2O2) از ۳ دیدگاه بهترین گزینه است. اول اینکه این ترکیب پاسخ سریع تری به دمای محیط می دهد و از یک حالت نیمه هادی شفاف به حالت

فلزى مات (استحالهي نيمههادي به فلز) تغيير مي كند. دوم اینکه در حین استحاله، پرتوهای فرابنفش تقریباً بـه طـور كامل جذب می شوند ولی پرتوهای نور مرئی تقریباً بدون تأثير عبور می کنند؛ و سوم اینکه دمای استحالهی نیمههادی به فلز را میتوان به دمایی کمتر از دمای استحالهی طبیعی آن رساند [۱]، [۲]. از مشکلاتی که در شیشههای حاوی پوشش اکسید وانادیم وجود دارد، پایداری فاز VO2 است. در دیاگرام فازی V-O بین ۱۵ تا ۲۰ فاز مانند VO2 ، V2O5 ، V2O5 و ... مشاهده می شود. این فازها به طور کلی به دو دسته تقسیم میشوند، دسته اول فازهای مگنلی با فرمول کلی V_xO_{2x-1} برای x=۳-۹ و دستهى دوم، فازهاى وادزلى با فرمول كلى $V_{2x}O_{5x-2}$ [7]. این اکسید در دماهای کمتر از دمای استحالهی خود در ۶۸°C نیمههادی بوده و ساختاری مونوکلینیک دارد ولی در دماهای بیشتر از ۶۸°C ساختاری تتراگونال (روتایل) با رفتاری شبیه به فلزات دارد [۴].

هرچند VO_2 نزدیک ترین دمای استحاله را به دمای محیط دارد، اما با این وجود باید این دما را به دمای محیط رساند. افزودنیهای با شعاع یونی بیشتر میتوانند دمای استحاله را کاهش دهند؛ مانند $^{+0}W[\Delta]$ ، $^{+5}Ta^{+5}$, Ta^{+5} [۶]، $^{+7}Tb^{+3}$ [۶]، $^{+2}Tb^{+2}$ [Λ] Mg^{+2} کاهش دهند؛ مانند ^{+1}Tb اما افزودنی های با شعاع یونی کمتر دمای استحاله را افزایش میدهند؛ مانند $^{+1}Sn^{-1}$ [۶]، $^{+7}Tb^{-1}$ و هر چه میزان اختلاف شعاع یونی بین یون افزودنی و هر چه میزان اختلاف شعاع یونی بین یون افزودنی و اثر بیشتری روی دمای استحاله خواهد داشت؛ چه در افزودنی هایی که دمای استحاله را کاهش میدهند و چه در افزودنی هایی که دمای استحاله را افزایش میدهند. در بین

تمامی افزودنی های استفاده شده، تنگستن بیشترین کاهش دما را دارد (W %C/at) ۲۵ ۲۵). روش های متعددی نیز برای سنتز این پوشش به کار رفته است مانند سل-ژل [۱۰]، کندوپاش [۱۱]، رسوب دهی از فاز بخار [۱۲]، لیزر پالسی [۹] و

علاوه بر کاربرد در شیشههای هوشمند، از دیگر کاربردهای پوشش و بدنهی اکسیدهای وانادیم میتوان به قطعات تعویض کنندی فوق سریع، سنسورها، سیستمهای میکرومکانیکی [۱۳]، تابشسنج IR، سیستمهای ذخیرهسازی هولوگرافی، اسکنرهای لیزری، قطعات رادیاتوری کوچک برای فضاپیما، در فعالیتهای رادیاتوری کوچاک برای فضاپیما، در فعالیتهای فتوکاتالیستی [۱۴]، پوششهای کنترل کنندهی نور خورشید [۱۵]، بولومترها، الکترودهای باتریهای یون لیتیمی [۱۶]، سپرهای خورشیدی، ترانزیستورهای اثر میدان و ... اشاره نمود [۱۷].

در این پژوهش سعی شده تا یک پوشش از جنس VO₂ روی شیشههای سودا لایم ایجاد شود. از آنجا که ایجاد پوشش خالص VO₂ بسیار مشکل است و با کوچکترین مشکلی میتواند در حین فرآیند اکسید شود، نیاز است تا مشکلی میتواند در حین فرآیند اکسید شود، نیاز است تا نظر تهیه می مورد شود. پس از تهیه ی پوشش، نظر تهیه نه منظور بررسی نوع پوشش و سایر خواص ترموکرومیک آن نیز انجام شد.

۲- فعالیتهای تجربی

به منظور ایجاد یک پوشش ترموکرومیک از جنس دی اکسید وانادیم، از پودر پنتوکسید وانادیم (%V2O5, 99.5



۹۹/۹۹۹ ٪ و فلـوی گـاز حـدود ۲۰ cc/min)، در دمـای ۵۵۰°C و سـرعت حـرارت دهـی ۵°C/min و بـا زمـان ماندگاری ۲ ساعت قرار گرفتند.

به منظور بررسی واکنش های رخ داده در طی عملیات حرارتی، ابتدا مقداری از سل، در هوا و دمای محیط خشک شده و تحت آزمون گرماسنجی تفاضلی (DTA/TG, Bahr STA 504) در اتمسفر آرگون قرار گرفت. از آنجا که این یودر قبل از عملیات حرارتی آمورف بوده است (VOC₂O₄)، به منظور بررسی پیوندهای موجود در این کمیلکس نیز از آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریهی مادون قرمز (FTIR,) Perkin Elmer, Spectrum one) استفاده شد. به منظور بررسی فازی پوشش اعمال شده نیز از پراش پرتو ایکس (GIXRD, Philips PW 1730) استفاده شد. بررسی های ريزساختاري نيز با استفاده از ميكروسكوپ الكتروني روبشي نشر ميداني (FESEM, TE_SCAN MIRA3) صورت گرفت. بررسی عملکرد پوشش نیز با مقاومت الکتریکی ۴ نقطه در دمای اتاق و دمای ۲۰۰۲ (4-point probe resistivity, PID Control Oven, Scientific equipment & services, Research model) صورت گرفت. بررسیهای سطحی نیز توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM, SPM, FemtoScan) در حالت contact با یروب سیلیکونی و نیروی ۵ nN انجام شد.

۳- نتایج و بحث

پس از اتمام همزدن مغناطیسی تحت رفلاکس، واکنش زیر در ظرف رخ می دهد:

 $V_2O_5+3H_2C_2O_4 \rightarrow 2VOC_2O_4+3H_2O+2CO_2$ (1)

(purity)، اگزالیک اسید (H₂C₂O₄, 99 % purity) و اتانول (purity) (C₂H₅OH, 99.9% purity) استفاده شد. همچنین پوششها روی شیشههای سودا لایم تهیه شده از شرکت Corning اعمال شدند. نوع زیر پایه میتواند اثر مهمی روی خواص پوشش نهایی داشته باشد. برای مثال، با استفاده از شیشههای سودا لایم، موضوع نفوذ یون سدیم به پوشش مطرح می شود که در نتیجه میتواند منجر به تخریب ویژگی ترموکرومیک شود. ولی شیشههای کوارتزی، مشکل نفوذ سدیم را ندارند.

به منظور ایجاد پوشش ابتدا باید سل حاوی یون V^{+4} تهیه شود. بدین منظور g ۱ پودر پنتوکسید وانادیم با g ۲ اگزالیک اسید در یک ظرف مخلوط شده و مقداری اتانول نیز به عنوان حلال به آن اضافه شد. سپس این ظرف نیز به عنوان حلال به آن اضافه شد. سپس این ظرف مناطیسی قرار گرفت. این عمل تا زمانی که یک سل آبی رنگ شفاف، که بیانگر حضور یونهای V^{4+} است، تهیه شود ادامه یافت.

به منظور پوشش دهی سل روی شیشه، ابت دا شی شه ها در ابعاد ۲۲ ۲۲ برش داده شده و سپس با استون، اتانول و آب دیونیزه شده در حمام آلتراسونیک شست و شو و تمیز شدند. اعمال پوشش نیز با استفاده از دستگاه پوشش دهی دورانی ^۱ روی این شیشهها اعمال شد (با سرعت ۲۵۳). پس از پوشش دهی، این شیشهها ابتدا در اتمسفر هوا و به آرامی در دمای ۲۰°۲۷ خشک شدند تا حلال اضافی از سیستم خارج شود. در نهایت شیشههای پوشش داده شده تحت عملیات حرارتی در اتمسفر نیت روژن (با خلوص

¹ Spin coating





آنالیز فازی پوشش اعمال شده توسط آزمون GIXRD صورت گرفت و نتیجهی این آزمون در شکل ۳ نمایش داده شده است. با توجه به این شکل میتوان مشاهده نمود که علاوه بر یک تپهی موجود که مربوط به فاز آمورف زمینه (شیشه) میباشد، دو فاز دیگر نیز به دست آمده است، یک فاز 20V با شماره کارت ۲۳۹۳–۸۱۰-۱۰ و یک فاز ۵_۱۵_{۱6} با شماره کارت ۲۰۹۷–۱۰۰-۱۰ از آنجا که تفکیک این دو فاز به دلیل نزدیکی قلههای آنها که در برخی موارد به

نتیجهی آنالیز DTA/TG از یودر خشک شده در اتمسفر خنثی (آرگون) در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه بـه این نمودار، می توان گفت که پیک گرم اگیر موجود در ۲۰۰°C مربوط است به خروج آب آزاد، پیک گرماگیر در ۱۷۰°C مربوط است به خروج آب ساختاری و همچنین تجزیهی اگزالیک اسید باقیمانده در پودر (واکنش ۲). پیک گرماگیر موجود در ۲۵۰°۲ را نیز با توجه به نمودار کاهش وزن، می توان نسبت داد به شکسته شدن پیوندهای OH. این پیوند را می توان به دلیل ماهیت نانومتری پودر و در نتیجهی آن سطح ویژهی بسیار بالای یودر نسبت داد که در نتيجه باعث شده که پيوندي قوي تر ايجاد شود [۱۸]. اين امر با توجه به تصاویر طیف FTIR تهیه شده در شکل ۲ نیز مشخص است. با توجه به این دو شکل می توان مشاهده نمود که میزان عبور امواج مادون قرمز در دماهای کمتر از ۲۵۰°C به مراتب بیشتر از میزان عبور امواج IR عبوری در دماهای بیشتر °۲۵۰° است. پیکهای مشاهده شده در حوالی C°۲۴۰°C (به صورت یک پیک گرماگیر که در وسط آن یک پیک گرمازا نیز موجود است) نیز به ترتیب نسبت CO، VO₂ به واکنش تجزیه O_2 VOC₂O₄ داده شدهاند به واکنش تجزیه O_2 و CO₂ تجزیه می شود و همچنین به احتمال زیاد به اکسیداسیون پودر به دلیل اکسیژن موجود به صورت ناخالصی (احتمالا به دلیل حضو اکسیژن در گاز آرگون استفاده شده در حین انجام آزمون) نسبت داد. پیک گرمازای ۴۴۰°C نیز به کریستالیزاسیون فاز نهایی نسبت داده شده است.

 $H_2C_2O_4 \rightarrow H_2O + CO_2 + CO \qquad (\Upsilon$

صورت همپوشانی نمایان شده است، سخت میباشد، نمی توان با توجه به این آزمون به طور یقین بیان کرد که کدام فاز وجود دارد و یا اینکه در صورت وجود هر دو فاز، هر کدام چه کسری از کل فاز کریستالی را شامل می شوند. به منظور بررسی بیشتر و بهتر این موضوع آنالیزهای دیگری مورد نیاز است که در ادامه به آن پرداخته خواهد شد. نکتهای که باید بدان دقت کرد این است که به دلیل اینکه پوشش اعمال شده روی این شیشه ضخامت نسبتا بالایی داشته و پوشش دهی در چند مرتبه روی آن صورت گرفته است، نفوذ یون سدیم از زیرپایه به پوشش در حدی نبوده شیشهی زیر پایه به پوشش در حدی نبوده شیشهی زیر پایه به پوشش اصلی و ایجاد محصولاتی از جمله وانادات سدیم (مانند ۱۹۲م، ۱۹۲۰م، داکره و ...) در برخی گزارشها بیان شده است [۱۹].



شيشه

بررسی ریزساختاری پوشش ایجاد شده نیز توسط دستگاه FESEM صورت گرفت و نتایج آن در شکل ۴ نمایش داده شده است. به منظور بررسی کیفیت پوشش اعمالی از تصویر در بزرگنمایی ۵۰۰۰۲ استفاده شده و تصویر نقشهی پراکندگی عنصر وانادیم در آن تهیه شد (شکل ۴–b).



شکل ۴– a) تصویر پوشش در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر، b) تصویر نقشه توزیع پراکندگی وانادیم، c) تصویر در بزرگنمایی EDS از پوشش.

پوششدهی لایهی نازک ترموکرومیک دیاکسید وانادیم با روش سل-ژل روی شیشه

با توجه به شکل ۴–b میتوان مشاهده نمود که وانادیم به صورت مطلوبی در سراسر زیرپایه پخش شده و کیفیت پوششدهی در حد مطلوبی است. در شکل ۴–۵ نیز پوشش به صورت واضحتری در بزرگنمایی ۵۰۰۰۰۸ نمایش داده شده است و میتوان مشاهده کرد که پوشش به صورت شده است. اندازهی این کریستالهایی در هم تنیده رشد کرده است. اندازهی این کریستالیتها در محدودهی مشاهده از محدودهی مشخص شده ۶–D نیز آنالیز EDS گرفته شده از محدودهی مشخص شده در شکل ۴–۵ را نشان میدهد. با توجه به نتایج این آنالیز میتوان بیان کرد که پیکهای سیلیسیم، کلسیم، منیزیم و سدیم مربوط به زیرپایه (شیشه) هستند و پیک وانادیم

مربوط به پوشش اعمال شده؛ هرچند می توان گفت سدیم به دلیل تحرک بالا و اندازهی کوچکی که دارد می تواند به پوشش اصلی نیز نفوذ کرده باشد و همانطور که بیان شد ترکیبات سدیم وانادات را تشکیل دهد [۱۹].

به منظور بررسی کیفیت سطحی از آنایز AFM در حالت تماسی استفاده شد. نتایج این آزمون در شکل ۵ نمایش داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این آزمون، مقدار زبری متوسط ۱۸ نانومتر است این درحالی است که مقدار زبری ماکزیمم ۱۲۰ نانومتر میباشد که به جهت ذرات کلوخه شده است، اما عدد پایین زبری متوسط نشان میدهد میزان ذرات کلوخه شده به نسبت کل سطح کم است.



شکل ۵- تصاویر AFM گرفته شده از سطح پوشش.

به منظور بررسی خاصیت ترموکروم این پوشش و رفتار نیمههادی به فلز در آن از مقاومت سنجی سطحی که به صورت ۴ نقطهای انجام میپذیرد استفاده شد. با استفاده از این آنالیز، مقاومت پوشش در دمای اتاق در حدود Ω ۸ ۷ و در دمای ۲۰۰۵ (که بالاتر از دمای استحالهی پوشش در ۶۸ است)، در حدود Ω ۲۰۰ اندازه گیری شد. این افت قابل توجه در مقاومت الکتریکی مربوط است به استحالهی صورت گرفته در 20۰. همانطور که اشاره شد، 200 در

دمای پایین تر از دمای استحالهی خود (در حدود C°۶۸) حالتی نیمه هادی داشته و مقاومت MΩ ۱ به دست آمده نیز به دلیل این ماهیت نیمه هادی است. اما در دمای C ۲۰۰۰ که بالاتر از دمای استحالهی VO2 است، این اکسید ماهیتی فلزی پیدا کرده و مقاومت الکتریکی آن به شدت کاهش مییابد و به حدود Ω ۲۰۰ میرسد. مکانیزم این استحاله که ناشی از تغییرات در سطح ترازهای انرژی این اکسید در دماهای کمتر و بیشتر از دمای استحاله است،



مراجع

- [1] Y. Zhao, R. Xu, X. Zhang, X. Hu, R. J. Knize, and Y. Lu, "Simulation of smart windows in the ZnO/VO2/ZnS sandwiched structure with improved thermochromic properties," *Energy Build.*, vol. 66, pp. 545–552, 2013.
- [2] L. Kang, Y. Gao, H. Luo, J. Wang, B. Zhu, Z. Zhang, J. Du, M. Kanehira, and Y. Zhang, "Thermochromic properties and low emissivity of ZnO:Al/VO2 double-layered films with a lowered phase transition temperature," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 3189–3194, 2011.
- [3] A. L. Pergament, "Metal-Insulator Transition Temperatures and Excitonic Phases in Vanadium Oxides," *Condens. Matter Phys.*, vol. 2011, no. 1, pp. 1–5, 2011.
- [4] A. B. K. Mohammed Soltani, *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, Chapter 13. 2015.
- [5] Z. Huang, C. Chen, C. Lv, and S. Chen, "Tungsten-doped vanadium dioxide thin films on borosilicate glass for smart window application," *J. Alloys Compd.*, vol. 564, pp. 158–161, 2013.
- [6] S. C. Barron, J. M. Gorham, M. P. Patel, and M. L. Green, "High-Throughput Measurements of Thermochromic Behavior in V1-xNbxO2 Combinatorial Thin Film Libraries," ACS Comb. Sci., vol. 16, pp. 526–534, 2014.
- [7] N. Wang, M. Duchamp, R. E. Duninborkowski, S. Liu, X. Zeng, X. Cao, and Y. Long, "Terbium-Doped VO2 Thin Films: Reduced Phase Transition Temperature and Largely Enhanced Luminous Transmittance," *Langmuir*, vol. 32, no. 3, pp. 759–764, 2015.
- [8] N. Wang, S. Liu, X. T. Zeng, S. Magdassic, and Y. Long, "The Mg/W-codoped vanadium dioxide thin films with enhanced visible transmittance and low phase transition temperature," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 6771–6777, 2015.

در گزارشهای منتشر شده به طور کامل بیان شده است [۲۰].

بررسیهای انجام شده توسط آزمون DRS به همراه رابطهی زیر (رابطهی کوبلکا مانک) نشان دادند که انرژی باند ممنوعه برای پوشش ایجاد شده در حدود ۹۷ ۱/۶۵ بوده که با نتایج سایر محققین همخوانی دارد.

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \qquad (\Upsilon$$

که در این رابطه R میزان بازتاب است. با رسم نمودار (αhv) بر حسب hv و رسم مماس در نقطهی عطف منحنی و مشخص کردن محل برخورد مماس با محور افقی، میتوان انرژی باند ممنوعه را به صورت تقریبی بدست آورد [۲۱].

۴- نتیجهگیری

پوشش 2OV با استفاده از روش سل-ژل و پوششده. دورانی روی شیشههای سودا لایم اعمال شد. نتایج بدست آمده از آنالیز GIXRD نشان از وجود همزمان دو فاز میدهد ولی با توجه به نتایج آزمون DRS و اینکه فاز میدهد ولی با توجه به نتایج آزمون V₆O₁ و اینکه فاز درمای استحالهی آن حدود C¹ (دمای سیته به فلزات دارد (دمای استحالهی آن حدود C¹ (دمای شبیه به فلزات دارد (دمای استحالهی آن عالب در این پوشش فاز VO بوده است. نتایج آزمون مقاومت سنجی، که بیانگر کاهش مقاومت الکتریکی پوشش به میزان حدود ۵۰۰۰ برابری، تایید دیگری بر اعمال موفقیت آمیز پوشش مورد نظر روی شیشه بود. بررسیهای ریزساختاری نیز نشان از کیفیت سطحی مناسب پوشش پوششدهی لایهی نازک ترموکرومیک دیاکسید وانادیم با روش سل-ژل روی شیشه

Chabal, and K. J. Balkus Jr., "Vanadium oxide nanowire-carbon nanotube binderfree flexible electrodes for supercapacitors," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 936–945, 2011.

- [17] M. Soltani, M. Chaker, E. Haddad, and R. Kruzelecky, "Thermochromic vanadium dioxide (VO2) smart coatings for switching applications," in *Applied Physics in the 21st Century*, vol. 2, X. Chen, Ed. Kerala, India: Transworld Research Network, pp. 1–23, 2008.
- [18] N. H. D. A. Camargo, O. J. Bellini, E. Gemelli, and M. Tomiyama, "Synthesis and characterization of nanostructured ceramics powders for biomedical applications," *Rev. Matéria*, vol. 12, no. 4, pp. 574–582, 2007.
- [19] L. Zhao, L. Miao, S. Tanemura, J. Zhou, L. Chen, X. Xiao, and G. Xu, "A low cost preparation of VO2 thin films with improved thermochromic properties from a solution-based process," *Thin Solid Films*, vol. 543, pp. 157–161, 2013.
- [20] J. B.Goodenough, "The two components of the crystallographic transition in VO2," *J. Solid State Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 490–500, 1971.
- [21] S. Hu, S.-Y. Li, R. Ahuja, C. G. Granqvist, K. Hermansson, G. A. Niklasson, and R. H. Scheicher, "Optical properties of Mg-doped VO2: Absorption measurements and hybrid functional calculations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 20, pp. 201902–201905, 2012.

- [9] M. G. Hur, T. Masaki, and D. H. Yoon, "Thermochromic Properties of Sn-W Co-Doped VO2 Nanostructured Thin Film Deposited by Pulsed Laser Deposition," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 12, pp. 8941–8945, 2014.
- [10] O. Monfort, T. Roch, L. Satrapinskyy, M. Gregor, T. Plecenik, N. Plecenik, and G. Plesch, "Reduction of V2O5 thin films deposited by aqueous sol-gel method to VO2(B) and investigation of its photocatalytic activity Olivier," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, pp. 21–27, 2014.
- [11] M. Querré, E. Janod, L. Cario, J. Tranchant, B. Corraze, V. Bouquet, S. Deputier, S. Cordier, M. Guilloux-viry, and M. Besland, "Metal–insulator transitions in (V1-xCrx)2O3 thin films deposited by reactive direct current magnetron co-sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 617B, pp. 56–62, 2015.
- [12] M. E. A. Warwick and R. Binions, "Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin films for energy efficient glazing," *J. Solid State Chem.*, vol. 214, pp. 53–66, 2014.
- [13] R. Minch, K. R. Moonoosawmy, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, "The influence of processing conditions on the morphology and thermochromic properties of vanadium oxide films," *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 277–284, 2014.
- [14] W. Avansi Jr., C. C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, W. Avansi, C. C. Ribeiro, E. R. Leite, and V. R. Mastelaro, "Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 8, pp. 3626–3631, 2009.
- [15] P. Kiri, G. Hyett, and R. Binions, "Solid state thermochromic materials," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 1, no. 2, pp. 86–105, 2010.
- [16] S. D. Perera, B. Patel, N. Nijem, K. Roodenko, O. Seitz, J. P. Ferraris, Y. J.

🛦 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶





پوشش دو لایه HA/TiO₂ بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V به روش کند و پاش مگنترون RF

حمید جعفری^۱، مرتضی تمیزیفر^۲*، علی نعمتی^۳

^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران ۲ دانشکده مهندسی مواد و متالوژی، دانشگاه علم و صنعت ۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

* tamizifar@iust.ac.ir

چکیدہ:

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۹ دی ۱۳۹۵

در تحقيق حاضر، لا يه هايي از HA/TiO و HA/TiO با روش كند و ياش مگنترون AC و DC بر روى زیرلایه Ti-6AI-4V یوشش داده شدند. در این جا با تعیین پارامترهای بهینه یوشش دهی که برای هیدروکسی آپاتیت توان W ۱۷۵ و برای تک لایه تیتانیا نسبت آرگون به اکسیژن (Ar/O₂) ۳۰/۷۰ بود، نمونه دو لا یه HA/TiO₂ پوشش دهی گردید. به منظور بررسی فازهای تشکیل شـده، مورفولـوژی و زبـری سطح به ترتيب از پراش اشعه ايكس (XRD)، ميكروسكوپ الكترونــى روبـشى (SEM) و ميكروسكوپ نیروی اتمی (AFM) بهره گرفته شد. همچنین اثر دما در عملیات حرارتی بر رشد لایه هیدروکسی آیاتیت مورد بررسی قرار گرفت. با غوطهوری نمونهها درون مایع شبیهسازی بـدن (SBF) آزمـایش خـوردگی نیـز انجام شد. نتایج XRD وجود فازهای HA و TiO₂ را در یوشش های مربوطه تائید می کنند. ضمن ایس که مشاهده گردید با انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه چند لا یه، پیکهای مربوط به HA رشد داشته و نیـز مقاومت بـه خـوردگی بهبـود یافتـه اسـت؛ بـه طـوری کـه شـاخص دانـسیته جریـان خـوردگی از مقـدار ۰/۰۴۱μA.cm⁻² برای نمونه تک لایه هیدروکسی آپاتیت، به مقدار ۱۵ ۰/۰۰ /۰۰۷۰ و ۰/۰۰۳ به ترتیب برای نمونه با پوشش چند لا یه عملیات حرارتی نشده و نمونههای چند لا یه عملیات حرارتی شده در °۵۰۰ و ۲۰۰° کاهش یافت. بدین ترتیب نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده در ۲°۸۰۰ بهترین مقاومت به خوردگی را دارا بود. همچنین تصاویر SEM حاکی از تشکیل لایه نـازکی از HA و TiO2 بـا ضـخامتی در حدود ۳۰۰nm دارد. دادههای AFM بیان میدارنـد کـه زبـری سطح زیرلایـه بـدون پوشـش بـا اعمـال پوشش های تک لایه HA و TiO و چند لایه HA/TiO بهبود یافته است. طبق ایـن داده ها نمونـه هـای تک لایه TiO₂ و HA زبری سطح تقریباً یکسان (در حدود ۴ ۶۴ ۸) داشتند. در مورد نمونه چند لایه عملیات حرارتی نشده، عدد Å ۷۳/۵ بهبود خوبی در زبری سطح را نشان میدهد. بـرای نمونـه چنـد لا یـه عملیـات حرارتی شده در ۲۰۰°۸۰ این عدد به شدت افزایش یافته و شاهد رشد شدیدی بوده است که نـشان از اثـر بسیار مثیت انجام عملیات حرارتی بر خواص سطحی پوشش هیدروکسی آپاتیت میباشد.

پذیرش: ۷ شهریور ۱۳۹۶

كليد واژه:

هیدروکسی آپاتیت، لایه نازک، Ti-6Al-4V، کند و پاش مگنترون الکتریکی متغیر (فرکانس RF). ذکر این نکته ضروری است

که کند و پاش مگنترون RF به طور ویژهای در لایهنشانی

لایههای نازک با تارگتهایی از مواد نارسانا مزیت دارد. این

امر به منبع تغذیه RF و یک شـبکه هماهنـگ امیـدانس[†]

میان مولد RF و تارگت برمی گردد. همچنین بایستی متذکر

شد که بدون استفاده از یک مگنترون، ممکن است در

تشکیل لایه نازک از مواد نارسانا مشکلات متعددی ایجاد

گردد مانند واکنش شیمیایی میان ماده تارگت و گاز خنشای

درون محفظه خلاء دستگاه. ترکیبات اکسیدی و نیتریدی

نمونههایی از لایههای نازک توسعه یافته با کند و یاش

واکنشی هستند به طوری که ترکبیات لایه نازک آن ها با

تنظیم فشار نسبی گازهای خنثی و واکنشی داخل محفظه

در لایهنشانی بیوسرامیکها روشهای متعددی وجود دارد،

مانند پلاسما اسپري، اسپري الکترواستاتيک، ليـزر پالـسي²،

اکسیداسیون میکروقوسی^۲، لایه نشانی سل – ژل و نیز کند

و پاش مگنترون [۷–۵ و۴]. از آنجایی که پوشش دهی یک

کاشتنی فلزی با سرامیکها، کاهش آزادسازی یـون از آلیـاژ

فلزی به بدن و به نوعی مقاومت به خوردگی بالاتر را به

همراه دارد که خود یک مزیت است، استفاده از کند و پاش

مگنترون در پوششدهی کلسیم فسفاتها، یک روش

ایده آل برای ایجاد لایه سرامیکی زیست سازگار بر روی

کاشتنیهای فلزی میباشد. در این جا با انتخاب پارامترهای

خلاء، قابل كنترل مي باشد [١].



۱– مقدمه

در حال حاضر، کند و پاش مگنترون مؤثرترین فرآیند برای لايهنشاني طيف وسيعي از مواد لايه نازك مي باشد. نيروي محرکه اصلی در توسعه این روش تقاضای روز افزون بـرای لایههای نازک کاربردی و با کیفیت بالا در صنایع گوناگون می باشد. در بسیاری از موارد، لایه های ایجاد شده با روش کند و پاش مگنترون نسبت به لایههایی که با سایر فرآیندهای PVD ایجاد شدهاند، برتریهایی داشته است. در سیستم کند و پاش مگنترون، یک میدان مغناطیسی قوی در نزدیکی سطح تارگت ایجاد می شود که باعث انتقال الکترونها بـه سـمت شـارهای مغناطیـسی مـارییچ گونـه' می شود. این شرایط ایجاد پلاسما در نزدیکی سطح تارگت را در یې دارد بدون این که به لایه تشکیل شده بر روی سطح زیرلایه آسیب رسانده و تغییری در شرایط استکیومتری و يكنواختي ضخامت لايه نازك نشانده شده ايجاد كند. مضافاً ایـن کـه در یـک سیـستم کنـد و یـاش مگنتـرون RF، الکترون های تولید شدہ مسافتی را طی مے کنند؛ بنابراین احتمال يونيزاسيون بيشتر اتمهاي گاز خنثي (معمولاً ⁺Ar) و تولید یک پلاسمای با تراکم بالای پایدار افزایش می یابد. به طور خلاصه، اتمهای آرگون یونیزه شده سطح تارگت را بمباران کرده و آزادسازی مولکولها / اتمها و تشکیل لایه نازک بر روی زیرلایه را موجب می گردند [۳–۱]. کند و پاش مگنترون RF مزایای مضاعفی را نیز به همراه دارد از قبیل استفاده از تارگتهای نارسانا، اثرات باردهی^۲ و کاهش تـشکیل قـوس^۳ بـه دلیـل بهـرهگیـری از میـدان

¹ Spiral

لایهنشانی مناسب امکان ایجاد یک پوشش کلسیم فسفات (CaP) مطلوب و حتی پوشش های کامپوزیت وجود دارد.

⁴ Impedance matching network

⁶ Pulsed laser

۱۳۹۶ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶

² Charge-up effects

³ Arching

⁵ Reactive sputtering

⁷ Micro-arch oxidation



بنابراین، کاشتنیهایی (عمدتاً آلیاژ تیتانیم) با پوششهای سرامیکی بسیار خوبی برای کابردهای دائمی دندانی و اورتوپدی در دسترس خواهد بود [۴].

در همین راستا، در برخی از مطالعات، با یوشش هیدروکسی آپاتیت بر روی زیر لایه تیتانیمی به روش کند و پاش RF^۱ در فشارهای مختلف آرگون نـشان داده شـده اسـت کـه در فشارهای بالا، اثر متناقضی بروز می کند. از یک طرف، افزایش میزان گاز یونیزه آرگون و در پی آن ایجاد پوششیدهی بهتر و بیشتر صورت می گیرد. از طرف دیگر، این افزایش فشار منجر به تجزیه HA به فازهای دیگری مانند β-TCP و TTCP و CaO می گردد. در این میان، CaO به دلیل واکنش در بدن موجود زنده و ایجاد مشکلاتی نظیر التهاب، سوزش و مسمومیت (عدم زیستسازگاری) در بدن، فازی نامطلوب در پوشش های فسفات کلسیم می باشد. به منظور شناسایی فازهای متعدد تشکیل شده در یوشش به روش کند و پاش، از پراش اشعه ایکس (XRD) بهره گرفته می شود. اما از آنجایی که شناسایی فاز و به ویژه فاز نامطلوب CaO در اسکن نرمال به دلیل نازک بودن یوشش دشوار است، از XRD در زوایای یایین " استفاده می گردد [۸].

همچنین مشاهده شده است که پوشش های HA خواص مکانیکی ضعیف داشته و ترد و شکننده می باشند [۲۴–۹] و در ضخامتهای کمتر از µm ۱ سرعت انحالال آن ها در بافت موجود زنده بالاتر است که این مطلوب نیست [۹]. در همین راستا، Ding و همکارانش ایده بهره گیری از

¹ Radio Frequency

³ Low-Angle X-Ray Diffraction

كاميوزيت HA/Ti را مورد مطالعه قرار دادند. ايشان مشاهده کردند که با افزودن ۱۰ درصد حجمی از یودر Ti در تارگت، بهينهترين خواص مكانيكي از قبيل صافي سطح، چسبندگي یوشش به زیرلایه و عدم وجود ترک بدست آمد [۱۰]. در جهت ارتقاء و بهبود خواص مكانيكي يوشش هاي هیدروکسی آپاتیت بر روی آلیاژهای تیتانیم، محققان به سمت استفاده از یوشش های چند لایه رفتنـد کـه در آن هـا لايه بيروني HA توسط يک لايه مياني به زيرلايه تيتانيمي متصل می گردد. در تحقیقی که توسط Nelea و همکارانش انجام گرفت، یوششی از هیدروکسی آیاتیت بر روی زیرلایه Ti-5Al-2.5F به روش کند و پاش RF ایجاد گردید. در این جا اثر وجود و عدم وجود لایه میانی[†] TiN بر خواص مكانيكي اين پوشش مورد مطالعه بوده است. ايـشان دریافتند که وجود لایه میانی TiN موجب بهبود و ارتقاء خواص مکانیکی پوشش به ویژه سختی، سفتی و نیز رسیدن به یوششی با تراکم بالاتر شده است [۱۵].

در همین زمینه Lin و همکارش پوشش دو لایهای از HA و TiO₂ را با روش تراسب الکترولیت⁶ بر روی زیرلایه تیتانیمی ایجاد کردند. آنها مشاهده کردند که وجود لایه میانی TiO₂ موجب پایدار شدن پوشش هیدروکسی آپاتیت و جلوگیری از استحاله فاز در دماهای بالا می گردد و نیز زیستفعالی بیشتری را نسبت به زیرلایه تیتانیمی موجب می گردد. همچنین مشاهده گردید وجود لایه میانی TiO₂ موجب افزایش چشمگیر استحکام چسبندگی پوشش HA از موجب افزایش چشمگیر استحکام چسبندگی پوشش HA از در مطالعه دیگری، مقایسهای میان انواع یوشش تک لایه

⁴ Buffer layer

² Poisoning of Cells

⁵ Electrolytic deposition



HA, دو لایه HA, TiO₂ و پوشش HA, دو لایه HA, TiO₂ و HA که با روش رسوبدهای از HA/TiO₂ ، TiO₂ و HA که با روش رسوبدهای الکتروفورتیک^۱ پوشش دهای شدند، انجام گرفت. نتایج ایان مطالعه نشان داد که پوشش functional graded متا شکل مطالعه نشان داد که پوشش HA از استحکام چسبندگی بیشتری از TiO₂ ، TiO₂ ، TiO₂ و HA از استحکام چسبندگی بیشتری نسبت به دو پوشش دیگر برخوردار بوده است (MPa به ترتیب در مقاسه با MPa و ۲۴ MPa (۱) [۱۷].

در تحقیق حاضر، نمونههای مختلفی با زیرلایه -Ti-6Al 4V و پوششهای اکسید تیتانیم و هیدروکسی آپاتیت با روش کند و پاش مگنترون و در اتمسفری با نسبتهای مختلفی از آرگون و اکسیژن تهیه گردیدند تا بدین طریق اثر انواع پوششها و به ویژه وجود لایه میانی در خواص پوشش هیدروکسی آپاتیت بر آلیاژ مذکور مورد بررسی قرار گیرد.

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- مواد اولیه و سنتز نمونهها

در این تحقیق، هدف ایجاد لایههای ناز کی از هیدرو کسی آپاتیت و تیتانیا بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V با روش کند و پاش مگنترون RF و DC میباشد. بدین منظور و با استفاده از روش Wire-Cut زیرلایههایی به شکل قرصیهایی با تطر مسلام و ضخامت ۶mm از استوانهای از آلیاژ Ti-Ti- قطر مسلام و ضخامت ۶mm از استوانهای از آلیاژ F136, Friadent GmbH, Mannheim,) 6Al-4V برش داده شد. پس از آمادهسازی سطح با پولیش (با کاغذ سمباده SiC در گریدهای^۲ ۲۴۰، ۲۰۰، پولیش (با کاغذ سمباده SiC در گریدهای ۲۰۳، زیرلایهها

¹ Electrophoretic Deposition Technique (EPD) ² Grade

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶

درون خشک کن قرار داده شد تا اتانول باقی مانده بر سطح آنها حذف گردد.

جهت ساخت تارگتی از HA، از پودر هیدروکسی آپاتیت ساخت شرکت آمریکایی Berkeley Advanced اندازه BABI-HAP-SP (کدBABI-HAP) با متوسط اندازه ذرات μm ۵ و سطح ویژه ۳²/g ۱۰ استفاده گردید. پس از پرس پودر HA در فشار ۲۰ bar، قرص خام HA درون کوره الکتریکی قرار داده شد تا در دمای C°۵۰۰ زینترینگ آن انجام گردد.

در ادامه زیرلایههای تیتانیمی و تارگت HA درون محفظه دستگاه کند و پاش مگنترون RF (ساخت شرکت یار نیکان صالح، ایران) قرار داده شدند. سپس با ایجاد خلاء Torr ^{۷-} ۱۰ و تزریق گاز آرگون با فشاری برابر با Torr ^{۷-} ۱۰× ۰/۰۵ شرایط برای آغاز فرآیند کند و پاش فراهم گردید.

در این جا چند نمونه پوشش داده شده مد نظر بوده است. سه نمونه پوشش HA تنها^۳ بر روی زیرلایه تیتانیمی در سه توان مختلف HA تنها^۳ بر روی زیرلایه تیتانیمی در سه H1 و H3). همچنین برای تعیین شرایط بهینه برای ایجاد پوشش 2H2 به عنوان لایه میانی برای نمونه نهایی چند لایه⁴، یک تارگت از تیتانیم خالص (ساخت شرکت یار نیکان صالح، ایران) درون دستگاه کند و پاش مگنترون قرار داده شد و با اعمال جریان مستقیم (OC) A ۸/۱۰ فرآیند ایجاد پوشش تیتانیا بر روی زیرلایه تیتانیمی انجام گردید. بر خلاف فرآیند RF، در این جا با اعمال جریان OC و اعمال اتمسفری از مخلوط دو گاز آرگون و اکسیژن فرآیند

³ Monolithic

⁴ Multilayer

12



کند و پاش رخ میدهد. بدین صورت که در اثر گازهای یونیزه، اتمهای Ti از سطح تارگت جدا شده و در حین نشستن بر سطح زیرلایه با اکسیژن موجود در اتمسفر واکنش داده و اکسید می شوند. بدین ترتیب لایه اکسید تیتانیم بر روی زیرلایه ایجاد می گردد.

در این جا سه نمونه پوشش تیتانیای تنها بر روی زیرلایه تیتانیمی در سه نسبت مختلف ۲۰/۳۰، ۵۰/۵۰، ۳۰/۷۰ از دو گاز به ترتیب آرگون و اکسیژن ایجاد گردید (کـد نمونـهها 11، 12 و 13).

برای پوشش دهی نمونه چند لایه که در آن HA لایه نازک بیرونی و TiO₂ به عنوان لایه میانی اتصال دهنده هیدروکسی آپاتیت به زیرلایه Vd-Hio6AI میباشد، پارامترهای بهینه پوشش دهی بدست آمده برای هر دو ماده اعمال گردیدند (کد نمونهها ML0). در ادامه برای بررسی اثر عملیات حرارتی مجدد بر روی پوشش های ایجاد شده، نمونههای چند لایه داخل کوره الکتریکی به مدت ۱ ساعت به ترتیب در دماهای C۰۰۰۵ و C۰۰۰ قرار گرفتند (کد نمونهها به ترتیب ML500 و ML800). در انتها تمامی نمونهها با روش های متعدد ذیل مورد آنالیز قرار گرفتند.

۲-۲- تعیین خواص

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده از دستگاه اشعه ایکس (XRD) مدل X'Pert³ MRD ساخت شرکت Panalytical استفاده گردید. این دستگاه دارای قابلیت اسکن نرمال و نیز grazing (به TF-XRD هم خوانده می شود) ^۲ می باشد.

برای بررسی های مورفولوژیکی سطوح پوششها و نیز

¹ Thin Film XRD

اندازه گیری ضخامت آن ها از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM)^۲ مدل MIRA 3-XMU ساخت شرکت TESCAN (جمهوری چک) مجهز به EDS استفاده شد. همچنین برای بررسی سطوح نمونههایی که جهت شبیه سازی شرایط بدن انسان درون مایع SBF قرار داده شده بودند، از SEM مدل VEGAIII ساخت شرکت TESCAN بهره گرفته شد.

برای بررسی های توپوگرافی و زبری^۳ سطوح پوشش ها از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)[†] مدل AutoProbe Park Scientific Instruments ساخت شرکت CP (آمریکا) استفاده گردید.

۲-۳- آزمون خوردگی

در این جا نمونههای مورد نظر درون یک بشر حاوی محلول شبیهسازی بدن انسان (SBF)^۵ (با مشخصات جدول ۱) کـه توسط نگارنده در آزمایشگاه ساخته شد، قرار داده شـدند. با قرار دادن یک الکترود مرجع کالومـل (SCE) بـرای تعیین ولتاژ نسبت به آن، یک کانترالکترود⁵ در محلول (پلاتین) و ولتاژ نسبت به آن، یک کانترالکترود⁵ در محلول (پلاتین) و الکترود کـاری (V4-A15 یـا همـان زیرلایـه) و وصـل EG&G یامدل (W2-A15 یا همان زیرلایـه) و وصـل نمودن همه آنها به دستگاه پتانـسیواستات مـدل B&G 273A و اعمال نرخ ولتـاژ s/M ۱ در بـازه پتانـسیل MV -۱۰۰ تا MV شرح الداره این مـدار بـاز (OCP)^۱ این آزمایش انجام گرفت. در این مرحله دادههایی به صورت نمودار ولتاژ (Ecor) بر جریان (I_{cor}) بدست مـیآیـد. سـپس

² Field emission scanning electron microscope

³ Roughness

⁴ Atomic Force Microscope

⁵ Simulated Body Fluid

⁶ Counter-electrode

⁷ Open circuit potential



این دادهها با محاسباتی به صورت نمودار ولتـاژ بـر حـسب دانسیته جریان (A.cm⁻²) رسم و گزارش میگردند.

جدول ۱ – مشخصات محلول SBF مورد استفاده و مقایسه

آن با پلاسمای خون انسان.

	غلظت يون (mmol/dm ³)			
يون	پلاسما خون انسان	مایع شبیهسازی بدن (SBF)		
Na ⁺	147/.	147/•		
\mathbf{K}^+	۵/۰	Δ/ \cdot		
Mg^{2+}	۱/۵	١/۵		
Ca ²⁺	۲/۵	r/Δ		
Cl ⁻¹	۱ • ۳/ •	١۴٧/٨		
HCO3 ⁻¹	۲۷/۰	۴/۲		
$\mathrm{HPO_4}^{-2}$	١/•	١/•		
SO_4^{-2}	• /۵	• /۵		

۳- نتایج و بحث

۲-۱- آنالیز فازی (XRD)

شکل (۱) طیف پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به زیرلایه آلیاژ Ti-6Al-4V را نشان میدهد. با توجه به عدم وجود یک الگوی مرجع مشخص برای آلیاژ Ti-6Al-4V در نسخه پایگاه داده مورد استفاده در این تحقیق، از الگوی ارائه شده در مرجع [۱۸] بهره گرفته شد. در شکل (۲) طیف XRD پودر هیدروکسی آپاتیت مورد استفاده در ساخت تارگت HA نشان داده شده است که با مقایسه آن با الگوی مرجع IA20000 OD-009 JCPDS مشخص می شود که پودر مورد استفاده دقیقاً هیدروکسی آپاتیت بوده و خلوص بسیار بالایی داشته است.





شكل ۱- طيف XRD زيرلايه Ti-6Al-4V.







شکل (۳) الگوی XRD نرمال تمامی نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که در شکل دیده می شود، الگوی همه نمونه ها یکسان است و اثری از فازهایی مانند HA و TiO₂ نیست که می تواند به دلیل ضخامت بسیار کم لایه های نازک پوشش داده شده باشد. از این رو و برای بررسی فازهای محتمل و مورد نظر از پراش اشعه ایکس در زوایای پایین بهره گرفته شد.



طیف پراش اشعه ایکس در زاویه پایین برای نمونه های با پوشش تک لایه تیتانیا (T1، T2 و T3) به همراه الگوی مربوط به زیرلایه تیتانیمی و الگوی مرجع -OD JCPDS مربوط به زیرلایه تیتانیمی و الگوی مرجع -00 dec که مشاهده می شود، در زوایای کمتر از ۳۳ درجه از الگوی تمامی نمونه ها پیک واضحی دیده نمی شود. این امر می تواند به این دلیل باشد که یا فاز آمورف در پوشش وجود دارد و

یا این که ناشی از انجام آزمون اشعه ایکس grazing میباشد. در الگوی پراش نمونه T1 که بیش ترین میزان آرگون در گاز مخلوط تزریقی به محفظه دستگاه کند و پاش را دارد، هیچگونه پیک واضحی دیده نمی شود. مشاهده میشود که با کاهش میزان گاز آرگون، پیکهای مربوط به زیرلایه Ti-6A1-4V و روتایل به طور واضح تری قابل مشاهده هستند. بنابراین، با این استناد و با توجه به پیکهای بلندتر نمونه T3، این نمونه به عنوان نمونه بهینه در تعیین شرایط پوشش دهی تیتانیا به روش کند و پاش بر روی زیرلایه تیتانیمی معرفی می گردد.



مرجع روتايل.

الگوی XRD مربوط به نمونههای دارای پوشش HA یعنی ML0 ،H2 ،H1 و ML500 در شکل (۵) آمده است. در شکل مذکور الگویی برای نمونه H3 وجود ندارد. دلیل این



امر از بین رفتن تارگت هیدروکسی آپاتیت در توان ۲۰۰ در طی فرآیند کند و پاش میباشد. همچنین مشاهده میشود که برای نمونههایی که فقط پوشش دهی در مورد آنها انجام پذیرفته است، فاز هیدروکسی آپاتیت (HA) به طور واضحی دیده نمی شود. دلیل این امر می تواند وجود فاز آمورف یا فازی با بلورینگی^۱ پایین (اندازه بلورکهای نانو) باشد. اما برای نمونه ML500 که در دمای C۰۰۰ به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است، پیکهای مربوط به فاز هیدروکسی آپاتیت به خوبی به وجود آمده، رشد کرده و قابل مشاهده است.



الگوهای XRD مربوط به نمونههای چند لایه ML0، ML500 و ML800 در شکل (۶) نشان داده شده است. در این جا با افزایش دمای عملیات حرارتی پیکهای مربوط به هیدروکسی آپاتیت رشد کردهاند که نشان از افزایش بلورینگی و رشد بلورکها و دانههای HA دارد.

پوشش دو لایه HA/TiO2 بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V ...



شکل ۶- الگوی XRD نمونههای دارای پوشش چند لایه ML500 ، ML0 و ML800 به همراه الگوی زیرلایه، الگوی مرجع تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت.

۲-۲- بررسی مورفولوژی

شکل (۲) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه بهینه T3 و آنالیز EDS را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، نتایج آنالیز EDS تایید کننده نتایج XRD در تشکیل و وجود لایه تیتانیا بر روی زیرلایه تیتانیمی می باشد. همچنین از تصاویر SEM می توان ادعا کرد که لایه تیتانیا به صورت نسبتاً یکنواخت و نسبتاً متراکم بر روی زیرلایه تشکیل شده است.

¹ Crystallinity

🖋 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%
0	Ka	106.0	43.968 7	0.1389	0.0789	42.99	69.01
Al	Ka	47.6	11.763 1	0.0219	0.0124	1.86	1.77
Р	Ka	87.9	11.763 1	0.0480	0.0273	3.24	2.69
Ca	Ka	145.3	1.0039	0.1346	0.0764	7.61	4.88
Ti	Ka	496.1	1.0039	0.5820	0.3304	37.80	20.27
V	Ka	16.3	1.0039	0.0220	0.0125	1.45	0.73
Au	La	1.0	0.3321	0.0526	0.0299	5.06	0.66
				1.0000	0.5677	100.00	100.00

h

شکل ۸– تصاویر FE-SEM از سطح نمونه دارای پوشش بهینه هیدروکسی آپاتیت (کد H2) در بزرگنماییهای مختلف و به همراه آنالیز EDS.

تصاویر SEM مذکور از تـشکیل لایـه هیدروکـسی آپاتیـت حکایت دارند. ولی این لایه از تراکم عالی برخوردار نبـوده و



شکل ۷– تصاویر FE-SEM از سطح نمونه پوشش داده شده با تیتانیا (کد T3) در بزرگنماییهای مختلف و به همراه آنالیز EDS.

تصاویر FE-SEM از نمونههای هیدروکسی آپاتیت بـه همـراه آنالیز EDS مربوط به آنها در شکل (۸) نشان داده شده است.



در برخی قسمت ها فواصلی میان دانه های هیدرو کسی آپاتیت دیده می شود که این امر می تواند ناشی از رفتار ذاتی HA باشد که در هنگام پوشش دهی به صورت جزیرهای (کلونی) بر روی زیر لایه می نشیند. دلیل محتمل دیگری که می توان در نظر گرفت، تنش به وجود آمده در پوشش دهی HA طی فرآیند کند و پاش RF می باشد.

در شکل (۹) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه چند لایه ML0 در دو بزرگنمایی متفاوت و نیز تصویر SEM مربوط به سطح نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده ML500 آورده شده است. همان طور که ملاحظه می گردد با انجام عملیات حرارتی، دانه ها رشد کرده و بلورینگی پوشش هیدروکسی آپاتیت افزایش یافته است.

تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه های تک لایه HA و TiO₂ در شکل (۱۰) نمایش داده شده است. این تصاویر مربوط به نمونه های دارای زیرلایه شیشه ای است که همزمان در کنار نمونه های با زیرلایه تیتانیمی پوشش دهی شدهاند. مطابق این تصاویر، پوشش HA از ضخامت متوسطی در حدود nm ۲۰۰ برخوردار است. این تصاویر نشان می دهند که پوشش تیتانیا دارای پستی و بلندی بسیاری می باشد که این خود می تواند در افزایش استحکام مکانیکی (چسبندگی) پوشش AH بر روی زیرلایه -Ti بسیاری می باشد که این خود می تواند در افزایش استحکام مکانیکی (چسبندگی) پوشش AH بر روی زیرلایه -Ti بسیاری می باشد که این خود می تواند در افزایش استحکام مکانیکی (چسبندگی) پوشش AH بر روی زیرلایه -Ti بسیاری می باشد که این خود می تواند در افزایش استحکام مکانیکی (پسبندگی) پوشش AH بر روی زیرلایه -Ti بسیاری می باشد که این خود می تواند در افزایش استحکام مکانیکی (پسبندگی) پوشش مط ما در در این در مان در استحکام بخشیدن به این اتصال حائز اهمیت میانی در استحکام بخشیدن به این اتصال حائز اهمیت میاند.



ML0 (a) = (a) و (b) تصاویر FE-SEM از سطح نمونه (b) در بزرگنماییهای مختلف و (c) تصویر SEM از سطح نمونه. ML500





شکل ۱۰ – تصاویر FE-SEM از سطح مقطع پوششهای HA و TiO₂ بر زیرلایه شیشهای.

شکل (۱۱) تصویر SEM از سطح مقطع پوشش چند لایه HA/TiO₂ بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V (نمونه ML0) را به همراه آنالیز EDS آن و شکل (۱۲) نیز تصویر SEM از سطح مقطع نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده در مطح مقطع نمونه چند لایه عملیات حرارتی شده در مطح مقطع نمونه در این جا ملاحظه می گردد که برای نمونه ML0 ضخامت پوشش تیتانیا در حدود MA۶nm می برای نمونه و ضخامت لایه HA/TiO

HA در حدود ۳۹۳nm و برای ۴۴۱nm در حدود ۳۹۳nm و برای نمونه ML800 ضخامت تیتانیا در حدود ۲۷۲nm و ضخامت لایه HA در حدود ۴۵۶nm می باشد. این افزایش ضخامت هر چند در مقیاس نانو، می تواند ناشی از حرارتدهی بوده باشد.

روند تغییر میزان عناصر در آنالیز EDS به خوبی نشان دهنده این است که پوششهای هیدروکسی آپاتیت و تیتانیا بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V تشکیل شدهاند.



شكل ۱۱- تصوير FE-SEM از سطح مقطع نمونه چند لايه (ML0) به همراه آناليز EDS آن.



مکل ۱۲ – تصویر FE-SEM از سطح مقطع نمونه چند لایه (a) ML500 و (b) ML500.

پوششهای تک لایه HA/TiO₂ و HA/TiO₂ بر زیرلایه تیتانیمی (نمونه ML0)، زبری سطح افزایش داشته است. نتایج عددی گزارش شده در این آزمون در جدول (۲) قابل مشاهده است. در این جا مشاهده گردید که نمونههای H2 و T3 وضعیت مشابه (در حدود ۶۴Å) ولی بسیار بهتری نسبت به زیرلایه بدون پوشش (۳۸/۷Å) داشتهاند؛ به نحوی که زبری سطح زیرلایه گر۸/۷Å

در ادامه جهت بررسی توپوگرافی سطح نمونهها، از AFM استفاده شد. تصاویر AFM مربوط به زیرلایه تنها، نمونههای با پوشش تک لایه از تیتانیا (T3) و هیدروکسی آپاتیت (H2) در شکل (۱۳) نمایش داده شده است. همان طور که در این تصاویر دیده می شود، زیرلایه است. همان طور که در این تصاویر دیده می شود، زیرلایه دیگر برخوردار است. این در حالی است که با اعمال دیگر برخوردار است. این در حالی است که با اعمال

میباشد؛ این در حالی است که برای نمونه چند لایه ML0، زبری سطح افزایش معناداری داشته و به مقدار ۸۳/۵Å رسیده است. این افزایش حاکی از کاهش تخلخل در سطح پوشش دو لایه ۲۵۵ HA/TiO میباشد. در مورد نمونه ML800 زبری سطح برابر با ۲۰۹Å بود که افزایش شدید (نزدیک به ۳ برابر) و قابل توجهی میباشد. این افزایش به صورت سطحی منسجم تر و یکنواخت تر در شکل (۱۳) به خوبی قابل مشاهده است. این بدان معنا است که انجام عملیات حرارتی در دمای بالا به شدت خواص سطحی پوشش هیدروکسی آپاتیت را بهبود میبخشد. روند تغییرات فوق الذکر به صورت نموداری در شکل (۱۴) نشان داده شده است.

جدول ۲– دادههای زبری سطح RMS و متوسط مربوط به زیرلایه و نمونههای T3، H2 و ML0 و ML800.

Average Rough (Å)	RMS Rough (Å)	نمونه
۳۱/۰	۳۸/۷	زیرلایه Ti-6Al-4V
۵۱/۴	۶۴/۸	Т3
48/8	۶۳/۹	H2
$\Delta \mathcal{P} / \Lambda$	۲۳/۵	ML0
18.	۲۰۹	ML800



Ti-6Al-4V Substrate









ML800

شکل ۱۳ – تصاویر AFM از توپوگرافی سطح زیرلایه و نمونههای ۲3، H2 و ML0 و ML800.



شکل ۱۴ – روند تغییرات زبری سطح زیرلایه و نمونههای ML0 ،H2 ،T3 و ML800.



مییابد. در میان دو پوشش تک لایه تیتانیا (T3) و هیدروکسی آپاتیت (H2)، هیدروکسی آپاتیت رفتار خوردگی بهتری را از خود نشان داده است به طوری که نقطه تلاقی فوق الذکر برای نمونه H2 پایین تر از نمونه T3 بوده است که اثر مثبت اعمال پوشش هیدروکسی آپاتیت در اصلاح رفتار خوردگی آلیاژ V4-A1-61 را نشان میدهد. همچنین مشاهده می گردد که با اعمال پوشش چند لایه HA/TiO بر روی آلیاژ تیتانیم، به شدت مقاومت به خوردگی بهبود یافته است.



نتایج حاصل از آزمایش خوردگی زیرلایه Ti-6Al-4V و نمونههای T3، HL0 در شکل (۱۵) نشان داده شده است. در این آزمایش نقطه تلاقی شیب دو منحنی (I_{corr}) معیار سنجش مقاومت به خوردگی است؛ به طوری که هر چه این نقطه به سمت دانسیته جریان (محور افقی نمودار) چه این تری باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر و بهتر خواهد پایین تری باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر و بهتر خواهد بود. همان طور که مشاهده میشود با اعمال پوشش بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V مقاومت به خوردگی بهبود



شکل ۱۵- منحنی رفتار خوردگی زیرلایه Ti-6Al-4V و نمونههای T3، H2 و ML0.

شکل (۱۶) نمودار رفتار خوردگی نمونههای با پوشش چند لایه HA/TiO₂ پس از انجام عملیات حرارتی (نمونههای ML500 و ML800) را در مقایسه با رفتار خوردگی نمونه چند لایه بدون عملیات حرارتی (ML0) نشان میدهد. در شکل مذکور به خوبی میتوان مشاهده کرد که انجام عملیات حرارتی بر روی پوشش موجب بهبود مقاومت به خوردگی می شود. همچنین میتوان دید که نمونه ML800 دارای مقاومت به خوردگی بسیار بهتری نسبت به نمونه

ML500 میباشد. این بدین معنی است که با اعمال دماهای بالاتر در عملیات حرارتی نمونه های چند لایه، مقاومت به خوردگی بهبود قابل توجهی مییابد. در جدول (۳) اعداد مربوط به پتانسیل (E_{cor}) و دانسیته جریان خوردگی (I_{cor}) استخراج شده از منحنیهای شکلهای (۱۵) و (۱۶) ارائه گردیده است. همان طور که در بالا نیز بدان اشاره گردید، هر چه مقدار I_{cor} کمتر باشد، مقاومت به خوردگی بیشتر خواهد بود.





شکل ۱۶- منحنی رفتار خوردگی نمونههای ML500، ML500 و ML800.

نمونه	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} (mv.vs SCE)
Ti-6Al-4V	•/497	۴۷
Т3	•/٢•٢	-۴۸/۵
H2	•/•۴١	-41
ML0	۰/۰۱۵	-٩٨/۵
ML500	• / • • ¥	-1 ٣ ٧/Δ
ML800	•/••٣	- 1 Å 1

جدول ۳– مقادیر پتانسیل و دانسیته جریان خوردگی.

۴– نتیجهگیری

در این تحقیق پوششهای تک لایه و چند لایه از تیتانیا و هیدروکسی آپاتیت بر روی زیرلایه Ti-6Al-4V با روش کند و پاش مگنترون DC و AC (RF) ایجاد گردیده و پارامترهای بهینه آنها بدست آمد که برای نمونه تک لایه تیتانیا نسبت اتمسفر ۲۰/۷۰ Ar/O2 و برای نمونه تک لایه

هیدروکسی آپاتیت توان W ۱۷۵ بود. نتایج XRD وجود فاز هیدروکسی آپاتیت در نمونههای تک لایه هیدروکسی آپاتیت با توان پوششدهی W ۱۷۵ و چند لایه عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در دماهای به ترتیب م۰۰۰۵ و ۵۰۰۰۸ و فاز تیتانیا در نمونه تک لایه تیتانیا و تمامی نمونههای چند لایه را نشان داد. همچنین رشد هیدروکسی آپاتیت با اعمال و افزایش دمای عملیات حرارتی



Engineering, Romania, 2011.

- [5] Lo, W. J., Grant, D. M., Ball, M. D., Welsh, B. S., Howdle, S. M., Antonov, E. N., ... & Popov, V. K., "Physical, chemical, and biological characterization of pulsed laser deposited and plasma sputtered hydroxyapatite thin films on titanium alloy". Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 50, No. 4, pp. 536-545, 2000.
- [6] Ding, S. J., Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multilayered hydroxyapatite/titanium composite coatings. Biomaterials, Vol. 24, No. 23, pp. 4233-4238, 2003.
- [7] Lundin, D., & Sarakinos, K., "An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering". Journal of Materials Research, Vol. 27, No. 5, pp. 780-792, 2012.
- [8] Ozeki, K., Yuhta, T., Fukui, Y., & Aoki, H., "Phase composition of sputtered films from a hydroxyapatite target", Surface and Coatings Technology, Vol. 160, No. 1, pp. 54-61, 2002.
- [9] Ozeki, K., Aoki, H., & Fukui, Y., "Effect of pH on crystallization of sputtered hydroxyapatite film under hydrothermal conditions at low temperature", Journal of materials science, Vol. 40, No. 11, pp. 2837-2842, 2005.
- [10] Ding, S. J., Ju, C. P., & Lin, J. H. C., "Characterization of hydroxyapatite and titanium coatings sputtered on Ti - 6Al - 4V substrate", Journal of Biomedical Materials Research, Vol. 44, No. 3, pp. 266-279, 1999.
- [11] Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa, A. R., "Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper", International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 48, pp. 238-257, 2014.
- [12] Nelea, V., Morosanu, C., Iliescu, M., & Mihailescu, I. N., "Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron

مشاهده گردید. همچنین ملاحظه گردید که فاز هیدروکسی آپاتیت با افزایش دمای عملیات حرارتی و قرارگیری در محلول SBF رشد یافته است. دادههای AFM از افزایش زبری پوشش از Å۴۹ برای نمونه تک لایه هیدروکسی آپاتیت، به Å۲۳۸۵ و ۴۰۹۸ به ترتیب برای نمونههای چند لایه عملیات حرارتی نشده و عملیات حرارتی شده در دمای D°۰۰۸ حکایت دارد که خود بیانگر کاهش تخلخل و افزایش انسجام پوشش میباشد. با انجام آزمون خوردگی در SBF دانسیته جریان خوردگی کاهش داشته که این امر نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی با اعمال پوشش چند لایه و نیز اثر به شدت مضاعف عملیات حرارتی در دمای ۲۰۰۰ بر این پارامتر میباشد.

مراجع

- Maurya, D. K., Sardarinejad, A., & Alameh, K, "Recent developments in RF magnetron sputtered thin films for pH sensing applications—An overview", "Coatings, Vol. 4, No.4, pp. 756-771, 2014.
- [2] Surmenev, R. A., "A review of plasmaassisted methods for calcium phosphatebased coatings fabrication. Surface and Coatings Technology", Vol. 206, No. 8, 2035-2056, 2012.
- [3] Sarakinos, K., Alami, J., & Konstantinidis, S., "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art", Surface and Coatings Technology, Vol. 204, No.11, pp. 1661-1684, 2010.
- [4] Constantin, D. G., Apreutesei, M., Awinte, R., Marin, A., Andrei, O. C., & Munteanu, D., "Magnetron Sputtering Used Technique Coatings For Deposition; Technologies And Applications", 7th In International Conference on Materials Science and

۲۴ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



sputtering: comparative study. Applied Surface Science, Vol. 228, No. 1, pp. 346-356, 2004.

- [13] Lynn, A. K., & DuQuesnay, D. L., "Hydroxyapatite-coated Ti–6Al–4V: Part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behavior", Biomaterials, Vol. 23, No. 9, pp. 1937-1946, 2002.
- [14] Gu, Y. W., Khor, K. A., & Cheang, P., "In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF). Biomaterials, Vol. 24, No. 9, pp. 1603-1611, 2003.
- [15] Nelea, V., Morosanu, C., Iliescu, M., & Mihailescu, I. N., "Microstructure and mechanical properties of hydroxyapatite thin films grown by RF magnetron sputtering", Surface and Coatings technology, Vol. 173, No. 2, pp. 315-322, 2003.
- [16] Lin, C. M., & Yen, S. K., "Characterization and bond strength of electrolytic HA/TiO2 double layers for orthopaedic applications", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 16, No. 10, pp. 889-897, 2005.
- [17] Araghi, A., & Hadianfard, M. J., "Fabrication and characterization of functionally graded hydroxyapatite/TiO2 multilayer coating on Ti–6Al–4V titanium alloy for biomedical applications", Ceramics International, Vol. 41, No. 10, pp.12668-12679, 2015.
- [18] Da Silva, S. L. R., Kerber, L. O., Amaral, L., & Dos Santos, C. A., "X-ray diffraction measurements of plasmanitrided Ti–6Al–4V", Surface and Coatings Technology, Vol. 116, pp. 342-346, 1999.



بررسی ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار لیتیم تولید شده به روش سل-ژل

رويا بلدى، خليلالله قيصرى*

گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شهید چمران اهواز

* khalil.gheisari@yahoo.com

اطلاعات مقاله:	چکیده:
دریافت: ۱۹ دی ۱۳۹۵	در این پژوهش، فریت لیتیم (Li _{0.5} Fe _{2.5} O4) به کمک روش سل– ژل تهیه و اثر عملیات حرارتی در دمای
پذیرش: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶	۲۰۰۰ [°] ۲۱۰۰ بر روی ساختار و ویژگیهای آن ارزیابی شد. بر مبنای آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)، سـاختار
	کریستالی مکعبی با گروه فضایی P4 ₃ 32 برای فریت لیتیم قبل و پس از عملیات حرارتی شناسایی شــد. بـا
م شاه ۱۰ ا	استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (FESEM) ریزساختار پودرهای تولید بررسی شد. قبل
کليد وارو.	از عملیات حراراتی، در کلوخههای صفحهای شکل اولیه، ذراتی با اندازهٔ متوسطی در حدود ۷۵ nm مشاهده
سل- ژل، فریت لیتـیم، مغنـاطش	شد که پس از عملیات حرارتی، رشدی حدودی ۱۰ برابر را نشان داد. بررسی رفتار مغناطیسی نــشان داد کـه
اشباع، دمای کـوری، نفوذپـدیری	قبل از عملیات حرارتی، مغناطش اشباعی معادل با ۵۳/۵۴ emu/g به دست آمد که پس از عملیات حرارتی،
مغناطیسی، ثابت دی الکتریک	تغییر چندانی از خود نشان نداد. نفوذپذیری مغناطیسی به عنوان مهــمتــرین شاخـصهٔ مغناطیـسی در تمــامی
	بسامدهای اندازه گیری شده بهبود قابل توجهی را نسبت به نمونه قبل از عملیات حرارتی نــشان داد. چنــین
	بهبودی در شاخصهٔ ثابت دی الکتریک نیز در تمامی بسامدهای اندازهگیری شده مشاهده شــد. بــا توجــه بــه
	بررسی نحوهٔ تغییرات نفوذپذیری مغناطیسی و ثابت دی الکتریک بـا دمـا، دمـای کــوری مغناطیـسی و دی
	الکتریک فریت لیتیم تولید شده پس از عملیات حرارتی به ترتیب در محدوده ۴ ۹۰۰–۸۳۰ و ۴ ۶۱۰–۵۹۰
	اندازه گېرې شد.

عنوان یکی از معروفترین فریت های مغناطیسی نرم به دلیل مقاومت الکتریکی بالا، تلفات جریان گردابی اندک، دمای کوری بالا و مغناطش اشباع مناسب در مقایسه با فریتهای معروف دیگر نظیر فریتهای نیکل-روی، منیزیم-روی و منگنز-روی، از جایگاه خاصی در کاربردهای ماکروویو خصوصاً در دماهای بالا که عملا فریتهای دیگر

۱– مقدمه

توسعه سریع و چشمگیر فناوری به کمک انتقال حجم بالای اطلاعات بر هیچ کس پوشیده نیست. مواد فری مغناطیسی یا فریتها یکی از راههای بهرهمندی از اطلاعات و ذخیرهسازی دادهها را فراهم آورده است. فریت لیتیم به



قابل استفاده نیستند برخوردار است [۳–۱]. از جمله کاربردهای این فریت میتوان به انتقال دهندهٔ فاز سیگنال^۱ مدارها، ژیراتورها^۲، گردانندهها^۳ و جداکنندههای^۴ جهت دهندهٔ امواج رادیویی و ماکروویو [۴] و همچنین به عنوان کاتد در باتریهای لیتیومی اشاره کرد [۳].

فریت لیتیم با ترکیب شیمیایی Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ دارای ساختار کریستالی اسپینل معکوس است که در آن تمامی یونهای +Li و ۲/۶ یونهای ^{+E}e³⁴ در فضاهای اکتاهدرال و مابقی یونهای ^{+F}e³⁴ در فضای تتراهدرال قرار میگیرد [۵]. تفاوت کمی یونهای ^{+F}e³⁴ در دو فضای اکتاه درال و تتراه درال، منشاء مغناطش در فریت لیتیم میگردد که با جایگزینی یونهای دیگر خواص مغناطیسی آن قابل تغییر و کنترل است [۶]. ویژگیهای الکتریکی این فریت مثاثر عواملی نظیر روش تولید، اندازهٔ دانه ترکیب شیمیایی و دمای تف جوشی آن است [۷].

روش سنتی تولید فریتها، روش واکنش حالت جامد است. این روش دارای مضراتی است که از جملهٔ آن میتوان به غیرهمگنی شیمیایی، ایجاد ناخالصی به دلیل فرآیند آسیاکاری، ایجاد فازهای ناخواسته در اثر دمای بالای فرآیند تولید آن و ایجاد ذرات درشت پودر نهایی اشاره کرد [۶]. در سالهای اخیر، تولید فریتهای نانوذره به روشهای جدید جهت دستیابی به خواص مغناطیسی مطلوبتر، خصوصاً میدان پسماندزدای مغناطیسی پایین، و غلبه بر مشکلات یاد شده در بالا مورد توجه گستردهٔ محققین قرار گرفته است آر جمله

¹ Phase-shifter

۲۸ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶

روش های همرسوبی [۱۱ و ۱۲]، آبی – حرارتی [۱۳]، سنتز خود احتراقی [۱۴ و ۱۵] و آلیاژسازی مکانیکی [۱۶ و ۱۷] استفاده شده است. در میان روش های نام برده، روش سل– ژل به منظور تولید سرامیکها مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است. در این روش، محصول تولید شده از واکنشهای شیمیایی برگشتناپذیری حاصل شده است؛ در اثر این واکنشها مولکول های محلول اولیه به عنوان سل به ژل تبدیل می شود [۱۸ و ۱۹]. از جمله مزایای این روش میتوان به ساده بودن روش انجام آن، تولید در دمای پایین، هزینه کم، خلوص بالا، همگنی شیمیایی، امکان ایجاد ساختارهای آمورف، قابلیت تولید لایههای نازک و امکان ایجاد نانوذرات اشاره کرد [۲۰ و ۲۱].

با توجه به پژوهشهای پیشین، فریت لیتیم نانوذره تا کنون به روشهای مختلفی تولید شده است. برهان و همکاران این فریت را به روش سنتز خوداحتراقی تهیه نمودند و رفتار مغناطیسی و ساختار آن را مورد بررسی قرار دادند. مغناطش اشباع به دست آمده در پژوهش آنها برابر با ۵۶/۹ emu/۶ و اندازه متوسط ذرات در محدودهٔ ۳۸ ۲۰–۲۰ گزارش شده است [۲۳و۳۲]. مازن و همکاران این فریت را به روش آسیاکاری و عملیات حرارتی تهیه نمودند و شاخصههای ساختاری، مغناطیسی و الکتریکی آن را مورد بررسی قرار محدودهٔ ایساع به دست آمده در پژوهش آنها در محدودهٔ و مملیات در محدودهٔ محدودهٔ و مناخصه مای محدودهٔ و الکتریکی آن را مورد بررسی قرار و تلفات آن با توجه به دمای عملیات حرارتی رفتار متاوتی نشان داده است [۲۳]. ین–پی فو و همکاران [۲۵] با استفاده

 $^{^{2}}$ Gyrators

³ Circulators ⁴ Isolators

از روش مرسوم تولید سرامیکها، فریت لیتیم را تولید و خواص الکترومغناطیس آن را مورد بررسی قرار دادند. عبدالله دار و همکاران [۲۶] فریت لیتیم را به روش خود احتراقی سیترات ژل با متوسط اندازه دانهٔ ۳۸۸۳–۴۱ نانومتر و مغناطش اشباع الاکتر تهیه نمودند. ورما و همکاران [۲۷] فریت لیتیم را به روش واکنش حالت جامد تولید نمودند که مغناطش اشباع در فریت تولیدی توسط آنها برابر با ۵۸/۸emu/g گزارش گردید. جرج و همکاران [۷] این فریت را به کمک روش سل-ژل تهیه نمودند و با توجه به اندازهٔ دانه مختلف بین ۳۲۳۳–۱۲، به مغناطش اشباعی در محدودهٔ ۲۵–۷۵ دست یافتند.

با توجه به پیشینهٔ تحقیقات [۲، ۶-۴ و ۲۸]، پژوهشهای صورت گرفته بر روی فریت لیتیم تولیدی به روش سل-ژل همواره بیشتر در حضور یک یا چند عنصر افزودنی به این ترکیب بوده است. در این پژوهش، نانوذرات فریت لیتیم با ترکیب بوده است. در این پژوهش، نانوذرات فریت لیتیم و ترکیب بوده است. در این پژوهش، نانوذرات میت ایتیم با مشخصات متنوع ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی و دیالکتریک آنها به صورت تابع دما و بسامد مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته است.

> ۲- فعالیتهای تجربی ۲-۱- روش تهیه سل

مواد اولیه به منظور تهیه پودر فریت لیتیم با فرمول شیمیایی Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ بـه روش سـل-ژل، پـودر نیتـرات آهـن (LiNO₃)، 9H₂O)، پـودر نیتـرات لیتـیم (EG: Ethylene Glycol) آمونیاک (NH₃)، اتیلن گلیکول (EDTA: Ethylen Dinitrilo Tetraacetic) و ادتـا (

Acid) میباشد. ابتدا محلول ۱ مولار پودرهای نیترات آهن و لیتیم بهطور جداگانه و متناسب با درصد مولی آنها در ترکیب نهایی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در حلال آب تهیه شدند. محلول ادتا به عنوان محلول پایه در نظر گرفته شد. به دلیل حل نشدن ادتا در آب، جهت تهیه محلول ۱ مولار ادتا، ابتدا در درون آمونیاک غلیظ در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و ۸=PH حل گردید، به آن آب اضافه شد و به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد تا سل یکنواختی به دست آید. سپس محلول همگن شامل نیترات آهن، نیترات لیتیم به آن اضافه گردید. نسبت ادتا به یونهای فلزی ۲ به هدف تشکیل یک شبکه سه بعدی به مخلوط اضافه گردید. نسبت اتیلن گلیکول به یونهای فلزی ۵٫ به ۱ در نظر گرفته شد و HT در محدوده ۹–۸ نگه داشته شد. همگن نسبت اتیلن گلیکول به یونهای فلزی ۵٫۳ به ۱ در نظر گرفته شد و HT در محدوده ۹–۸ نگه داشته شد. همگن

۲-۲- تهیه ژل و محصول پودر نهایی

در مرحله بعدی حلال تبخیر گردید و ژل حاصل شد. سپس به منظور پیرسازی ژل، سل به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. در گام بعدی جهت خشک کردن ژل ابتـدا بـه مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد با هدف تبخیر کامل حلال و تولید پودر اولیـه درون کـوره نگهـداری شـد و سپس با هدف تقویت خاصیت مغناطیسی و خلـوص پـودر در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفته شد و سپس در کوره سرد گردید. پس از بررسی نتایج مربـوط بـه آزمون پراش پرتو ایکس نمونه پـودری، یـک مرحلـه فرآینـد عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و بـه مـدت ۱۲۰ دقیقه بر روی پودر صورت پذیرفت. بررسی ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار ...



۲-۳- بررسی خواص

به منظور آنالیز فازی از روش پراش پرتوی ایکس (XRD) با پرتو Cuk_{α1} استفاده شد. ارزیابی الگوهای پراش به منظور فازشناسی و تخمین شاخصه های ساختاری به کمک نرمافزار X-Pert صورت پذیرفت. اندازهٔ بلورک به کمک رابطهٔ شرر تعیین گردید[۲۹].

$$D_{\rm XRD} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

که در این رابطـه k ثابـت معـادل بـا ۸٬۰۸۹ Λ طـول مـوج مشخصهٔ پرتو ایکس مورد اسـتفاده (۱/۵۴۰۴ آنگـستروم)، θ زاویه براگ و β پهنای خط پـراش در نیمـه ارتفـاع بیـشینه خطوط پراش مورد نظـر برحـسب درجـه رادیـان اسـت. بـه منظور تخمین اندازه بلورک از شدید ترین خط پراش کـه در محدودهٔ ۳۰ تا ۵۰ (خـط پـراش (۳۱۱)) درجـه قـرار گرفتـه استفاده شـد. پـارامتر شـبکه بـه کمـک رابطـه زیـر تعیـین گردید[۲۹]:

$$\alpha = \frac{\lambda}{2} \frac{\left[h^2 + k^2 + l^2\right]^{\frac{1}{2}}}{\sin \theta}$$
 (Y

که k ،h و ا معرف اندیس میلر مربوط به آخرین خط پراش و θ زاویه خط پراش مربوطه است. چگالی پودرهای تولید شده نیز به کمک دادههای پراش سنجی و با استفاده از رابطه زیر تعیین گردید[۲۳]:

$$d_x = \frac{8M}{Na^3}$$
(°

که در این رابطه M معرف وزن مولکولی فریت با توجه به ترکیب شیمیایی Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ ۸ معرف تعداد واحد مولکولی موجود به ازای یک سلول واحد فریت، N عدد

۰۳ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶

آووگادرو و a یارامتر شبکه به دست آمده از رابطه ۲ است. بررسی های ریز ساختاری با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان(FESEM) صورت گرفت. خواص مغناطیسی پودرهای تولیدی به کمک مغناطش سنج نمونه مرتعش (VSM) اندازه گیری شد. برای سنجش جزء حقیقی نفوذپذیری (تراوایی) اولیه مغناطیسی که از این پس با نام اختصاری نفوذپذیری مغناطیسی خوانده می شود و همچنین ف اكتور تلف ات مغناطيسي از دستگاه القاء، ظرفيت و مقاومت سنج (LCR-meter) استفاده شد. بدین منظور پودرها با قالبی به شعاع خارجی ۲۰/۴ میلیمتر و داخلی ۹/۹ میلیمتر تحت فشار ۳۰۰ مگاپاسکال، به صورت حلقه درآمدند و سپس با سیم مسی روکشدار با قطر سطح مقطع ۰/۲۵ میلیمتر، به تعداد ۱۰ دور سیم پیچی شدند. برای اندازه گیری دمای کوری، نمونه های سیم پیچی شده در کوره قرار داده شد و تغییرات نفوذپذیری مغناطیسی در فرکانس ۱ کیلوهرتز نسبت به دما ثبت گردید. نفوذ پذیری مغناطیسی در هر دمایی با توجه به رابطهٔ زیر اندازهگیری گردید:

$$\mu = \frac{L}{L_0} \tag{6}$$

که L میزان ضریب القای اندازه گیری شده از نمونه های سیم پیچی شده به کمک دستگاه دستگاه القاء، ظرفیت و مقاومت سنج و L میزان ضریب القای مغناطیسی سیم پیچ عاری از هسته است که به کمک رابط خ زیر محاسبه گردید[۳۲–۳۰].

$$L_0 = \frac{\mu_0 N^2 h}{2\pi} \ln \frac{b}{a} \tag{a}$$

که N تعداد دور سیمها به دور حلقه (در اینجا ۱۰)، h و a ا به ترتیب ارتفاع، قطر بیرونی و قطر درونی حلقههای تولید



شده و $_{\mu}$ گذردهی مغناطیسی در خلاء (H/m) ^{۷–} ۲۰۰× π) است. نسبت مقاومت الکتریکی سیم پیچ حاوی هسته به ضریب القای آن در حالت سری (R_s/L_s = ∞ ×tan δ _{tot}) نیز به عنوان معیار تلفات مغناطیسی در نظر گرفته شد[۳۳]. با توجه به اینکه حین سنج خواص در دمای بالا، روکش سیمها از بین میرود، به منظور جلوگیری از اتصال سیمها به یکدیگر، سیمپیچی با دقت و با رعایت فواصل یکنواخت به دور حلقه تولید شده صورت گرفت. تعداد دور کم انتخاب شده این امکان را فراهم آورد که حین بررسی خواص، سیمها هیچ اتصال عرضی نداشته باشد.

به منظور بررسی خواص الکتریکی، پودرها با قالبی به شعاع ۱۰/۱۸ میلیمتر تحت فشار ۳۰۰ مگاپاسکال، به شکل قرص درآمد. سطوح قرصها با چسب نقره پوشانده شد تا با تبدیل نمونه به یک خازن، خواص دی الکتریک آن به کمک دستگاه القاء، ظرفیت و مقاومتسنج (LCR-meter) بررسی گردد. همچنین به منظور بررسی خواص دی الکتریک به صورت تابعی از دما، از یک دمندهٔ هوای گرم استفاده شد. نمونه پس از قرار گیری در بین الکترودهای طراحی شده به این منظور، در معرض دمش هوای گرم با قابلیت تغییر دما قرار گرفت و همزمان با سنجش شاخصههای دی الکتریک، دما در مجاورت نمونه اندازه گیری و ثبت شد.

۳- نتایج و بحث

۳–۱– آنالیز ساختاری

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس پودرهای تولید شده را قبل (B-LF) و بعد از عملیات حرارتی (A-LF) نشان میده. الگویهای پراش این شکل با کارت الگوی مرجع شماره

۰۰۰۰۰۸۰۰۰۰ مطابقت کامل دارد. تنها فاز به دست آمده، فاز Li_{0.5}Fe_{2.5}O4 است. صفحات پراش داده شده در الگوی پراش مشخص و اندیس گذاری شده است. با توجه به الگوی پراش مرجع، ساختار کریستالی پودر حاصل، ساختار مکعبی با گروه فضایی P4₃32 است.



شکل ۱ – الگوهای پراش پر تو ایکس نمونههای پودر فریت لیتیم قبل و پس از عملیات حراراتی.

گروه فضایی شناسایی شده در این تحقیق (P4₃32) متفاوت با گروه فضایی متداول فریتهای مکعبی (Fd3m) است. Fd3m و Fd3m و Fd3m است. شناسایی شده است. توزیع کاتیونی در این فریت به شکل شناسایی شده است. توزیع کاتیونی در این فریت به شکل میاسایی شده است. توزیع کاتیونی در این فریت به شکل آO₄² (Fe³⁺Li⁺_{0.5}](Fe³⁺) است که پرانتز نماد فضای تتراهدرال و کروشه نماد فضای اکتاهدرال است. با توجه به رابطهٔ توزیع کاتیونی فریت لیتیم، تمامی یونهای لیتیم به میگیرد؛ به نحوی که نسبت یونی آهن به لیتیم در فضاهای اکتاهدرال ۳ به ۱ می باشد. این نسبت مشخص بسته به چگونگی پخش این دو یون نسبت به یکدیگر دو ساختار منظم و غیر منظم را ایجاد می کند. در دماهای بالا بررسی ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار ...



(۲۵°۲۵–۲۳۵) و در حین سرد شدن سریع، پخش یونهای آهن و لیتیم در حین حفظ نسبت ۳ به ۱ کاملاً تصادفی می گردد و ویژگی تقارنی ساختار مکعبی با گروه فضایی Fd3m توصیف می گردد. اما اگر ساختار به آهستگی سرد گردد، در زیر دمای ۲۵۵°C ، یونهای لیتیم و آهن در فضاهای اکتاهدرال آرایش منظمی به خود می گیرند؛ به نحوی که ردیف فضاهای اکتاهدرال قرار گرفته در جهات نحوی که ردیف فضاهای اکتاهدرال قرار گرفته در جهات سه یون آهن متوالی شکل می گیرد. در این شرایط ویژگی تقارنی ساختار مکعبی با گروه فضایی 132⁴ توصیف می گردد[۳۴]. ساختار کریستالی مکعبی با این گروه فضایی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ – ساختاری کریستالی مکعبی فریت لیتیم با گروه فضاییP4₃32. یونهای آهن با رنگ قرمز، یونهای اکسیژن با رنگ آبی و یونهای لیتیم با رنگ خاکستری مشخص شده است[۳۴].

در پژوهش حاضر، با توجه به اینکه سرد شدن نمونههای تولید پس از عملیات دمایی C^o۸۰۰ در تولید پودر و همچنین عملیات حرارتی ثانوی C^o۲۰۰۰ در کوره صورت گرفته است، ساختار کریستالی فرصت منظم شدن را یافته و

از این رو با گروه فضایی P4₃32 متبلور شده است. در پژوهش برهان و همکاران [۲۳] این فریت به روش سنتز خوداحتراقی تهیه شده و به دلیل سرعت بالای تشکیل ساختار، فرصت منظم شدن را نیافته و با گروه فضایی Fd3m متبلور شده است.

در جدول ۱، شاخصههای ساختاری به دست آمده از روی الگوی پراش در دو حالت قبل و پس از عملیات حرارتی مقایسه شده است. با توجه به نتایج، فرآیند عملیات حرارتی به تغییر بارزی در چگالی، پارامتر شبکه و اندازهٔ بلورک نیجامیده است. تغییرات اندک مشاهده شده در اندازهٔ بلورک میتواند در محدودهٔ خطاهای پراش سنجی و اندازه گیری اندازه بلورک به کمک رابطه شرر و خطاهای اندازه گیری نرم افزاری باشد. با این وجود، احتمال پدیدهٔ تبلور مجدد ممکن است به تغییرات یاد شده انجامیده باشد که تایید امکان وقوع آن برای فریت لیتیم در شرایط یاد شده نیاز به بررسیهای دقیق تر نظیر استفاده از تصاویر و الگوهای پراش میکروسکوپ الکترونی عبوری است.

جدول ۱ – ویژ گیهای ساختاری محاسبه شده از روی الگوهای پراش.

چگالی	اندازه بلورک	پارامتر شبکه	کد
(g/cm ³)	(nm)	(nm)	نمونه
4,1.84	47	۰ ٬۸۳۰۲۷	B-LF
4,7945	۳۸	۰,۸۳۰۹۵	A-LF

در جـدول ۲، برخـی از شاخـصههای مهـم ساختاری و مغناطیسی و همچنـین تـأثیرات عملیات حرارتـی بـر ایـن شاخصههای فریت لیتیم در دیگر پژوهشها ارائه شده است. جدول ۲ نشان میدهد افزایش دمای عملیات حرارتی تـأثیر قابل توجهی بر پارامتر شبکه ندارد؛ اما باعث افزایش بسزایی


در اندازهٔ بلورک شده است. اندازهٔ بلورکها و مقادیر پـارامتر شبکه به دست آمده در پژوهشهای پیشین چـه در شـرایط

عملیات حرارتی شده و چه بدون عملیات حرارتی، با مقادیر به دست آمده در این پژوهش تطابق خوبی را نشان میدهد.

H _c (Oe)	M _s (emu/g)	اندازه بلورک (nm)	پارامتر شبکه (nm)	دمای عملیات حرار تی (°C)	روش توليد	مرجع
۸۷٫۵	۵۶٬۹	٣٣٫۴	۰ ٫۸۳۴	_	سنتز خود احتراقى	[77]
126/16	۲ <i>۱</i> ,۶۷	78,49	۰,۸۲۹	۶		
۳۸,۱۲	٧٦/۵۵	24/21	۰,۸۳۲	٨٠٠	آسیاکاری و عملیات	[46]
۲,۴۱	۷۹٬۵۶	۶٩٫۵٨	۰,۸۳۳	۱۰۰۰	حرارتی	[))]
۲٫۲۵	۸۴ _/ ۸۶	-	۰,۸۳۴	17		
_	۵۳	41,8V	• ،۸۳۲	٨٠٠	سنتز خود احتراقى	[79]
۲۵٬۰۷	$\Delta A_{/} A$	-	_	-	واكنش حالت جامد	[77]
۱۰۰	۵۳٬۵۴	47	٠٫٨٣٠٢٧	-	t. I	پژوهش
۸٬ ۰ ۲	۵۳٬۳۶	۳۸	۵ <i>۴</i> • ۳۸، •	1	سل- زل	حاضر

جدول ۲- شاخصههای ساختاری و مغناطیسی به دست آمده از فریت لیتیم در برخی از پژوهشهای پیشین.

۳–۲– ریزساختار

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدان پودر فریت لیتیم را نـشان مـیدهـد. شـکل ۳–الـف و ب مربوط به پودر تولیدی قبل از عملیات حرارتی و شکل ۳– ج و د مربوط به پودر تولیدی پس از عملیات حرارتی در دو بزرگنمای مختلف است. شکل ۳–الـف در بزرگنمـایی کـم (کمتر از ۱۰ هزار برابر) کلوخههای پودر تولیـدی را نـشان میدهد. این کلوخهها برای نمونهٔ قبل از عملیات حرارتی ادارای مورفولوژی صفحهای شکل بوده و گسترهٔ وسیعی از اندازه کلوخهها در محدودهٔ محال تا ۸۵۰۳ را شـامل کلوخهها به صورت ذرات به هم پیوستهای با اندازهٔ متوسط کلوخهها به صورت ذرات به هم پیوستهای با اندازهٔ متوسط به الگوی پراش نمونـهٔ قبـل از عملیـات حرارتـی ۳۸ ۳۲ ۲۱ به الگوی پراش نمونـهٔ قبـل از عملیـات حرارتـی ۲۰۰۰

۳–ب احتمالاً تک بلور نخواهد بود. عملیات حراراتی در دمای C°C، مورفولوژی را به شدت تحت تاثیر قرار داده است. با توجه به شکل ۳–ج، ساختار مجزای کلوخهها داده است. با توجه به شکل ۳–ج، ساختار مجزای کلوخهها قابل تشخیص نیست و در ساختار شبه تفجوشی شدهٔ آنها ذرات درشت شدهای در محدودهٔ نسبتاً باریکی بین ذرات درشت شدهای در محدودهٔ نسبتاً باریکی بین ندرات درشک ۳ می در محموده نسبتاً باریکی بین ندرات درشت شدهای در محدودهٔ نسبتاً باریکی بین فرات درشت شده آنها زمان در محدودهٔ نسبتاً باریکی بین فرات درشت شدهای در محدودهٔ نسبتاً باریکی بین ندرات در محموده ندرات در اختیار (شکل ۴–د) اطلاعات بیشتری از این ذرات در اختیار نمی نهد. در تحقیق برهان و همکاران [۳۳]، پودرهایی با نمی نهد. در تحقیق برهان و همکاران [۳۳]، پودرهایی با تشخیص نمی باشد. همچنین تصاویر میکروسکوپ تدخیص نمی باشد. همچنین تصاویر میکروسکوپ همکاران الکترونی روبشی از فریت لیتیم در پژوهش ورما و همکاران [۳۷] کلوخههایی با اندازهٔ ۳ سا ۱۸۰ – ۱۰ را نشان همکاران [۳۷] کلوخههایی با اندازهٔ ۳ سا ۱۸۰ – ۱۰ را نشان داده است.

بررسی ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار ...



مغناطش سنج نمونهٔ مرتعش بر روی هر دو نمونه انجام پذیرفت. منحنی مغناطش حاصل به همراه قسمت بزرگ شدهٔ مرکزی آن در شکل ۴ نمایش داده شده است.



شکل ۴- الف) نمای کلی از منحنی مغناطش ب) بخش مرکزی منحنی مغناطش برای نمونه فریت لیتیم قبل و پس از عملیات حرارتی.

با توجه به نتایج، مغناطش اشباع پس از عملیات حرارتی تغییری چندانی نکرده است و در هر دو حالت تقریباً برابر با ۵۳ emu/g می اشد. اما با توجه به حلقه باریک تر قسمت مرکزی، انتظار می رود که میدان پسماندزدای مغناطیسی کمتری در حالت عملیات حرارتی شده حاصل شده است. به عبارت دیگر، در حالت عملیات حراراتی شده، رفتار نرم تری



شکل ۳– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی فریت لیتیم الف و ب) قبل، ج و د) بعد از عملیات حرارتی در بزر گنماییهای مختلف.

۳-۳- خواص مغناطیسی بهمنظور ارزیابی خواص استاتیک مغناطیسی، آزمون

از فریت لیتیم مشاهده شده است. با توجه به عدم تغییر بارز مغناطش اشباع، به نظر می رسد که این مشخصه در این فریت به به شاخصه های ساختاری (به صورت مشخص اندازه بلورک) و ریز ساختاری (به صورت مشخص اندازهٔ درات ثانویه) و ریز ساختاری (به صورت مشخص اندازهٔ ذرات ثانویه) حساس نیست. مغناطش اشباع تئوری فریت ها متاثر از نحوهٔ توزیع کاتیونی در آنها است و به صورت زیر بر حسب واحد emu/g قابل محاسبه است[۳۵]:

$$M_{\rm S} = \frac{8n\mu_{\rm B}}{10^3 a^3 \rho} \tag{8}$$

که در این رابطه $n\mu_B$ گستاور مغناطیسی برآیند به ازای واحد فرمول فریت بر حسب مغناطش بور (μ_B برابر است با $^{0} P^{-74} \times 10^{-74}$)، a پارامتر شبکه برحسب m و چگالی برحسب ($^{0} P^{-74}$)، a پارامتر شبکه برحسب m و چگالی برحسب ($^{0} P^{-1} \times 10^{-1}$) این فریت و با توجه به اینکه چگالی برحسب ($^{0} P^{-1}$) این فریت و با توجه به اینکه مر یون $^{-1} P^{-1}_{1.5} Li^{+1}_{0.5}$] این فریت و با توجه به اینکه هر یون $^{-1} P^{-1}_{1.5} Li^{+1}_{0.5}$] این فریت و با توجه به اینکه مر یون $^{0} P^{-1}_{1.5} Li^{+1}_{0.5}$] این فریت و با توجه به اینکه از مغناطیسی برابر با $^{0} P^{-1}_{1.5} Li^{-1}_{1.5}$ خواهد شد. برآیند به ازای واحد فرمول فریت برابر با $^{0} P^{-1}_{1.5}$ خواهد شد. با توجه به شاخصههای ارائه شده در جدول (۱ مغناطش اشـباع تئـوری بـرای فریـت لیتـیم برابرخواهـد بـود ب.

فاصلهٔ بین مغناطش اشباع تجربی و محاسباتی با فرض تبعیت نحوهٔ توزیع کاتیونی از مدل کلاسیک

O₄⁴ [Fe³⁺_{1.5}Li⁺_{0.5}]² (Fe³⁺)، بیانگر بروز پدیدهٔ کج شدن اسپینی و انحراف از مدل مغناطش نیل است. بر مبنای مدل مغناطش نیل، گشتاور اسپینی دو زیر شبکه اکتاه درال و تتدراهدرال به موازت اما خلاف جهت یکدیگر است؛ در این شرایط، گشتاور مغناطیسی برآیند به ازی واحد فرمول

اسپینل از تفاوت گشتاور مغناطیسی فضاهای اکتاه درال و گشتاور مغناطیسی فضای تتراهدرال به دست میآید. اما معمولاً در اثر پدیدهٔ کج شدن اسپینی، این دو گشتاور کاملاً به موازات یکدیگر قرار نمیگیرد که به کاهش مغناطش برآیند منجر میشود[۳۶]. با توجه به فاصلهٔ مشاهده شده بین گشتاور مغناطیسی تجربی و تئوری، پیش بینی میگردد که در فریت لیتیم تولید شده در این پژوهش پدیدهٔ کج شدن اسپینی رخ داده است.

عـ لاوه بـر مشخـصات اسـتاتیک مغناطیـسی، نفوذپـذیری مغناطیسی (μ) به همراه فاکتور تلفات مغناطیسی بـه صورت تابعی از بسامد میدان اعمالی بررسی شد که نتایج مربوطـه در شکل ۵ نمـایش داده شـده اسـت. نفوذپـذیری مغناطیـسی از نسبت القای مغناطیسی سیم پیچ حاوی هـسته (انـدازه گیـری شده) به سیم پیچ بدون هسته (محاسبه شده) به دست آمـده است. نسبت مقاومت الکتریکی به ضریب القا در حالت سـری شد. با توجه به شکل ۵، پس از عملیات حراراتی، نفوذپـذیری مغناطیسی در تمامی بسامدها افزایش و فاکتور تلفات کـاهش مغناطیسی در بسامد یافته است. به عنوان نمونه، نفوذپذیری مغناطیـسی در بسامد یافته است. به عنوان نمونه، نفوذپذیری مغناطیـسی در بسامد یافته است. به عنوان نمونه، نفوذپذیری مغناطیـسی در بسامد یافته است. به عنوان نمونه، نفوذپذیری مغناطیـسی در بسامد ای ۱۰۰ kHz

بر مبنای مدل گلوبس (Globus) نفوذپذیری (اولیه) مغناطیسی در فریتها از رابطه زیر تبعیت میکند [۳۷]:

$$\mu_{i} \approx \frac{3M_{S}^{2}D}{16\gamma_{w}} \tag{Y}$$

که در رابطهٔ بالا، D اندازهٔ متوسط دانه، M_s مغناطش اشباع، γ_w انرژی دیوارهٔ حوزههای مغناطیسی که با توجه به رابطـهٔ



$$\gamma_{\rm w} = (2AK_1)^{\frac{1}{2}} \qquad (\lambda$$

با توجه به رابطهٔ ۷ و ۸، نفوذپذیری مغناطیسی متاثر از شاخصههای مغناطش اشباع، اندازهٔ دانه و ناهمسانگردی کریستالی است. از آنجا که مغناطش اشباع در اثر عملیات حراراتی تغییر قابل توجهی نیافته، نمی توان تغییر در نفوذپذیری مغناطیسی را به آن نسبت داد. اما با توجه به تصاویر ریزساختاری شکل ۳، اگر واحدهای تعریف شده به صورت ذره را به عنوان دانه در نظر گیریم، می توان افزایش نفوذپذیری مغناطیسی نمونه عملیات حراراتی شده را به درشت ساختاری ذرات آن نسبت داد.

در شکل ۵ مشاهده می گردد که در بسامد تقریبی ۲ MHz نفوذ پذیری مغناطیسی با کاهش مواجه شده است. این کاهش در نفوذپذیری مغناطیسی توأم با افزایش تلفات و مشاهدهٔ قلههایی در طیف تلفات است. به طور کلی، با افزایش بسامد جریان متناوب، برخی مکانیزمهای مغناطش قادر به دنبال نمودن میدان نیستند، به همین خاطر تغییراتی در طیف نفوذپذیری مغناطیسی با بسامد ایجاد می گردد. تغییرات ایجاد شده در بسامدهای پایین (در محدودهٔ مگاهرتز) مربوط به مکانیزمهای مغناطش مرتبط با تحرک دیوارهٔ حوزههای مغناطیسی است؛ در صورتیکه تغییرات ایجاد شده در بسامدهای پایین (در محدودهٔ معروف به تشدید فرومغناطیس است، به چرخش اسپینی در درون حوزههای مغناطیسی نست، به چرخش اسپینی در به اینکه تغییرات مشاهده شده در نفوذ پذیری شکل ۵ در

به حذف مکانیزم مغناطش ناشی از حرکت دیوارهٔ حوزه ها انجامیده اما همچنان به دلیل مغناطش ناشی از چرخش اسپینی، مقداری از مغناطش تا بسامدهای بالا باقی می ماند.



شکل ۵– تغییرات نفوذپذیری مغناطیسی به همراه فاکتور تلفات مغناطیسی بر حسب فرکانس.

به منظور بررسی رفتار الکترومغناطیس در دماهای بالاتر از دمای محیط، شاخصههای تلفات و نفوذپذیری مغناطیسی مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده به صورت تابعی از دما در بسامد KHz ۱۰۰ (در این بسامد، تلفات ناشی از تحرک حوزههای مغناطیسی مشاده نشده است) اندازه گیری و در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، میزان نفوذپذیری تا یک دمای بحرانی افزایش و سپس به صورت نقوذپذیری تا یک دمای حدی به نام دمای کوری کاهش نشان داده است. این رفتار که در پژوهشهای دیگر نیز مشاده شده است است[۸۸]، نشانگر دگرگونی فاز فری مغناطیس به پارامغناطیس در دمای کوری است. افزایش معناطیس به پارامغناطیس در دمای کوری است. افزایش اولیه و سپس کاهش ناگهانی نفوذپذیری مغناطیسی با اولیه و سپس کاهش ناگهانی نفوذپذیری مغناطیسی با افزایش دما، هم مغناطش اشباع کاهش مییابد و هم

ناهمسانگردی کریستالی K₁ . اما از آنجا که سرعت کاهش K₁ بیشتر سرعت کاهش M_s است، نفوذپذیری مغناطیسی روند صعودی را دنبال مینماید. پس از رسیدن به دمای کوری و به دلیل تبدیل فاز فریمغناطیس به فاز پارامغناطیس، افت ناگهانی در نفوذپذیری ایجاد می گردد [۳۷]. همان گونه که در شکل مشهود است، دمای کوری فریت لیتیم تهیه شده در این پژوهش در محدوده فریت لیتیم قرار دارد. این دما برای فریت لیتیم است در پژوهشهای پیشین در حدود K[°]۹۵۰–۶۰ گزارش گردیده



شکل ۶- تغییرات نفوذپذیری و تلفات مغناطیسی بر حسب دما برای نمونه فریت لیتیم عملیات حرارتی شده.

۳-۴- خواص الكتريكي

در شکل ۷ تغییرات خواص دی الکتریک مشتمل بر مشخصههای ثابت دی الکتریک حقیقی، ثابت دی الکتریک موهومی، رسانایی الکتریکی جریان متناوب و تانژانت تلفات دی الکتریک به صورت تابعی از بسامد نشان داده شده است.







جهت نمایند که در اثر آن قطبش ناشی از جهـتگیـری دو قطبیها شکل می گیرد. با افزایش بسامد، زمانی که در اختیار دو قطبیها جهت هم راستایی با میدان قرار می گیرد کاهش می یابد؛ تا اینکه در بسامدهای به قدر کافی بالا، زمان کافی جهت هم راستا شدن دوقطبی در برابر میدان متغیر ایجاد نمی گردد. در این بسامدها، ثابت دی الکتریک به دلیل تضعیف این سازوکار قطبش کاهش می یابد [۴۳]. علاوه بر این، قطبش سطحی نیز با افزایش بسامد کاهش می یابد. بر مبنای سازو کار ارائه شده برای این نوع از قطبش، ساختار فریت از دو لایه تشکیل شده است. لایههایی از دانهها با رسانندگی بالا و تلفات کم که توسط لایههای دوم از مرز دانهها با رسانندگی کم و تلفات بالا جدا شده است. هرچه میزان تجمع الکترونها در مرزدانه نسبت به درون دانه بیشتر باشد، در نتیجه ساختار دولایهای و قطبش های سطحی قابل توجهتری ایجاد می گردد. در بسامدهای اندک، الكترون هاى ناشى از جهش و تبادل الكترونى ميان يون هـ ا قادر به حرکتی بیشتر از یک فاصله اتمی میباشند و از دانه عبور کرده و در مرز دانه تجمع میکنند. اما افزایش بیشتر بسامد سبب می گردد که جهت حرکت الکترون قبل از رسیدن به مرزها تغییر و در نتیجه، تعداد الکترونهای کمتری امکان رسیدن به مرزدانه را داشته باشند. از این رو، ساختار دولایهای و قطبشهای سطحی ضعیفتری ایجاد می شود که منجر به کاهش ثابت دی الکتریک می شود [۴۳]. در شکل ۷-الف مشاهده می گردد که در کنار روند نزولی ثابت دی الکتریک، با انجام عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰°C، ثابت دی الکتریک به طرز بارزی افزایش یافته است. عملیات حرارتی منجر به تغییرات قابل توجه در اندازهٔ

همانگونه در شکل ۷ مشخص است، ثوابت دی الکتریک دارای مقادیر بزرگتری در بسامدهای اندک است. اما افزایش بسامد سبب كاهش ميـزان ثوابـت دي الكتريـك (حقيقـي و موهومی) شده است. در حالی که تغییرات رسانایی الکتریکی بر خلاف نحوهٔ تغییرات ثوابت دیالکتریک است. در دیگر یژوهشها نیز چنین رفتاری برای فریتها مشاهده است [۴۲-۴۲]. به طور کلی، چهار سازوکار قطبش در فریتها شناسایی شده است که شامل قطبش الکترونی، یونی، دو قطبی (ناشی از جهت گیری دو قطبی ها) و قطبش سطحی است. دو قطبش الكتروني و يونى مسئول قطبش در بسامدهای بالا (بالاتر از Hz) است، در عوض دو قطبش ناشی از جهت گیری دو قطبی ها و سطحی در بسامدهای پایین (کمتر از Hz) اهمیت می یابد. تغییرات ثابت دی الکتریک در بسامدهای اندازه گیری شده در این یژوهش در محدودهٔ بسامدهای پایین محسوب شده و متاثر سازو کارهای قطبش سطحی و قطبش ناشی از جهت گیری دو قطبیها است [۴۳ و ۴۴]. لازم به ذکر است که دو سازو کار اولی مستقل از دما است اما دو ساز کار دومی با دما تغيير مى يابد. با افزايش دما قطبش سطحى افزايش و قطبش ناشی از جهت گیری دو قطبیهای کاهش می یابد [۴۴].

در مکانیزم قطبش دوقطبی، تغییرات خواص دیالکتریک به میزانی که دو قطبیهای ایجاد شده بر اثر تبادل الکترونی میان یونهای فلزی میتواند میدان متغیر را دنبال نماید وابسته است. در اثر اعمال میدان متناوب بسامد پایین، به دلیل پرش الکترونی بین یونها، جابجایی موضعی الکترونها به گونهای صورت میگیرد که در اثر آن دو قطبیها میتوانند خودشان را در پاسخ به میدان متناوب هم

🎢 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



بلورک نشده است؛ از این رو تغییرات ثابت دی الکتریکی تنها به دلیل قطبش سطحی نیست و انتظار میرود که افزایش ثابت دی الکتریک احتمالاً متاثر از عوامل دیگری باشد. به دلیل تمایل بالای تبخیر لیتیم، احتمال میرود که در اثر عملیات حرارتی مقداری از یونهای لیتیم تبخیر شده باشد [۴۴]. تبخیر یونهای لیتیم احتمالا به جفت-یونهای آهن با ظرفیتهای مختلف انجامیده که پدیدهٔ جهش الکترونی را در بین آنها تقویت مینماید. بنابراین بر مبنای هر دو سازوکار قبطش بسامد پایین، افزایش ثابت دی الکتریک در آن انتظار میرود.

با توجه به شکل ۷–ب و ۷–ج تغییرات جـزء موهـومی ثابـت دى الكتريك با بسامد مشابه با جزء حقيقي أن و برعكس هدایت الکتریکی است. تغییرات جزء موهومی ثابت دی الکتریک و رسانندگی دی الکتریک با بسامد نیز توسط دو دیـدگاه مختلـف قابـل توجیـه اسـت. در دیـدگاه اول، در بسامدهای پایین، انرژی لازم جهت تبادل الکترونی میان یون های ⁺Fe³⁺ و Fe²⁺ به میزان کمتری توسط جریان متناوب ایجاد می شود. پس تبادل الکترونی کمتر (هدایت الکتریکی کمتر) و نیازمند مصرف انرژی بالاتری (جزء موهومی بزرگتر) میباشد. اما در بسامدهای بالا، انـرژی لازم جهت تبادل الكتروني به ميزان بيشتري توسط جريان متناوب تامین میشود، بنابراین تبادل الکترونی بیشتر (هدایت الکتریکی بالاتر) و انرژی کمتری (جزء موهومی کوچکتر) جهت تبادل مورد نیاز است. دیـدگاه دوم بـر مبنـای سـازوکار قطبش سطحی استوار است. در بسامدهای پایین، تجمع بار در مرزدانه سبب برجسته شدن نقش مرزدانه می شود. به دلیل مقاومت بالای مرزدانه، رسانندگی کم و در نتیجه جزء

موهومی ثابت دی الکتریک مقدار بالایی را اختیار میکند. اما در بسامدهای بالا، نقش دانهها برجسته میشود و به دلیل رسانندگی بالاتر دانهها، رسانندگی افزایش و تلفات به دلیل کاهش مقاومت کاهش می یابد [۴۳ و۴۵].

در منحنی تانژانت تلفات مربوط به نمونه عملیات حرارتی شده، علی رغم روند نزولی کلی (مشابه با جزء موهومی ثابت دی الکتریک)، در بسامدی در حدود MHz ۱ قلهٔ تلفاتی مشاهده شده است. این قله به پدیدهٔ تشدید مرتبط می گردد. پدیدهٔ تشدید زمانی رخ می دهد که بسامد میدان الکتریکی اعمالی با بسامد ذاتی تبادل الکترون بین یونهای فلزی منطبق می گردد. در این شرایط بیشترین انرژی الکتریکی به یون های در حال نوسان منتقل می شود و قلهٔ تلفات در طیف ایجاد می گردد [۴۴].

در دی الکتریکها، رسانندگی الکتریکی از دو جزء مستقل از بسامد (هدایت الکتریکی جریان مستقیم) و وابسته به بسامد (هدایت الکتریکی جریان متناوب) به دست میآید که هر دو تابع دما است [۴۳ و۴۵]:

 $\sigma_{ac} = \sigma_0(T) + \sigma(T, \omega) = \sigma_0(T) + A(T)\omega^{n(T)} \quad (9$

قسمت اول رابطهٔ بالا معرف هدایت الکتریکی جریان مستقیم و قسمت دوم معرف هدایت الکتریکی جریان متناوب است. در این رابطه ω فرکانس زاویهای، (A(T) پارامتر وابسته به دما و n(T) پارامتری است که نشانگر وابستگی هدایت الکتریکی جریان متناوب به بسامد است. هرچه این مشخصه بالاتر باشد، هدایت الکتریکی جریان متناوب وابستگی بالاتری به بسامد را هدایت الکتریکی جریان متناوب وابستگی بالاتری به بسامد را نشان میدهد. به منظور تعیین این مشخصه، منحنی Togo برحسب ۵۵۵ در شکل ۸ رسم گردیده است. با توجه به شکل، پارامتر (T) از ۳/۹۳ قبل از عملیات حراراتی به ۲۰/ پس از عملیات حرارتی کاهش یافته است. نتایج این شکل و

همچنین شکل ۷-ج نشان میدهد که تفاوت هدایت الکتریکی دو نمونه در بسامدهای بالا کاهش مییابد. به عبارت دیگر تفاوت چگالی الکترونهای مشارکت کنندهٔ در مکانیزم جهش الکترونی بین یونهای با ظرفیت متفاوت در بسامدهای پایین اهمیت دارد. هرچه این بسامد بیشتر گردد، اثر چگالی حاملهای بار کمتر و هدایتها به یکدیگر نزدیکتر شده است.



شکل ۸- منحنی لگاریتم رسانایی الکتریکی را بر حسب لگاریتم بسامد زاویهای برای قبل بعد از عملیات حرارتی فریت لیتیم.

یکی دیگر از روشهای بررسی رفتار دی الکتریک و نمایش آن استفاده از طیفنگای امپدانس ٔ است. به طور کلی، ساختار دانه و مرزدانهٔ دیالکتریکهای سرامیکی پلی کریستال، طیفهای امپدانسی آنها (منحنیهای بُد^۲، فاز و نایکوئیست آن را تحت تاثیر قرار میدهد. منحنی نایکوئیست این مواد معمولاً از مدل آجرچین (Paxwell layer) تبعیت (model) ماکسول –واکنر (Maxwell-Wagner) تبعیت می کند. در این مدل ساختار دی الکتریک از دانهها (فازهای غیرپیوسته) تشکیل شده که بوسیلهٔ مرزدانهها (فازهای

¹ Impedance spectroscopy

ییوسته) جدا شده است. در این شرایط این دو فاز با دو ثابت زمانی مختلف $au_{
m gb}(R_{
m gb}C_{
m gb})$ و $au_{
m gb}(R_{
m gb}C_{
m gb})$ شناخته می شود که R_{g} به عنوان مقاومت دانه، C_{g} ظرفیت دانه، R_{g} مقاومت مرز دانه و C_{gb} ظرفیت مرزدانه شناخته می شود. در شرایطی که هدایت الکتریکی در امتدا مرزدانهها ناچیز و در مقایسه با آن رسانندگی دانهها بسیار قابل توجه باشد، ساختار دو فازي دي الكتريك از قرار گرفتن لايههاي موازي دانه و مرزدانه بر روی یکدیگر و به موازات سطح الکترودها (مـدل لاية سرى) مطابق با شكل ٩- الف در نظر گرفته مے شود. مدار الکتریکی معادل با این ساختار در شکل ۹–ب نـشان داده شده است. در منحنی نایکوئیست چنین ساختاری در صورتیکی که اولاً ثابت زمانیها دانه و مرزدانه تفاوت قابل توجهی داشته باشد، ثانیاً این تفاوت قابل توجه از تفاوت در ظرفیتهای این دو فاز نتیجه گرفته شود، دو نیم دایرهٔ مجزای در منحنی نایکوئیست ظاهر می شود [۴۶]. از آنجا که مقاومت مرزدانه بسیار بزرگتر از مقاومت دانه در نظر گرفته شده (R_{gb}>>R_g)، ثابت زمانی مربوط به اثر مرزدانه بالاتر $(\omega^{*}=1/\tau)$ ، بنابرین بسامد واهلش آن ($\tau_{gb} > \tau_g$)، است (بسامدی که معرف بسامد قلـه هـر نـیم دایـره در منحنـی نايكوئيست است) كمتر خواهد شـد ($\omega_{gb}^* < \omega_{g}^*$). بنـابراين نیم دایره ظاهر شده در بسامدهای کم مربوط به اثر مرزدانه و نیم دایره ظاهر شده دربسامدهای بالا مربوط به اثر دانه است (شكل ٩–ب). قطر هر نيم دايره نيز معرف مقاومت آن جزء ساختاری است؛ بنابراین قطر نیم دایره ظاهر شده در بسامد کم معرف مقاومت مرزدانه و قطر نیم دایره ظاهر شده در بسامدهای بالا معرف مقاومت دانه است [۴۷].

⁴ Relaxation frequency

² Bode

³ Nyquist



صرفنظر می گردد [۴۳].

اگر مقاومت دانه در مقایسه با مرزدانه قابل صرفنظر باشد، قطر نیم دایره مربوط به آن نیز بسیار کوچک و قابل



شکل ۹- الف) مدل فیزیکی به همراه مدار معادل و منحنی نایکوئست توصیف گر آن برای دی الکتریکهای پلیکریستال حاوی دانه و مرزدانه [۴۶].

حراراتی ظرفیت دانه و مرزدانه مشابه باشد. تشابه در ظرفیتهای مربوط به دانه و مرزدانه نیز از نحوهٔ تغییر رفتار ثابت دی الکتریک این نمونه با بسامد در شکل ۷-الف مشخص است. با توجه به شکل ۷-الف، تغییرات فاحشی در ثابت دىالكتريك (ظرفيت) با تغيير بسامد صورت نگرفته است. بنابراین تغییر از بازهٔ بسامدی که در آن اثـر مرزدانـه غالب است به بازهٔ بسامدی که در آن اثر دانه غالب است با تغيير قابل توجه ظرفيت مواجه نشده است؛ به همين دليل تفکیک دو ثابت زمانی به صورت دو نیم دایره در منحنی نایکوئیست دشوار است. البته در کنار این عامل، تفاوت در مقاومتها نیز در کمرنگ شدن نیم دایره مربوط به اثر دانه موثر است. برعکس، در نمونه بعد از عملیات حرارتی، تغییرات ثابت دی الکتریک با بسامد در بازهٔ مشابه بسامدی بسیار قابل توجه است. با توجه به منحنیهای شکل ۷ و ۱۰ می توان قطبش سطحی ناشی از حضور مرزدانه ها را به نیم دایره بسامد پایین و قطبش ناشی از جهت گیری دو قطبی ها در درون دانهها را به نیم دایره بسامد بالا مرتبط دانست. شکل ۱۰ منحنی های نایکوئیست، بد و فاز مربوط به فریت لیتیم قبل و بعد از عملیات حراراتی را نشان میدهد. با توجه به منحنی فاز و نایکوئیست نمونه عملیات حرارتی شده، اثر دو ثابت زمانی به خوبی مشاهده میگردد. در منحنی فاز، هر ثابت زمانی به صورت یک دره ظاهر می گردد. ثابت زمانی ظاهر شده در بسامدهای کم مربوط به اثر مرزدانه و ثابت زمانی مشاهده شده در بسامدهای بیشتر مربوط به اثر دانه است. گرچه نیم دایره مربوط به اثر دانه نسبت به اثر مرزدانه مطابق با انتظار بسیار کوچکتر است، اما همچنان مشاهده می شود. برعکس در منحنی نایکوئیست مربوط به نمونه قبل از عملیات حراراتی، دو ثابت زمانی به صورت مجزا از هم مشاهده نشده است. در منحنیهای بد و فاز مربوطه نیز به سختی این دو از هم قابل تمیز هـستند. بـه طـور کلـی، در مواردی که تفاوت در ثابت زمانی ناشی از تفاوت مقاومتها باشد نه ظرفیتها، دو نیم دایره ناشی از اثرات دانه و مرزدانه در منحنی نایکوئیست به خوبی مشاهده نمی گردد [۴۶]. بنابراین پیش بینی می گردد که در نمونه قبل از عملیات بررسی ساختار، ریزساختار، خواص مغناطیسی و الکتریکی فریت نانوساختار ...

محل تقاطع منحنی نایکوئیست با محور افقی نیـز بیـانگر مقاومت الکتریکی کل ماده در شرایط جریان مستقیم است. نمونه قبل از عملیات حراراتی به دلیل کسر حجمـی بـالای مرزدانه و احتمال جهشهای الکترونی کمتر در درون دانه از مقاومت الکتریکی بالاتری برخوردار است. با توجه بـه مـدل ارائه شده در شکل ۹ و منحنی شبیهسازی شده نایکوئیـست در شکلهای ۱۰–ج و ۱۰–د، مقاومت کل به ترتیـب بـرای نمونه قبل و بعد از عملیات حرارتی برابـر بـا Ω [×]۱۰^۲ (Ω

جهت ارزیابی رفتار دی الکتریک در دماهای بالاتر از دمای محيط، أزمون دماى بالابر روى فريت ليتيم عمليات حرارتی شده انجام پذیرفت. شکل ۱۱ میزان تغییرات ثابت دی الکتریک و هدایت الکتریکی جریان متناوب را بر حسب دما در بسامد ۱KHz نمایش میدهد. با توجه به شکل، ثابت دی الکتریک تا یک دمای بحرانی با افزایش دما افزایش و سیس کاهش یافته است. چنین رفتـاری در دیگـر پژوهشها نیز برای فریتها مشاهده است[۴۱ و ۴۲]. رونـد افزایشی ثابت دیالکتریک با دما تا دسترسی به مقدار بیشینه و سپس کاهش سریع آن بعد از قله، متاثر از سازوکار جهشهای الکترونی بین کاتیونها است. هرچه این جهش بیشتر گردد، هدایت الکتریکی بیشتر و بارهای بیشتری فرصت تجمع در سطوح بین فازی را یافته و ثابت دی الکتریک بالاتری را نتیجه میدهد. افزایش دما به افزایش تبادل و جهش الكتروني منجر شده و بنابراين به افزايش ثابت دیالکتریک منجر می گردد [۴۸]. اما پس از رسیدن به قله، افزایش دما در کنار افزایش تبادل های الکترونی که همچنان افزایش هدایت را به دنبال دارد (شکل ۱۱–ب)، به



شکل ۱۰ – الف) منحنی بُد و ب) فاز مربوط به نمونههای قبل و بعد از عملیات حرارتی و منحنی نایکوئیست مشاهده شده و شبیه سازی شده در نمونههای ج) قبل و د) بعد از عملیات حرارتی.



برابر را با انجام عملیات حراراتی نشان داد؛ در صورتی که عملیات حرارتی بر مغناطش اشباع به عنوان مهم ترین شاخصهٔ استاتیک مغناطیسی تقریباً بی اثر بود. بررسی خواص دی الکتریک قبل و بعد از عملیات حرارتی نشان داد که در اثر عملیات حراراتی ثابت دی الکتریک و رسانندگی در تمامی بسامدها با افزایش مواجه شده است. همچنین در طیف نگاری امپدانس نمونه عملیات حراراتی شده، اثر مرزدانه و دانه در منحنی نایکوئیست به خوبی مشاهده شد. دمای کوری مغناطیسی و دی الکتریک فریت لیتیم پس از عملیات حرارتی به ترتیب در محدوده K[°] ۹۰۰ – ۸۴۰ و ک[°] ۲۱۶ – ۵۹۰ اندازه گیری شد. در مجموع فرآیند عملیات حرارتی با توجه به اثرات مثبت مغناطیسی و الکتریکی مثبت

مراجع

- K. B. Modi, J. D. Gajera, M. C. Chhantbar, K. G. Saija, G. J. Baldha & H. H. Joshi, "Structural properties of magnesium and aluminum co-substituted lithium ferrite", Materials Letters, Vol. 57, pp 4049-4053, 2003.
- [2] N. Singh, A. Agarwal & S. Sanghi,
 "Dielectric relaxation, conductivity behavior and magnetic properties of Mg substituted Zn-Li ferrites", Current Applied Physics, Vol. 11, pp 783-789, 2011.

حرکت ارتعاشی و تصادفی الکترونها منجر می گردد [۴۸]. حرکات تصادفی، امکان دسترسی حاملهای بار را به سطوح کاهش داده و کاهش ثابت دی الکتریک را به دنبال دارد.



سکن ۲۰۱۰ کیپیرات آهت) تابط دی انگتاریک و ب) رسادی الکتریکی با دما برای نمونه فریت لیتیم عملیات حراراتی شده در بسامد ۱kHz.

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش، فریت لیتیم با ترکیب Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ با موفقیت به روش سل-ژل تهیه شد و تأثیر عملیات حرارتی در دمای C°۲۰۰۰ بر خواص ساختاری، ریزساختاری، مغناطیسی، الکترومغناطیس و دی الکتریک این فریت مورد بررسی قرار گرفت. نفوذپذیری مغناطیسی بهبودی در حدود ۲ مهم ترین شاخصهٔ دینامیک مغناطیسی بهبودی در حدود ۲



Nanostructured Ferrites Prepared Through Chemical Route", International Journal of Computer Applications, Vol. 45, 2012.

- [9] L. Z. Li, Z. Yu, Z. WenLan, K. Sun & C.J. Wu, "Structural and magnetic properties of Mg-substituted NiZnCo ferrite nanopowders", Ceramics International, Vol. 40, pp 13917-13921, 2014.
- [10] M. Satalkar, S. N. Kane, A. Ghosh, Nandkishor Ghodke, G. Barrera, F. Celegato, M. Coisson, P. Tiberto & F. Vinai, "Synthesis and soft magnetic properties of Zn_{0.8-x}Ni_xMg_{0.1}Cu_{0.1}Fe₂O₄ (x = 0.0-0.8) ferrites prepared by sol-gel auto-combustion method", Journal of Alloys and Compounds, 2014.
- [11] R. Sharma, P. Thakur, M. Kumar, N. Thakur, N.S. Negi, Pankaj Sharma & Vineet Sharma, "Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via Coprecipitation route", Journal of Alloys and Compounds, 2016.
- [12] S. Amiri & H. Shokrollahi, "Magnetic and structural properties of RE doped Co-

- J. Sharma, N. Sharma, J. Parashar, V. K.
 Saxena, D. Bhatnagar & K. B. Sharma,
 "Dielectric properties of nanocrystalline Co-Mg ferrites", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 649, pp 362-367, 2015.
- [4] S. Akhter & M. A. Hakim, "Magnetic properties of cadmium substituted lithium ferrites", Materials Chemistry and Physics, Vol. 120, pp 399–403, 2010.
- [5] S. Manjura Hoque, M. Samir Ullah, F.A. Khan, M. A. Hakim & D. K. Saha, "Structural and magnetic properties of Li–Cu mixed spinel ferrites", Physica B, Vol. 406, pp 1799–1804, 2011.
- Y. P. Fu, "Microwave-induced combustion synthesis of Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO₄ powder and their characterization", Materials Research Bulletin, Vol. 41, pp 809–816, 2006.
- [7] M. George, S. S. Nair, A. M. John, P. A. Joy & M. R. Anantharaman, "Structural, magnetic and electrical properties of the sol-gel prepared Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ fine particles", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 39, pp 900–910, 2006.
- [8] A. T. Pathan & A. M. Shaikh, "Dielectric Properties of Co Substituted Li-Ni-Zn

۴۴ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



formation of Mg ferrite by mechanical alloying and sintering", Materials Letters, Vol. 34, pp 241-247, 1998.

- [17] A. Hajalilou, S. Amri Mazlan & K. Shameli, "A comparative study of different on centrations of pure Zn powder effects on synthesis, structure, magnetic and microwave-absorbing properties in mechanically-alloyed Ni-Zn ferrite", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 96-97, pp 49-59, 2016.
- [18] C. Jeffrey Brinker & G. W. Scherer, "Sol-gel science: Physics and Chemystry of Sol-Gel Processing", New York, 1990.
- [19] H. Kozuka, "Handbook of Sol-gel science and Technology, Processing, Characterization and Applications", Osaka.
- [20] S. I. Hussein, A. Elkady, M. M. Rashad, A. G. Mostafa & R. M. Megahid, "Structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles prepared via EDTA-based sol-gel reaction, Journal of Magnetism and Magnetic Materials", Vol. 379, pp 9-15, 2015.
- [21] C. Sun & K. Sun, "Preparation and characterization of magnesium-

ferrite (RE=Nd, Eu, and Gd) nanoparticles synthesized by co-precipitation", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 345, pp 18-23, 2013.

- [13] M. Zahrae, A. Monshi, M. d. Puerto Morales, D. Shahbazi-Gahrouei, M. Amirnasr & B. Behdadfar, synthesis "Hydrothermal fine of stabilized superparamagnetic nanoparticles of Zn²⁺ substituted manganese ferrite", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 393, pp 429-436, 2015.
- [14] S. K. Durrani, S. Naz, M. Mehmood, M. Nadeem & M. Siddique, "Structural, impedance and Mössbauer studies of magnesium ferrite synthesized via sol-gel auto-combustion process", Journal of Saudi Chemical Society, 2015.
- [15] E. Oumezzine, S. Hcini, M. Baazaoui, E. K. Hlil & M. Oumezzine, "Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Zn_{0.6-x}Ni_xCu_{0.4}Fe₂O₄ ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method", Powder Technology , Vol. 278, pp 189-195, 2015.
- [16] S. F. Moustafa & M. B. Morsi, "The



- [26] Y. P. Fu & S. H. Hu, "Electrical and magnetic properties of magnesiumsubstituted lithium ferrite", Ceramics International, Vol. 36, pp 1311-1317, 2010.
- [27] M. Abdullah Dar, K. Mujasam Batoo, V. Verma, W. A. Siddiqui & R. K. Kotnala, "Synthesis and characterization of nanosized pure and Al-doped lithium ferrite having high value of dielectric constant", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 493, pp 553-560, 2010.
- [28] V. Verma, R. K. Kotnala, V. Pandey, P. C. Kothari, L. Radhapiyari & B. S. Matheru, "The effect on dielectric losses in lithium ferrite by cerium substitution", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 466, pp 404-407, 2008.
- [29] M. Asif Iqbal, M. U. Islam, I. Ali, M. Azhar khan, I. Sadiq & I. Ali, "High frequency dielectric properties of Eu⁺³substituted Li-Mg ferrites synthesized by sol-gel autocombustion method", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 586, pp 404-410, 2014.
- [30] S. Hajarpour, Kh. Gheisari & A. Honarbakhsh Raouf, "Characterization of nanocrystalline $Mg_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ soft

substituted LiZn ferrites by a sol-gel method", Physica B, Vol. 391, pp 335-338 2007.

- [22] M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey, P. K. Sharma & A. C. Pandey, "Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase lithium ferrites cobalt doped nanoparticles synthesized by sol-gel method", Materials Science and Engineering, Vol. B175, pp 14-21, 2010.
- [۲۳] برهان. نرگس، قیصری. خلیلالله، محسنی. حسین، «توزیع کاتیونی، شاخصه های ساختاری و گشتاور مغناطیسی در ساختار کریستالی اسپینل فریت لیتیم-روی تولید شدہ به روش احتراقی گلیسین– نیترات»، مجله مواد نوین، جلد ۴، شماره ۳، بهار ۱۳۹۳.
- [24] N. Borhan & K. Gheisari, "Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Lithium-Zinc Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Glycine-Nitrate Process", Journal of Superconductivity and Nove Magnetism, pp 1483-1490, 2013.
- [25] S. A. Mazen & N. I. Abu-Elsaad, "Structural, magnetic and electrical properties of the lithium ferrite obtained by ball milling and heat treatment", Appl Nanosci, pp 105-114, 2015.

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 49



Thesis, Charles University in Prague, Prague, 2010.

- [36] S. Hajarpour, A. Honarbakhsh Raouf & Kh. Gheisari, "Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium-zinc soft ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 363, pp 21-25, 2014.
- [37] A. Goldman, Modern Ferrite Technology, Second Edition ed., USA, Springer, 2006.
- [38] R. Valenzuela, Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [39] Z. Yue, Ji Zhou, L. Li, X. Wang & Z. Gui, "Effect of copper on the electromagnetic properties of Mg-Zn-Cu ferrites prepared by sol-gel autocombustion method", Materials Science and Engineering, Vol. B86, pp 64-69, 2001.
- [40] W. H. Von Aulock (Editor).: Handbook of microwave ferrite marerials.New York 10003, 1965.
- [41] S. A. Saafan & S. T. Assar, "ielectric behavior of nanostructured and bulk Li

ferrites synthesized by glycine-nitrate combustion process", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 329, pp 165–169, 2013.

- [31] D. Halliday, R. Resnick, Physics, third ed., John Wiley & Sons, 1978.
- [32] M. Manjurul Haque, M. Huq & M. A. Hakim, "Densification, magnetic and dielectric behaviour of Cu-substituted Mg–Zn ferrites", Materials Chemistry and Physics, Vol. 112, pp 580–586 2008.
- [33] G. Kumar, J. Chand, A. Dogra, R. K. Kotnala & M. Singh, "Improvement in electrical and magnetic properties of mixed Mg–Al–Mn ferrite system synthesized by citrate precursor technique", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 71, pp 375– 380, 2010.
- [34] Kh. Gheisari, S. Javadpour, H. Shokrollahi & B. Hashemi, "Magnetic losses of the soft magnetic composites consisting of iron and Ni–Zn ferrite", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, pp 1544–1548, 2008.
- [35] V. Chlan, Hyperfine Interactions in Ferrites with Spinel Structure, Ph.D.

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ ¥

Honarbakhsh Raouf. "Structure, Microstructure. Magnetic, **Electromagnetic and Dielectric Properties** Nanostructured Mn-Zn of Ferrite Synthesized by Microwave-Induced Process", Urea-Nitrate Journal of Superconductivity and Nove Magnetism, 2016.

- [47] V. F. Lvovich, Impedance spectroscopy with application to electrochemical and dielectric phenomena, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012.
- [48] P. P. Hankare, U. B. Sankpal, R. P. Patil,
 A. V. Jadhav, K. M. Garadkar & B. K. Chougule, "Magnetic and dielectric studies of nanocrystalline zinc substituted Cu–Mn ferrites", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 323, pp 389–393, 2011.
- [49] R. Sharma, P. Pahuja, & R. P. Tandon, "Structural, dielectric, ferromagnetic, ferroelectric and ac conductivity studies of the BaTiO₃-CoFe_{1.8}Zn_{0.2}O₄ multiferroic particulate composites", Ceramics International, Vol. 40(7-A), pp 9027-9036, 2014.

Ni Zn ferrite samples", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 324, pp 2989-3001, 2012.

- [42] Ch. Sujatha, K. Venugopal Reddy, K. Sowri Babu, A. Rama Chandra Reddy, M. Buchi Suresh, K. H. Rao, "Effect of Mg substitution on electromagnetic properties of NiCuZn ferrite", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 340, pp 38-45, 2013.
- [43] D. Ravinder & P. V. Bhasker Reddy,
 "High-frequency dielectric behavior of Li-Mg ferrites", Materials Letters, Vol. 57, pp 4344-4350, 2003.
- [44] N. Borhan, Kh. Gheisari & M. Zargar Shoushtari, "Dielectric Properties of Nanocrystalline Zn-Doped Lithium Ferrites Synthesized by Microwave-Induced Glycine-Nitrate Process", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 363, 2015.
- [45] G. Aravind, D. Ravinder & V. Nathanial,
 "Structural and Electrical Properties of Li-Ni Nanoferrites Synthesised by Citrate Gel Autocombustion Method", Physics Research International, 2014.
- [46] Z. Maleknejad, Kh. Gheisari1 & A.





تاثیر متغیرهای فرایند رسوبنشانی الکتروفورتیک بر ریزساختار و میزان شفافیت بدنه آلومینایی نانوساختار ساخته شده توسط زینتر پلاسمای جرقهای

مصطفی میلانی'، سید محمد میرکاظمی'، سید محمد زهرایی'*

^۱ پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژیهای نو، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران ۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* smzahraee@irost.ac.ir

اطلاعات مقاله:	چکیده:
دریافت: ۱۴ اسفند ۱۳۹۵	کنترل اندازه تخلخل و همگن بودن ریزساختار بدنه خام اولیه در ساخت سرامیکهای شفاف آلومینایی یکـی
پذیرش: ۱۲ شهریور ۱۳۹۶	از مهم،ترین چالش.های تکنیکی در ساخت این بدنه ها میباشد. بدنه های اولیه توسط فراینـد رسـوبنـشانی الکتروفورتیک تهیه شد و سپس با استفاده از فرایند زینتر پلاسمای جرقهای در دمـای ۱۳۵۰ و ۱۴۵۰ درجـه
کلید واژه:	سلسیوس به مدت ۱۰ و ۱۵ دقیقه در اتمسفر خلاً و فشار ۸۰ و ۱۰۰ مگاپاسکال زینتر شدند. بدنه آلومینایی بدست آمده به وسیله میکروسکوب الکترونی روشی گسیا میدانی (FESEM) و طبف بند میادن قرم
بدنه آلومینای نانو ساختار، آلومینای شفاف، رسوبنشانی الکتروفورتیک (EPD)، ریزساختار	بعست است به وسیه سی روسو پ معروی روسی سیسی سیسی (مست) بعنی (مست) و سیط سیم یا رو (FTIR) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در آنالیز طیف سنجی اشعه ایکس فاز کوراندوم کاملاً تشکیل شده و دانسیته نسبی بدنه ها به بیش از ۹۹/۹۹ درصد رسید. با زینتر بدنه ها در دمای ۱۳۵۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۰۰ مگا پاسکال، متوسط اندازه دانه ها کمتر از ۱۵۰ نانومتر است. همچنین نتایج طیف سنجی نشان می دهد که در بدنه های مذکور میزان عبور نور مادون قرمز بالاتر از ۱۰ درصد (در طول موج ۵ میکرون) است. مشخص گردید که افزایش میزان نور عبوری (در محدوده طول موج ۳ تا ۵ میکرون) وابسته به
	عوامل موثر در فرایند شکل دهی بدنه خام بوده و با کنترل اندازه تخلخل در این بدنه ها که با تغییر پتانـسیل رسوب دهی و فاصله بین الکترودها بدست میآید، میتوان ریزساختار بعد از زینتر راکنترل کرده و در نهایـت به عبور نوری برابر با مقادیر تئوری دست پیدا کرد.

۱– مقدمه

اولین کاربرد سرامیک نیمه شفاف آلومینایی در دهه ۱۹۶۰ در کاربردهایی نظیر لامپهای سدیمی فشار بالا بوده است. این سرامیکها به دلیل شرایط زینتر و شکلدهی خاص

خود معمولاً دارای خواص مکانیکی و نوری ضعیفی بودند. به دلیل برخی از ویژگیهای ذاتی آلومینا مانند ساختار غیر مکعبی و ایجاد پدیده دو شکستی در ساختار چند بلوری، استفاده از این ماده محدود شده است. در واقع دو شکستی پدیدهای است که در ساختارهای غیرمکعبی دیده میشود.



وقتی نور از داخل یک بلور با ریز ساختار حاوی دانههای تصادفی در یک ساختار بلوری غیر مکعبی عبور می کند، در هر مرزدانه بازتاب می یابد و یا دچار شکست می شود. لذا مقداری از نور عبوری در مرزدانه ها دچار پراکندگی می شود [۱]. از این رو است که در مواد چند بلوری یک ساختار مکعبی برای کاهش پراکندگی ترجیح داده می شود. به همین دلیل است که استفاده از آلومینا به عنوان یک سرامیک شفاف و نوری سال ها به تک بلور آن محدود شد و سافایر به عنوان یک سرامیک با استحکام و سختی بالا کاربردهای زیادی پیدا کرد [۲].

روند توسعه آلومینا به صورت یک سرامیک چند بلوری تا دهه اخیر ادامه پیدا کرد و اولین تلاشها برای ساخت پنجرههای آلومینایی شفاف با ابعاد قابل توجه و ساختار چند بلوری زیر میکرونی به سال ۲۰۰۳ برمی گردد [۳]. البته قبل از آن نیز از این ماده در ساخت محفظه لامپهای سدیمی نیز استفاده فراوانی شده است [۴].

در سالهای قبل از ۲۰۰۰ میلادی شکل دهی یک بدنه آلومینایی با خلوص بالا و دانسیته نزدیک به دانسیته تئوری مستلزم استفاده از دماهای خیلی بالا (بیشتر از ۲۰°۲۰) و زمانهای طولانی زینتر (بالاتر از ۴۰ ساعت) بوده است که منجر به رشد افراطی دانه (بیشتر از ۱۵ میکرون)، استحکام محدود (در حد ۳۰۰۸Pa) و سختی پایین (حدود ۱۸GPa) میشده است [۵, ۶]. اما در دهه اخیر با توسعه فرایندهای سنتز، شکل دهی و زینتر که هر یک نقش اساسی در کاهش دما و زمان زینتر داشتهاند، سرامیک های شفاف آلومینای چند بلوری در دماهایی نزدیک به ۲۰۰۰ و حتی کمتر و در زمانهای در حد چند ساعت تا حتی چند دقیقه ساخته

شدهاند. در این شرایط و با استفاده از بهبود فرایندهای شکل دهی، آلومینای با ریز ساختار زیر میکرون (کمتر از ۷/۰ میکرون) و با دانسیته کامل (تخلخل کمتر از ۵٬۰۰۰) ایجاد شده است. چنین ساختاری دارای خواص نوری بسیار خوبی شده است. چنین ساختاری دارای خواص نوری بسیار خربی شده است. چنین ساختاری دارای خواص نوری بسیار خربی شده است. چنین ساختاری دارای خواص نوری بسیار مدورهای با (۵۹/۹۹ درصد و بسیار ریز (۵۹/۹۹ درصد و بسیار ریز (۵۵۳ه ایت اجتناب ناپذیر است.

دستیابی به بدنههای آلومینایی کاملاً شفاف مستلزم مطالعه دقیق برهمکنشهای میان عیوب ریزساختار بلوری و نور است. از اینرو برهمکنش بین دانهها و تخلخلها با میزان نور عبوری خطی^۲ (RIT) به دقت توسط محققین بررسی شده است [۸, ۹]. بر اساس یافتههای هریس [۱] پراکنش شده است [۸, ۹]. بر اساس یافتههای هریس [۱] پراکنش طول موج عبوری (در محدوده کوچکتر از یک بیستم) باشد قابل چشمپوشی است. تئوریهای موجود نشان میدهد که برای داشتن عبور مناسب در آلومینای چند بلوری در مقایسه با سافایر (با در نظر گرفتن عبور خطی واقعی RIT) در با سافایر (با در نظر گرفتن عبور خطی واقعی باشد محدوده نور مرئی باید قطر اندازه دانه زیر ۲۵۰ نانومتر باشد و دانسیته به بالاتر از ۵۹/۹۹۹ درصد حجمی برسد (Sapphire = 86%).

مقدار RIT به میزان تخلخل باقی مانده، اندازه دانه و تغییرات ضریب شکست متوسط (۵۸) بین دو دانه آلومینای مجاور، خیلی حساس است. در کل افزایش اندازه دانه مقدار

۱ سختی ویکرز

² RIT



تخلخل هاست. برای این کار یک روش سرعت بخشیدن به انتقال جرم از ذرات به سـمت حفـرات بـه وسـیله زینتـر در دماهای بالاست. در دهه اخیر کاهش تخلخل ها بـا افـزایش دمای زینتر برای رسیدن به شفافیت بالا حتـی بـه افـزایش اندازه دانه ها ترجیح داده شده است. اما در حال حاضر چالش بزرگ این است که باید این قضیه با زینتردر حالـت جامـد و توسط یک جامد کـاملاً خـالص انجـام گیـرد در حـالی کـه کمترین رشد دانه ایجاد شود و به عبارت دیگر کمترین حـد دمـایی بـه کـار گرفتـه شـود [۱۱]. در واقـع کلیـد سـاخت بدنههای آلومینایی شفاف کنترل رشد دانه است [۱۲]. اگرچه بدنـههـای خـام تولیـد شـده در فراینـد رسـوبنـشانی الکتروفورتیک دارای تخلخل کمی هستند اما دانـسیته بـالا در شرایط بهینه زینتر بدست میآید [۱۳].

نتایج بدست آمده در تحقیقات گوناگون نشان میدهد که چگال شدن و رشد دانه در بدنههای آلومینایی نانو ساختار در محدودههای دمایی متفاوت اتفاق میافتد و این باعث میشود که بدنههای چگال بدون رشد سریع دانه در این سرامیکها قابل دسترس باشد. چگال شدن آلومینای نانو ساختار اساساً بین دماهای ک⁰ ۱۳۰۰ تا ک⁰ ۱۴۵۰ اتفاق میافتد در حالی که رشد سریع دانه در دماهای زینتر بالاتر میافتد در حالی که رشد سریع دانه در دماهای زینتر بالاتر و همکارانش [۱۴] و همینطور لی و یه [۱۵] دیده شد؛ افزایش دانسیته بدنهها خام از نانوپودرهای آلفا آلومینا بیشتر در دمای بین ک⁰ ۱۲۰۰ و ک⁰ ۱۴۵۰ اتفاق میافتد و بیشترین نرخ انقباض در حدود ک⁰ ۱۳۸۰ دیده میشود. در این مطالعات اندازه دانه متوسط آلومینای نانو ساختار به کندی با RIT را کاهش میدهد (بدنهها نیمه شفاف میشوند) و افزایش تخلخل هم منجر به کدر شدن میشود (بدنهها سفید و یا شیری میشوند) [۹۰ ۱۰].

از آنجایی که بزرگترین مزیت زینتر حذف تخلخل ها است لذا باید این تخلخلها در شکل دهی اولیه در حدی باشند که در فرایند زینترحذف شوند. بر خلاف روشهای شکلدهی مبتنی بر پرس مانند پرس سرد ایزواستاتیک (CIP) یا پرس گرم ایزواستاتیک (HP)، در روش های شکل دهی تر، در قطعه خام ذرات پودر به صورت کاملاً یکنواخت و همگن قرار می گیرند. به علاوه با بهینه کردن شرایط شکل دهی در روش ہایی مانند ریختے گری ژلبی یا رسوبنے شانی الكتروفورتيك شكلهاى خيلى پيچيده قابل ساختن خواهند بود [۳]. همگنیای که به وسیله فرایندهای شکلدهای تر ایجاد می شود سبب خواهد شد که ساخت بدنه ها با چگالی خیلی بالا (در حدود چگالی تئوری) با کمترین میزان رشد دانه تضمین شود (به دلیل افزایش نیافتن بیش از حد دمای زینتر)؛ که عدم رشد دانه تاثیر مثبتی بر افزایش استحکام نیز دارد چراکه ریز ساختار ایجاد شده در اثر دمای کم زینتر، عیوب ریزساختاری که ممکن است در قسمت های اولیه فرایند شکل دهی ایجاد شده باشند را کنترل کرده و از رشد آنها جلوگیری می کند. کرل و همکارانش [۳] اهمیت توزیع یکنواخت تخلخلها در قطعه خام را به دقت بررسی کردهاند. طبق بیان آنها بازمانده آگلومرههای سخت بجای مانده از پرس و تخلخلهای بزرگ بین آنها، علی رغم چگالش کامل داخل آگلومرهها، در حین زینتر بسته نمی شوند.

بعد از مرحله شکلدهی بزرگترین چالش تکنولوژیکی در ساخت بدنههای سرامیکهای شفاف، حذف کامل





در این تحقیق اثر همزمان پارامترهای شکلدهی و زینتر بر ریزساختار و RIT بدنه آلومینایی در محدوده طول موج مادون قرمز نزدیک بررسی شده است. برای شکلدهی قطعه خام از روش رسوبنشانی الکتروفورتیک استفاده شده است و برای زینتر بدنهها نیز از روش زینتر پلاسمای جرقهای (SPS) بهره گرفته شد.

۲- شرح آزمایش

به منظور ساخت قطعه خام از دوغابی حاوی نانوپودر کوراندوم با اندازه متوسط ذرات ۸۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۹۵ درصد (US Nano Research, US 3008) استفاده شد. فرایند رسوبنشانی الکتروفورتیک در اختلاف پتانسیل فرایند رسوبنشانی الکتروفورتیک در اختلاف پتانسیل الکتریکی مورد نظر (۲۰، ۶۰ و ۵۰ ولت) و فاصله بین الکترودهای ۱ سانتیمتر در مدت زمان ۱۸۰۰ ثانیه انجام گرفت. تخلخل بدنههای خام با روش فشار جیوه (Pascal گرفت. تخلخل بدنههای خام با روش فشار جیوه (440, Thermo Scientific, USA کامل ساخت بدنههای اولیه طبق مطالعات قبلی انجام گرفت [۱۶].

بعد از فرایند رسوب نشانی الکترودها به دقت از دوغاب خارج شدند و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. تفجوشی بدنهها در دستگاه زینتر پلاسمای جرقهای SPS IUT 2000 تابعام گرفت. بدنههای آماده شده در داخل قالب گرافیتی با قطر ۲cm قرار گرفته و سپس به صورت همزمان تحت برنامه حرارت دهی و فشار قرار داده شد (شکل ۱). بدنهها به وسیله عبور جریان DC پالسی از داخل قالب، حرارت دهی شدند. کنترل فرایند SPS به وسیله دماسنج نوری از روی سطح قالب گرافیتی انجام شد.



Time (s)

شکل ۱ – چرخه اعمال دما و فشار در فرایند زینتر پلاسمای جرقهای. T_a ، ۲۵۰ درجه سلسیوس، T_b ، ۲۵۰ درجه سلسیوس، R_a و R_c و R_b ، R_a دقیقه، از ۲۵ دقیقه، R_b ، R_a و R_b ، R_a مگاپاسکال. به ترتیب ۲۰، ۱۰ و ۵۰ درجه سلسیوس بر دقیقه، P_a و P_b

چرخههای مختلف برای این کار انتخاب شد که شرح آنها در جدول ۱ و جدول ۲ آمده است. پس از اتمام فرایند و خارج کردن بدنهها از قالب، سطح آنها کاملاً با گرافیت پوشیده شده و ضخامت آنها تقریباً ۳mm بود. به منظور زدودن گرافیت از سطح بدنهها و همچنین کم نمودن

۵۲ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



۳- نتایج و بحث

شکل ۲ ریزساختار پودر آلومینای (بدون اعمال فرایند شکلدهی) زینتر شده با SPS را طبق شرایط CO1 (جدول ۱) نشان میدهد. همانطور که مشاهده می شود در این بدنه تخلخلهای بسیار درشت در حدود ۲ میکرون و رشد غیر همگن دانهها و ایجاد دانههایی تا اندازه ۵ میکرون کاملاً مشخص است. بیشترین درصد عبور مادون قرمز در طول موج ۵ میکرون نیز به ۵۰ درصد نمی رسد. البته میزان عبور در طول موج ۲/۵ میکرون کمتر از ۱۰ درصد است. ضخامت تا ۰۰/۸mm، بدنهها از هر دو طرف به وسیله فرآیند سنگزنی نازک شدند. پس از آن با استفاده از خمیر الماس (۱۰۰ نانومتر)، سطح بدنهها کاملاً پولیش شد تا برای آزمون عبور مادون قرمز آماده شوند.

برای بررسی ریزساختار بدنهها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, Tescan, Mira 3,) FTIR (Fourier transform (Czech) استفاده شد. آزمون Czech) (Czech) infrared spectroscopy) ۴۰۰cm⁻¹ تا ۴۰۰۰cm⁻¹ تا ۴۰۰۰cm⁻¹ با تفکیکپذیری ۴۰cm⁻¹ انجام شد.

		• • • • •	•	
زمان نگهداری در بیشترین دما (min)	سرعت گرمایش (C/min°)	فشار نهایی زینتر (MPa)	دمای نهایی زینتر (°C)	نام چرخه
١.	۲.	٨٠	140.	C01
١.	۱۰۰	٨٠	140.	C02
١.	۱۰۰	٨٠	180.	C03
١.	۵۰	٨٠	180.	C04
۱۵	۵۰	٨٠	180.	C05
۱۵	۵۰	۱۰۰	180.	C06

جدول ۱ – چرخههای مختلف زینتر پلاسمای جرقهای

جر قەاي	يلاسماي	ن ز بنتر	ن عمليات	ىدنەھا تحت	ز بنتر	۲– شرایط	جدول
~ / .	U	//	••	• •	//		

شرايط تهيه بدنه خام	چرخه عملیات حرارتی	روش پر کردن قالب	کد نمونه
	C01		PS01
ندارد	C02	پودر (بدون شکلدهی)	PS02
	C03		PS03
	C01		ES01
	C02		ES02
SL15 . Y · N .U	C04		ES04
	C05	استفاده از بدنه خام تهیه شده به روش الکتروفورتیک	ES05
	C06		ES06
SL15 . ۶۰۱ .U	C06		ES07
SL15 .2.1 .U	C06		ES08

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 🏾



شکل ۲- ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه PS01 زینتر شده تحت شرایط دمای Ta، سرعت گرمایش Ra، زمان نگهداری ta و فشار نهایی Pa.

نمودار عبور نور را می توان به سه بخش عمده تقسیم کرد عبور در ناحیه ابتدایی نمودار یا زیر سه میکرومتر، عبور در ناحیه میانی یا محدوده سه تا پنج میکرومتر و عبور در ناحیه انتهایی. در ناحیه انتهایی قسمت مهم طول موجی است که در آن عبور شروع به کاهش می کند. این طول موج معروف به Cut of Wavelength می طول موج قطع است. عبور در ناحیه اول وابسته به تخلخلهاست، در ناحیه دوم میزان مزدانهها و فواص ذاتی ماده تعیین می کند [۱, ۱۷, ۱۸]. بنابراین کاهش عبور در شکل ۲ در قسمت اول (به خصوص مرزدانهها و خواص ذاتی ماده تعیین می کند [۱, ۱۷, ۱۸]. ناحیه اول (به خصوص مرزدانه و بسیار بنابراین کاهش عبور در شکل ۲ در قسمت اول (به خصوص زیادی است که در اثر زینتر ناقص بدنه بوجود آمدهاند. در تصویر رشد بیش از حد دانهها و غیر نرمال بودن این رشد نیز دیده می شود که سبب شده عبور در ناحیه دوم کاهش قابل توجهی پیدا کند. طول موج قطع نیز به کمتر از ۵/۵ میکرون

رسیده که نشان از غیر یکنواخت بودن مرزدانهها دارد. شکل ۳ بدنه ES01 را با همان شرایط زینتر (C01) نـشان میدهد. در این بدنه از قطعه تهیه شده تحت فرایند رسـوب نشانی الکتروفورتیک استفاده شد. بدنه در پتانسیل الکتریکی ۲۰ ولـت و فاصـله بـین الکتـرود ۱ سـانتیمتـر تهیـه شـد. همانطور که در ریزساختار نشان داده شـده دیـده مـیشـود، دانهها نظم بهتری پیدا کرده و همچنین تخلخلها نسبت به بدنه پودری کاهش چشمگیری پیدا کردهانـد. در ایـن بدنـه اندازه دانهها بیشتر از ۵۰۰ نانومتر است در حالی که در بدنـه پودری اندازه دانهها در حـدود ۱ میکـرون و بیـشتر است. کاهش اندازه دانه ما در مـدود ۱ میکـرون و بیـشتر است. کاهش اندازه دانه ما در مـدود ۱ میکـرون و بیـشتر است. گاه سبب شده است میـزان عبـور در ناحیـه کانه سبب شده است میـزان عبـور در ناحیـه میانی نمودار افزایش یابد. همچنین یکنواختی بیشتر بدنـه و مانی نمودار افزایش یابد. همچنین یکنواختی میشتر ادم. و میانی نمودار افزایش یابد. همچنین یکنواختی میشتر ادم. و میانی نمودار افزایش یابد. همچنین یکنواختی میشتر است.



میکرون نیز افزایش یافته است. پس نظم ایجاد شده در اثر فرایند رسوب نشانی الکتروفورتیک سبب تاثیر بهتر فرایند زینتر شده است. اما در هر صورت میزان عبور همچنان با مقادیر تئوری فاصله زیادی دارد.



شکل ۳– ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES01 زینتر شده تحت شرایط دمای .P_a، سرعت گرمایش ،R_a، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی ،T_a

از آنجایی که در بدنه PS01 و ES01 رشد دانه زیادی مشاهده شد این امر مربوط به سرعت کم فرایند زینتر بود. لذا زینتر با سرعت بیشتری در دو بدنه پودری و تهیه شده به وسیله رسوب نشانی الکتروفورتیک انجام گردید (شرایط چرخه C01 در جدول ۱). شکل ۴ ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج عبوری از بدنه پودری و شکل ۵ بدنه رسوبدهی شده به روش الکتروفورتیک را نشان میدهد. در بدنه پودری رشد دانه کمتر شده و اندازه دانهها به کمتر از ۲۵۰ نانومتر رسیده است و البته میزان تخلخلها کاهش زیادی نیافته است. لذا میزان عبور نسبت به میزان عبور با سرعت گرمایش پایین تر در دو ناحیه اول و

دوم افزایش یافته است و یک پیک جذب عمیق در ناحیه حدود سه میکرون دیده می شود. بر اساس معیار هریس [۱] این جذب ناشی از تخلخل هایی با اندازه حدود ۱۵۰ نانومتر است. عدد ۱۵۰ نانومتر بر اساس تقسیم طول موج جذب بر عدد ۲۰ بدست می آید که از نتایج تجربی حاصل شده است. این اندازه تخلخل ها به خوبی در تصویر ریز ساختار دیده می شود. طول موج قطع نیز نسبت به بدنه PS01 کمی افزایش یافته است. سطح عبور نمودار در ناحیه میانی نیز چند درصدی افزایش یافته است. عبور در طول موج ۲/۵ میکرون حدود ۲۵ درصد است که در بدنه PS01 این مقدار میکرون حدود ۲۵ درصد است که در بدنه PS01 این مقدار



شکل ۴– ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه PS02 زینتر شده تحت شرایط دمای .P_a سرعت گرمایش ،R_b زمان نگهداری t_a و فشار نهایی .P_a

در بدنه ES02 نیز مانند PS02 اندازه دانهها کاهش یافته و تخلخلهای کمتری دیده می شود. میزان نسبی عبور نور در طول موج ۲/۵ میکرون به حدود ۸۰ درصد رسیده است و عبور در ناحیه میانی ۶۰ درصد است. اما طول موج قطع



نسبت به سه بدنه دیگر کاهش یافته. سرعت گرمایش بالا سبب شده مرزدانههای تمیزی تشکیل نشود هرچند رشد دانه کمتر شده است. در این بدنه نیز نظم تشکیل شده در اثر فرایند رسوب نشانی الکتروفورتیک سبب شده است عبور و ریز ساختار نسبت به بدنه پودری افزایش یابد.



شکل ۵– ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES02 زینتر شده تحت شرایط دمای .P_a، سرعت گرمایش R_b، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی .P_a

از آنجایی که در دو چرخه بالا رشد دانه بسیار زیادی دیده می شود می توان این رشد دانه را به دمای بالای زینتر نسبت داد. لذا بدنه ها در دمای زینتر پایین تری زینتر شدند (چرخه CO3). در این چرخه سرعت گرمایش تغییر نکرده است. کاهش دمای زینتر سبب شده است که رشد دانه در محدوده کاهش دمای زینتر سبب شده است که رشد دانه در محدوده تخلطهای درشت وجود دارد. عبور بدنه SO3 نسبت به SO2 در طول موج ۲/۵ میکرون تغییری نکرده، در ناحیه میانی عبور به مقادیر تئوری نزدیکتر شده و طول موج قطع تغییر چندانی نکرده است. همچنین هنوز یک پیک جذب

قوی در ناحیه حدود ۳ میکرون دیده می شود که ناشی از تخلخلهای بزرگ است. برای این شرایط زینتر (CO3) بدنه اولیه تهیه شده در فرایند الکتروفورتیک زینتر نشد و شرایط زینتر به CO4 تغییر داده شد. در این شرایط سرعت گرمایش کاهش یافت و به محدودهای مابین R_a و R_b تغییر داده شد تا کاهش دمای زینتر با استفاده از کاهش سرعت گرمایش جبران شود و تخلخلهای بدنهها حذف گردد.



شکل ۶– ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه PS03 زینتر شده تحت شرایط دمای .P_a، سرعت گرمایش R_b، زمان نگهداری t_a و فشار نهایی .P_b

شکل ۷ بدنه تهیه شده در شرایط زینتر CO4 را نشان میدهد. بدنه خام تحت فرایند رسوب نشانی الکتروفورتیک تهیه گردید. در این بدنه دانهها کمی رشد کردهاند اما زینتر بدنه بهتر شده و تخلخلها کوچک شدهاند. مرزدانهها منظمتر شده و لذا طول موج قطع افزایش یافته است. عبور در ناحیه میانی بهتر شده که نتیجه کنترل تخلخلهاست اما عبور در طول موج ۲/۵ میکرون کاهش یافته که ناشی از رشد دانهها تا محدوده حدود حدود ۳۰۰ نانومتر است. برای

🔗 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



افزایش چگالی بعد از زینتر و کاهش میزان تخلخلها زمان نگهداری در دمای زینتر بهینه شد.



شکل ۷– ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ${\rm ES04}$ زینتر شده تحت شرایط دمای ${\rm Fa}_{\rm a}$ ، سرعت گرمایش ${\rm R}_{\rm a}$ ، زمان نگهداری ${\rm t}_{\rm a}$ و فشار نهایی ${\rm T}_{\rm b}$

شکل ۸ نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج و ریزساختار بدنه زینتر شده تحت چرخه عملیات حرارتی C05 را نشان میدهد. با افزایش زمان نگهداری در دمای زینتر میزان عبور نور در ناحیه میانی تغییر چندانی نکرده اما میزان عبور نور در طول موج ۲/۵ میکرون افزایش یافته است. همچنین میزان جذب نور در محدوه میانی نمودار کاهش یافته. هر دو مورد در اثر کنترل اندازه و میزان تخلخلهاست که در اثر زینتر مطلوب بدنه ایجاد شده است. در تصویر ریزساختار شکل ۸ نیز تخلخلهای کمتری دیده میشود. اما در اثر افزایش زمان زینتر مقداری رشد غیر نرمال دانهها دیده میشود. به طوری که دانههای بسیار ریز در کنار دانههای بسیار درشت دیده میشوند. این رشد غیر نرمال دانههای بسیار درشت دیده میشوند. این رشد غیر نرمال

عبور نور تئوری است. برای جبران این مشکل فشار زینتر در فرایند زینتر پلاسمای جرقهای افزایش یافت.

شکل ۱۰ نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج و ریزساختار بدنه زینتر شده در شرایط فشار بالاتر را نشان میدهد. با این کار اندازه دانههای غیرنرمال بسیار کمتر شدند و عبور در ناحیه میانی افزایش یافت. میزان جذب نور در ناحیه بعد از ۶/۵ میکرون کمتر شد و طول موج قطع چند نانومتر افزایش پیدا کرد. اما هنوز هم مقداری رشد دانه غیر نرمال دیده می شود.

در تمام بدنه ها شرایط رسوب نشانی الکتروفورتیک در میدان ۷۰ ولت و فاصله بین الکترود ۱ سانتی متر انجام گرفت. نتایج تخلخل سنجی (شکل ۹) ناشان داد که این بدنه ها دارای تخلخل های ۱۰۱ نانومتری هستند. این اندازه تخلخل در بدنه های اولیه میتواند سبب رشد دانه غیر نرمال و همچنین برخی تخلخل های باقیمانده در بدنه زینتر شده باشد. لذا چرخه زینتر CO6 برای بدنه های تهیه شده در فرایند ۶۰ ولت و فاصله الکترود ۱ سانتی متر تکرار شد.



شکل ۸– ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES05 زینتر شده تحت شرایط دمای .P_a، سرعت گرمایش .R₀ زمان نگهداری t_b و فشار نهایی .P_a



میزان تخلخل در بدنه زینتر شده نیز کاهش پیدا کرده است. رشد غیر نرمال دانهها کاهش یافته است و میزان عبور در طول موج ۲/۵ میکرون افزایش یافته است. سطح عبور ناحیه میانی نیز به مقادیر بالاتری افزایش یافته است.



شکل ۱۱– ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES07 زینتر شده تحت شرایط دمای ۲_b، سرعت گرمایش .P_b.

با کاهش اندازه تخلخل بدنه اولیه به میزان ۵۳ نانومتر در بدنه ۵۰۱ (شکل ۹) و استفاده از همان چرخه زینتر، میزان عبور از ابتدای نمودار تا طول موج قطع از یک سطح برخوردار بوده و به میزان تئوری افزایش یافته است (شکل ۱۲). در ریز ساختار مشاهده شده نیز هیچگونه تخلخلی دیده نمی شود و مرزدانه ها تمیز و رشد غیرنرمال دانه ها نیز دیده نمی شود. این ریز ساختار سبب شده است که میزان عبور نور به میزان تئوری افزایش یابد. لذا با کاهش اندازه تخلخل بدنه اولیه و ایجاد یک ریز ساختار منظم و با توزیع تخلخل



شکل ۹– توزیع تخلخل در بدنههای ۷۰۱، ۶۰۱ و ۵۰۱ بعد از بهینهسازی زمان اولتراسونیک و پیرسازی در بار جامد ۱۵ گرم آلومینا در ۱۰۰ میلیلیتر اتانول





شکل ۱۰ – ریزساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES06 زینتر شده تحت شرایط دمای T_b ، سرعت گرمایش R_c ، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_b .

شکل ۱۱ ریزساختار و عبور بدنه ۶۰۱ را تحت چرخه زینتر C06 نشان میدهد. با کههش اندازه تخلخه بدنه اولیه

نیز عبور بدنه را افزایش داده و از ایجاد پیکهای جذبی جلوگیری کرد. لذا بهترین شرایط زینتر زمانی موثر خواهد بود که ریزساختار بدنه اولیه مناسب باشد.



شکل ۱۲ – ریز ساختار و نمودار درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج بدنه ES08 زینتر شده تحت شرایط دمای T_b، سرعت گرمایش R_c، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_b.

شکل ۱۳، تصاویر ریزساختار بدنه ES08 را با بزرگنمایی بیشتر نشان میدهد. همانطور که مشخص است مرزدانه ها کاملاً تمیز هستند و ناخالصی و تخلخل در نقاط سهگانه کاملاً حذف شدهاند.

برای مقایسه بین تغییرات عبور نور در بدنههای مختلف نمودارهای عبور بدنهها با یک دیگر مقایسه شدند. شکل ۱۴ تفاوت بین بدنههای پودری و بدنههایی که با قطعه خام تولید شده از فرایند الکتروفورتیک تولید شدهاند را نشان میدهد. در شکل ۱۵ نیز عبور بدنههای مختلف که بدنه خام آنها از طریق فرایند الکتروفورتیک تولید شده است، با یک دیگر مقایسه شدهاند. محدوده عبور نور ۳ تا ۵ میکرون که

محدوده مناسب برای طیف مادون قرمز نزدیک است در تصویر با دقت بیشتری نشان داده شده است. عبور از حدوده ۵۲ درصد تا ۷۷ درصد در طول موج ۳ میکرون با تغییر فرایند زینتر و تهیه بدنه خام اولیه تغییر کرده است.



شکل ۱۳ – ریزساختار بدنه ES08 زینتر شده تحت شرایط دمای T_b، سرعت گرمایش R_c، زمان نگهداری t_b و فشار نهایی P_b با بزرگنمایی بالاتر نسبت به شکل ۱۲



شکل ۱۴– تغییرات درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج نور مادون قرمز در بین بدنههای پودری و تولید شده از بدنهها تهیه شده به روش الکتروفورتیک.





شکل ۱۵– تغییرات درصد نسبی عبور نور بر حسب طول موج نور مادون قرمز در بین بدنههای مختلف تولید شده از طریق فرایند الکتروفورتیک.

در این شکلها دو نکته قابل توجه است یکی پیک جذب دوگانه در ناحیه حدود ۴/۵ میکرون (مشخص شده با محدوده R2 در شکل) و یک پیک جذب در ناحیه حدود ۳/۵ میکرون (مشخص شده با محدوده R1 در شکل)، که ۳/۵ میکرون (مشخص شده با محدوده R1 در شکل)، که شود. این دو پیک به دلیل انجام آزمون در هوا دیده میشوند.

آنالیز اشعه ایکس همه نمونهها نشان داد که فاز تشکیل شده کاملاً به صورت کوراندوم بوده و دیگر فازهای آلومینا در ساختار (البته با دقت این آنالیز) دیده نمی شود (شکل ۱۶). از تمام نمونههای زینتر شده که قبلاً به وسیله فرایند رسوبنشانی الکتروفورتیک شکل داده شده بودند به روش چگالی سنجی ارشمیدس آزمون چگالی سنجی انجام شد. همه نمونهها دارای دانسیته نسبی ۹۹/۹ درصد به بالا بودند. این عدد با در نظر گرفتن دانسیته آلومینا با ساختار کوراندوم

شکل ۱۶– آنالیز اشعه ایکس بدنه ES08. فاز ساختار ایجاد شده کاملاً کوراندوم بوده و ساختارهای دیگر آلومینایی مشاهده نمیشود.

۴- نتیجهگیری

با استفاده از رسوب نشانی الکتروفور تیک در پتانسیل الکتریکی ۵۰ ولت و فاصله بین الکترودهای ۱ سانتی متر اندازه تخلخل بدنه بدست آمده به ۵۳ نانومتر رسید. با زینتر این بدنه در دمای ۱۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه این بدنه در دمای ۱۳۵۰ درجه بر دقیقه، بدنه ای با میزان و با سرعت گرم کردن ۵۰ درجه بر دقیقه، بدنه ای با میزان عبور نور بالاتر از ۸۰ درصد در طول موج ۲/۵ میکرون بدست آمد.

مراجع

- [1] Harris DC," Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance" SPIE Press. 1999.
- [2] Schmid F, Khattak CP, Rogers HH, et al. "Current status of very large sapphire crystal growth for optical applications", pp 70–76, 1999.
- [3] Krell A, Blank P, Ma H, et al " Processing of High-Density Submicrometer Al₂O₃ for New Applications." J Am Ceram Soc, Vol 86, pp 546–53, 2003.
- [4] Bernard-Granger G, Guizard C,

♦ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



Vol 25, pp 723-726. 1999.

- [15] Li J, Ye Y. "Densification and Grain Growth of Al₂O₃ Nanoceramics During Pressureless Sintering". J Am Ceram Soc, Vol 89, pp 139–143, 2006.
- [16] Milani M, Zahraee SM, Mirkazemi SM. "Influence of Electrophoretic deposition parameters on pore size distribution of doped nano alumina paltes". Ceramics-Silikáty, Vol 60, pp 299-307,2016.
- [17] Harris DC. "Durable 3-5 μm transmitting infrared window materials". Infrared Phys Technol, Vol 39, pp 185–201, 2016.
- [18] Tropf WJ, Harris DC. "Mechanical, Thermal And Optical Properties Of Yttria And Lanthana-Doped Yttria". pp 9–19, 1989.

Monchalin N. "Sintering of an Ultrapure α -Alumina Powder: II. Mechanical, Thermo-Mechanical, Optical Properties, and Missile Dome Design". Int J Appl Ceram Technol, Vol 8:, pp 366–382, 2011.

- [5] Wei GC, Hecker A, Goodman DA. "Translucent polycrystalline alumina with improved resistance to sodium attack". J Am Ceram Soc, Vol 84, pp 2853–2862, 2001.
- [6] Scott C, Kaliszewski M, Greskovich C, Levinson L. "Conversion of Polycrystalline Al₂O₃ into Single-Crystal Sapphire by Abnormal Grain Growth". J Am Ceram Soc, Vol 85, pp 1275–1280. 2002.
- [7] Krell A, Schädlich S." Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics". Mater Sci Eng A , Vol 307, pp 172–181. 2001.
- [8] Peelen JGJ, Metselaar R. "Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina". J Appl Phys, Vol 45, pp 216– 220. 1974.
- [9] Apetz R, van Bruggen MPB. "Transparent Alumina: A Light-Scattering Model". J Am Ceram Soc, Vol 86, pp 480–486. 2003.
- [10] Du H." Mie-Scattering Calculation". Appl Opt 43:1951, 2004.
- [11] Krell A, Klimke J, Hutzler T." Advanced spinel and sub-µm Al₂O₃ for transparent armour applications" J Eur Ceram Soc, Vol 29, pp 275–281, 2009.
- [12] Yang Q, Zeng Z, Xu J, et al. "Effect of La2O3 on Microstructure and Transmittance of Transparent Alumina Ceramics". J Rare Earths, Vol 24, pp 72– 75, 2006.
- [13] 13. Powers R, Mitoff S, King R, Bielawski J A "beta-alumina fabrication scheme with some special features". Solid State Ion , Vol 5, pp 287–290, 1981.
- [14] Zeng W, Gao L, Gui L, Guo J "Sintering kinetics of α-Al₂O₃ powder". Ceram Int,



شبیهسازی تغییرشکلهای پیرویلاستیک بدنههای سرامیکی در هنگام فرایند زينتر حالت مايع بهكمك آناليز اجزاي محدود

حامد يعقوبي'، اسمعيل صلاحي"*، فاطمه طاعتي اصيل"

ٔ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، ٔ دانشیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، ً استادیار، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نیمههادیها

* e-salahi@merc.ac.ir

حكىدە:

اطلاعات مقاله: هر گونه تغییر شکل ناخواسته و برگشتناپذیر در بدنههای سرامیکی در هنگام فرایند زینتر حالت مایع که ناشی دریافت: ۲۱ فروردین ۱۳۹۶ از اثر همزمان تنشهای مکانیکی و حرارتی است، به تغییر شکلهای پیروپلاستیک مشهور هـستند. ایــن تغییــر یذیرش: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶ شکل ها به صورت های مختلفی مانند کاهش دقت ابعادی، اعوجاج، ترک و یا انهـدام قطعـه سـرامیکی، خـود را نشان می دهند. اصلاح این تغییرشکل ها پس از زینتر بدنههای سرامیکی با فرایندهای گران قیمتی مانند. تراشکاری و پرداخت کاری در بعضی موارد امکان پذیر خواهدبود؛ در غیر این صورت، فرایند تولید بدنه سرامیکی باید از ابتدا به گونهای تکرار شود تا از ایجاد مجدد این تغییر شکل هـا جلـوگیریشـود. بنـابراین، پـیش بینـی و شبیه سازی مقدار و محل این تغییر شکل ها همواره از اهمیت بسیار زیادی در بین محققان و تولید کنندگان بدنههای سرامیکی برخوردار بوده است. تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی با دمــا بــرای بدنــههـای ســرامیکی در هنگام زینتر حالت مایع نقش اساسی در پیش بینی این تغییرشکل های پیروپلاستیک و در نهایت دقت ابعـادی بدنه نهایی دارد. در این تحقیق، نخست بر اساس آزمون انحراف سنجی روی نمونه های سرامیکی، یک مدل ریاضی برای معادله میزان تغییرشکل پیروپلاستیک با زمان زینتر و سپس، مدل ریاضی دیگری برای معادلـه ضریب گرانروی دینامیک با دمای زینتر، به کمک روش AIC انتخاب شد. مدل های انتخاب شده در معادلات بنیادی فرایند زینتر حالت مایع، جایگزین و با روش آنالیز اجزای محدود به کمک زیربرنامه خزش در نـرم افـزار آباكوس، حل شدند. تطابق قابل قبول بين نتايج فرايند شبيه سازي و آزمون انحراف سنجي، حاكي از انتخاب صحیح مدل ریاضی انتخاب شده در این تحقیق است. تکرار پذیری، صحت و دقت سنجی مدل ریاضی انتخاب شده با دو آزمون تجربی دیگر شامل آزمون زینترخم شی و زینترحالت آزاد، انجامشد. پس از تایید تکراریدیری، صحت و دقت فرایند شبیه سازی، به پیش بینی و مقایسه با شواهدتجربی بـرای چنـدین خاصـیت مهم فیزیکی و مکانیکی بدنه سرامیکی در هنگام زینتر حالت مایع پرداخته شد. از این خواص مهم، می توان بـه انقباض جهتدار، چگالی نسبی و توزیع آن، ضریبموثر برشیگرانرو، ضریبموثر حجمیگرانرو، تنش موثر زینتـر و تنش هیدرواستاتیک اشارهنمود. نتایج حاکی از توزیع غیریکنواخت چگالی در نمونههای آزمون انحرافسنجی و زینترخمشی است؛ رفتار جهتدار انقباض برای نمونههای سرامیکی ساختهشده بـه روش ریختـهگـری نیـز مشاهده گردید؛ تنش موثر زینتر همواره از تنش هیدرواستاتیک بزرگتر است، که منجر به ادامه و تکامل فراینـد زینتر می شود. تغییرات ضریب موثر حجمی گرانرو با زمان زینتـر، توقـف در شـیب نزولـی انقبـاض حجمـی در مراحل پایانی فرایند زینتر را نشان میدهد؛ که این رفتار نیز با آزمون دیلاتومتری ثابت شد.

کليد واژه:

تغييـر شـكل پيروپلاسـتيك، أنـاليز اجزای محدود، ضریب گرانـروی دینامیک، پرسلان سخت، زینتـر حالت مايع

نيز دارد. علاوهبر اين، با تغيير اندكي در مواد اوليه، شـرايط

ساخت و یا زینتر بدنه، تغییر شکلهای پیرویلاستیک بدنه

نهایی، ممکن است به شدت تغییر نماید. در نتیجه، چرخه

فرايند سعي وخطا تكرار خواهد شد تا تغيير شكل هاي

پيروپلاستيک، قابليت کنترل و پيش بيني پيدا نمايند[۱۰-۴].

یکی دیگر از روش ها برای پیش بینی و اصلاح تغییر

شکل های پیروپلاستیک، شبیهسازی و مدل سازی است. در

این روش، شبیهسازی شکلنهایی بدنـه سـرامیکی پـس از

زینتر انجام و طراحی قسمتهایی از بدنیه کیه دچار تغییر

شكل پيروپلاستيک مي شوند، اصلاح خواهند شد. اصلاح

طراحی بدنهسرامیکی باید به گونهای انجامشود تا این تغییر

شکلها به حداقل مقدار خود برسد. برای اجاری این نوع

شبيهسازيها نياز به يک مدل جهت توصيف هرچه بهتر

فرايند زينتر است. بهمنظور افزايش دقت اين مدلها براي

شبیهسازی زینتر حالت مایع، باید عوامل تاثیر گذار در

ریزساختار مانند نیروهای مویینگی^۷ ناشی از حضور فاز مذاب

درون تخلخلها، شيوه آرايـش^ ذرات جامـد، يديـده رشـد

دانهها، جوانهزنی و رشد فازهای جدید، رفتار چگالش و

انقباض حجمی ٔ و … درنظـر گرفتـه شـود. نیـروی جاذبـه،

نيروي اصطكاك و مقدار سطح تماس بين بدنه سراميكي و

نسوزهای نگهدارنده در کورههای یخت، جهتگیری

ترجیحی صفحات کائولن در هنگام شکلدهی بدنههای

سرامیکی، چگالی ناهمسان و ... نیز بهعنوان دیگر عوامل



۱– مقدمه

فرایند زینتر حالت مایع^۱ یک مرحله اصلی و حساس در تولید بدنههای سرامیکی است. تاثیر هـم زمـان تـنش مکـانیکی ناشی از وزن بدنه سرامیکی و تنش حرارتـی ناشـی از عـدم یکنواختی در دما، منجر بـه تغییـر شـکلهـای ناخواسـته و برگشتناپذیر در بدنه سرامیکی پس از زینتر خواهد شد. این تغییر شکلها که گاهی منجر بـه عـدم کـارایی لازم بدنـه، کاهش دقت ابعادی، ترک و یا شکست آن میشود، به تغییر شکلهای پیروپلاستیک^۲ معروف هستند. بـهعبـارت دیگـر، مقدار کمتر تغییر شکل پیروپلاستیک بهمفهوم ثبات و دقت ابعادی بیشتر بدنه سرامیکی پس از فرایند زینتر است. ایـن تغییر شکل و اعوجاجها^۳ ناشی از جریان گرانرو فـاز مـذاب^۴ در بدنه و تاثیر همزمان نیروی جاذبه و دما در هنگام فراینـد زینتر حالت مایع است [۵–۱].

اصلاح تغییر شکلهای پیروپلاستیک برای بدنه سرامیکی پس از زینتر، یک فرایند پیچیده و نیازمند صرف زمان و هزینههای زیاد پرداختکاری⁶ و ماشینکاری است [۷–۳]؛ بنابراین همواره یافتن روشهایی برای پیشبینی و اصلاح این تغییر شکلها قبل از فرایند زینتر از اهداف اصلی محققان در این زمینه بودهاست. یکی از مهمترین این روشها، سعی و خطا² است. این روش علاوه بر هزینههای زیاد ساخت مدل، قالب و نمونههای متعدد، نیاز به زمان زیاد

- Densification
- ¹⁰ Shrinkage

⁴ Viscose flow deformation

تاثیرگذار باید در نظرگرفته شود [۱۳–۷].

⁷ Capillary force

⁸ Arrangement

¹ Liquid phase sintering process

² Pyroplastic deformation

³ Distortion

⁵ Finishing

⁶ Trial and error



محیطهای پیوسته توسط محققانی مانند اولوسکی، شیما^۷، شیناگاوا و … ارایه شده است[۲۶–۱۵]. این رابط ه براساس معادلات ترمودینامیک فرایندهای برگشتناپذیر برای مواد گرانرومتخلخل است. یک بدنه متخلخل سرامیکی در حالت خام به عنوان یک ماده دو فازی شامل فاز ماده (اسکلت بدنه متخلخل) و فاز تخلخل ها در نظر گرفته می شود. معادل ه بنیادی فرایند زینتر به صورت رابطه (۱) است [۲۶–۲۰].

$$\dot{\epsilon}_{ij}^{in} = \frac{\sigma_{ij}'}{2G_P} + \frac{(\sigma_m - \sigma_s)}{3K_P} \delta_{ij} \qquad (N$$

در رابطه (۱) تنش انحرافی^۸ σ'_{ij} ، ضریب موثر برشی گران رو G_{ij} G_{ij} مقاومت ماده در برابر تغییر شکل، ضریب موثر G_P نشانگر مقاومت ماده در براب رتغییر ات حجمی گرانرو K_P نشانگر مقاومت ماده در براب رتغییرات \hat{c}_{ij}^{in} ، ندرخ کرنش غیرالاستیک σ_{in} \hat{c}_{ij}^{in} ، \hat{c}_{ij}^{in} میررالاستیک σ_{in} موثر (انقباض حجمی)، نرخ کرنش غیرالاستیک σ_{m} متن زینتر M یا تنش لاپلاس σ_s ، تنش هیدرواستاتیک σ_m و دلتای کرونکر δ_{ij} است. ضرایب موثر برشی و حجمی و دلتای کرونکر از δ_{ij} است. ضرایب موثر برشی و حجمی از رابر و مطابق با رابطه (۲) و (۳) وابسته به مقدار تخلخل نسبی بدنه سرامیکی θ و ضریب گرانروی دینامیک^{۱۱} آن (۲).

$$G_P = (1 - \theta)^2 \eta \tag{Y}$$

$$K_P = \frac{4(1-\theta)^2}{3\theta}\eta \qquad (\forall$$

ضریب گرانروی دینامیک بدنه η به دما وابسته است، که برای محاسبه آن باید از روشهای تجربی استفادهشود. ایـن

- ⁸ Deviatoric stress
- ⁹ Effective shear viscosity
- ¹⁰ Effective bulk viscosity
- ¹¹ Sintering stress
- ¹² Dynamic viscosity

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 👌

راج و همکارانش [۱۵–۱۰] تاثیر متغیرهای شکل دهبی ب ناهمسانگردی انقباض بدنههای آلومینایی شکل داده شده به روش ریخته گری نواری ٔ در هنگام زینتر بررسی نمودند. اولوسکی و همکارانش [۱۸–۱۶] با درنظر گرفتن معادلات بنیادی تغییر شکل خزش، بریایه مکانیک محیطهای پیوسته یکی از بهترین مدلها را برای توصیف فرایند زینتر حالت مايع ارايه دادهاند. شيناگاوا[†] و همكارانش [۲۰–۱۹] مناشا انقباض و چگالی ناهمسانگرد^۵ بدنههای آلومینایی شکل داده شده به روش پرس تکجهته پس از فرایند زینتر را مطالعه نمودند. در این بین بعضی از محققین به تغییر شکل های پودرهای فلزی در هنگام زینتر پرداختهاند اما به دلیل تشکیل فاز مذاب کمتر و هزینههای کمتر تراش کاری و پرداخت کاری این بدنه ها، از حساسیت کمتری نسبت به زینتر حالت مایع پودرهای سرامیکی برخورداراست. محققان دیگر به بررسی تغییر شکلهای پیروپلاستیک بدنههای چینی بهداشتی و پرسلانهای نرم نیز پرداختهاند [۲۰–۱۵]؛ از ویژگی مهم این بدنهها دمای زینتر حدود ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و مقدار فاز مذاب کم (کمتر از ۶۰ درصد وزنی) است. پرسلان سخت به عنوان یکی از مهمترین بدنه های مهندسی و صنعتی در سرامیکها به دلیل تشکیل فاز مذاب زیاد (بیش از ۶۰ درصد وزنی) و دمای زینتر بالا (حدود ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد) همواره از اهمیت زیادی در بین محققین برخوردار است [۱۸–۱۰]. معادله بنیادی^ع فرایند زینتر با ترکیب علیم میواد و مکانیک

¹ Raj

- ² Tape casting
- ³ Olevesky
- ⁴ Shinagawa
- ⁵ Anisotropic
- ⁶ Constitutive equation

⁷ Shima



ضریب با رابطه (۴) و از طریق آزمون انحرافسنجی^۲ که در ادامه به شرح آن پرداخته شده است، محاسبه خواهد شد [۲۶–۱۸].

$$\dot{\delta} = \frac{5\rho g L^4}{32\eta h^2} \tag{f}$$

در رابطـه (۴) مقـدار نـرخ انحـراف نمونـه در آزمـون انحراف سنجی δ ، فاصله بین دو تکیه گاه L، شتاب گـرانش زمین g، چگالی توده نمونـه ρ و ضـخامت نمونـه h اسـت. منظور از نرخ انحراف نمونه در رابطـه (۴)، مـشتق انحـراف نمونه نسبت به زمان است.

تنش زینتر به دلیل نیروه ای مویینگی ناشی از حضور ف از مذاب درون تخلخل ها است که با رابطه (۵) محاسبه خواهد شد [۲۶–۱۵].

$$\sigma_s = \frac{3\gamma}{2r_0}(1-\theta)^2 \tag{(a)}$$

در رابطه (۵) مقدار کشش سطحی فاز مذاب γ و شعاع متوسط ذرات r_0 است.

همان طور که پیش تر اشاره شد در روش سعی و خطا، فرایند طراحی، ساخت قالب و فرایندهای ساخت بدنه سرامیکی به طور متناوب در حال تکرار شدن است تا قطعه نهایی پس از زینتر به شکل مطلوب خود برسد. تعداد دفعات تکرار چرخه سعی و خطا وابسته به صحت و دقت فرایندهای طراحی و ساخت بدنه است. شناخت کامل رفتار پیروپلاستیک یک بدنه سرامیکی به کمک آزمونهای ساده، ارزان قیمت و تکرارپذیر مهمترین و ضروری ترین ورودی فرایند شبیه سازی به منظور کاهش تعداد دفعات چرخه

¹ Fleximetry

سعی و خطا، و در نهایت قیمت تمام شده قطعه سرامیکی است.

۲- فعالیتهای تجربی

نمونههای پرسلان سخت^۲ با ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱، درون جارمیل به مدت ۴۸ ساعت آسیاب تا دوغاب تهیه شده پس از عبور از الک مش ۴۵ میکرون و آهنربای ۵ هزار گاوس به منظور حذف ناخالصی های آهان، درون قالبهای گچی ریخته گری شود. پس از ۱۵ دقیقه، نمونهها از درون قالب خارج و درون خشککن با دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند. ابعاد نمونهها پس از خشک شدن کامل معادل ۲۶۰×۳۶×۸/۸ میلیمتر است. تصویر این نمونه های ریخته گری شده در شکل ۱– (الف) نشان داده شده است.

جدول ۱ – آنالیز XRF بدنه پرسلان سخت ساخته شده

L.0.I	MgO	CaO	K_2O	Na ₂ O	TiO ₂	${\rm Fe_2O_3}$	Al_2O_3	SiO ₂	نام ماده
۷/۲	•/۵	• /۶٧	١/٧٧	•/٣٣	•/•۵	•/٣٢	۲۵/۷	۶۳/۵	مقدار (درصد)

همچنین با دوغاب سرامیکی ساخته شده پس از افزودن ۱ درصد چسب پلی وینیل الکل، به کمک خشکافشان^۳، گرانول ساخته شد. تصویر میکروسکوپ نوری این گرانول ها در شکل ۱– (ب) نشان داده شده است. گرانول های تولید شده در یک قالب فولادی و صلب به کمک پرس تکجهته با فشاری معادل ۴۰ بار، با طول و عرض ثابت ۱۰۳×۲۲ میلیمتر پرس شدند. ضخامت این نمونه ها متغیر و معادل ۱۶/۵، ۵/۹ و ۷

² Hard porcelain

³ Spray drier

۶۶ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



نمونههای خام، مطابق با برنامه حرارتی^۲ نشان داده شده در شكل ٣ داخل كوره الكتريكي با حجم ٢٠ ليتر يخت شدند. آزمون انحراف سنجى يا انحراف از وسط^٣ نمونه ها بهمنظور محاسبه تابع ميزان انحراف با زمان زينتر، مشتق آن نسبت به زمان و در نهایت محاسبه ضریبگرانروی دینامیک مورد استفاده قرار می گیرد. شیوه قرار گیری نمونهها روی پایه نـسوز در این آزمون که در شکل ۴- (الف) نشانداده شده است، منجر به کمینهشدن اثر نیروی اصطکاک و بیشینه تاثیر نیروی جاذبه خواهد شد. در این آزمون، نمونه خام در هنگام زینتر علاوه بر انقباض حجمی، بهدلیل اثر نیروی وزن، دچار خمش از وسط نیز می شود. اندازه گیری میزان این خمش با زمان زینتر، تابع جابهجایی با زمان را مشخص خواهدکرد. برای اندازهگیری میزان صحت ، دقت و تکراریذیری مدل ارایه شده و فرایند شبیهسازی در این تحقیق، دو آزمون تجربی زیر نیز طرحریزی شدند. نمونهها در این دو آزمون، هنگام زینتر بر روی پایههای نسوز به صورت شکل ۴– (ب) و (ج) قرار داده می شوند. قرار گیری نمونه روی یک صفحه نسوز مانند شکل ۴– (ب) که بـه آزمـون زینتـر حالـت آزاد^۷ معروف است، باعث صفر شدن اثر نيروى جاذبه و بيشينه شدن اثر نیروی اصطکاک در هنگام زینتر خواهد شد. قرارگیری نمونه روی پایهنسوز مانند شکل ۴- (ج) که به آزمون زینتر خمشی^ معروف است، منجر به اثر همزمان نیروی جاذبه و اصطکاک خواهد شد.

- ² Firing curve
- ³ Midpoint deflection test
- ⁴ Precision
- ⁵ Accuracy
- ⁶ Reproduce ability
- ⁷ Free sintering test
- ⁸ Sinter bending test

میلیمتر است. تصاویر این نمونه های پرس شده در شکل ۱-(ج) نشان داده شده است. نمونه شماره ۱ دارای بیشترین ضخامت و نمونه شماره ۳ دارای کمترین ضخامت است.



شکل ۱ – (الف) تصویر نمونههای ساختهشده بهروش ریختهگری (ب) تصویر میکروسکوپ نوری از گرانولهای ساخته شده (بزرگنمایی ۱۰۰) (ج) تصویر نمونههای پرسشده با ضخامتهای مختلف

بهمنظور یافتن ثابت ۲۵ در رابطه (۵)، آزمون اندازه گیری توزیع اندازه ذرات^۱ به کمک لیزر با دستگاه Fritsch analysette 22 در محدوده طول مـوج ۰/۷۲ تـا ۱۰۵/۵۲ میکرومتـر انجـام شـد. نتیجه این آزمون در شکل ۲ نشان میدهد که علاوه بر توزیع نرمال ذرات، اندازه متوسط ذرات یا 2.89=D₅₀ است.

¹ Laser particle size distribution



شکل ۳- برنامه حرارتی زینتر نمونهها تا بیشینه دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد



🗚 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶
پس از کامل شدن برنامه حرارتی، آزمونهای اندازهگیری تخلخل و چگالی نسبی، تغییرات ابعادی دایمی (PLC)^۱، بررسیهای ریزساختاری و ریختشناسی^۲ به کمک میکروسکوپ الکترونیروبشی (SEM)^۳ مجهزبه تفرق سنجی پراکنش انرژی (EDS)^۴ انجام شد. نتایج این فعالیتهای تجربی برای مقایسه با فرایند شبیه سازی در ادامه ارایه خواهد شد.

۳- نتایج و بحث

مقدار انحراف δ نمونههای سرامیکی با زمان زینتر در آزمون انحرافسنجی اندازه گیری و در شکل ۵ بهعنوان نتیجه آزمون تجربی نشان داده شده است. برای یافتن بهترین مدلی که تغییرات مقدار انحراف با زمان زینتر یا تابع جابهجایی با زمان را بیان نماید، از معیار (AIC)^۵ رابطه (۶) استفاده شد.

$$AIC = n \log(RSS) + 2K \qquad (8)$$

مقدار n تعداد نمونه ها و K تعداد متغیرها در هر مدل پیشنهادی است. مقادیر مجموع مربعات باقیمانده (RSS)^{*} برای ۵ مدل پیشنهادی به کمک رابطه (۲) محاسبه و نتایج در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

$$RSS = \sum_{i=1}^{n} (\delta_i - f(t_i.\theta))^2$$
 (Y

¹ Permanent linear change

² Morphology

- ³ Scanning electron microscopy
- ⁴ Energy dispersive spectroscopy
- ⁵ Akaike information criterion
- ⁶ Residual sum of squares

جدول ۲– محاسبه مقادیر مجموع مربعات باقیمانده در مدلهای بیشنهادی

RSS	K	f(t,θ)	مدلها				
۴/•۶×۱۰ ^{-۵}	٣	$\begin{array}{c} -1.40 \times 10^{-4} + 5.26 \times 10^{-7}t + \\ 5.13 \times 10^{-11}t^2 \end{array}$	مدل ۱				
۲/۹ ۸ ×۱۰ ^{-۵}	۲	$2.13 \times 10^{\text{-2}} + 7.11 \times 10^{\text{-11}} t^2$	مدل ۲				
$\Delta/\mathcal{F} \cdot \times 1 \cdot 0^{-\Delta}$	۲	$5.05\times 10^{7}t + 5.19\times 10^{11}t^2$	مدل ۳				
۲/۱۱×۱۰ ^{-۵}	١	$7.66 \times 10^{-11} t^2$	مدل ۴				
۱۳/۸ • × ۱ • ^{-۵}	۴	$\frac{1.02\times10^{-2}}{1.69\times10^{-10}t^2} + \frac{5.34\times10^{-7}t}{1.5t^2} + \frac{1.02\times10^{-10}t^2}{1.5t^2} + \frac{10^{-7}t}{1.5t^2} + \frac{10^{-7}t}{1.5$	مدل ۵				

در نهایت مدل چهارم که دارای حداقل مقدار RSS است، انتخاب شد. رابطه (۸) این مدل را نشان می دهد. ارتباط بین مدل انتخاب شده و داده های تجربی در شکل ۵ نشان داده شده است.

$$\delta(t) = 7.65654 \times 10^{-11} t^2 \tag{A}$$

حال اگر از معادله جابهجایی (رابطه ۸) نسبت به زمان مشتق گرفته شود، معادله نرخ جابهجایی یا همان سرعت انحـراف^۷ حاصل خواهد شد (رابطه ۹).

$$\dot{\delta} = \frac{d\delta}{dt} \left(\frac{m}{\text{sec}} \right) = 1.53131 \times 10^{-10} \, \text{t} \tag{9}$$

⁷ Deflection rate

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ **۶۹**





شکل ۵– تطابق بین دادههای تجربی و بهترین منحنی پیشنهادی برای میزان انحراف بدنه سرامیکی با دما در آزمون انحرافسنجی

مقادیر گرانروی دینامیک نمونهها در دماهای متفاوت هنگام فرایند زینتر، با وارد کردن مقادیر سرعت انحراف (رابطه ۹)، چگالی توده و ضخامت نمونهها در رابطه (۴) محاسبه خواهد شد. این مقادیر در شکل ۶ بهعنوان نتایج آزمون تجربی

نشان دادهشده است. جدول ۳ مقادیر RSS را بـرای ۵ مـدل پیشنهادی بهمنظور یافتن بهترین معادله گرانروی دینامیـک نشان میدهد.

RSS	K	f(t,θ)	مدلها
108/18	٣	$2.16\times 10^{12} - 3.95\times 10^9 T + 1.55\times 10^6 T^2$	مدل ۱
187/97	٣	$5.58 \times 10^{11} - 31.33 \mathrm{T}^2$	مدل ۲
187/77	٣	$4.35 \times 10^{11} - 179.48 T^2$	مدل ۳
141/08	۴	$5.88\times 10^{12} - 1.42\times 10^{10}T + 1.15\times 10^{7}T^{2} - 3108.82T^{3}$	مدل ۴
14.104	٢	$1.62 \times 10^9 \exp(-\frac{405511}{r})$	مدل ۵

جدول ۳- محاسبه مقادیر مجموع مربعات باقیمانده در مدلهای پیشنهادی



با معیار AIC بهترین مدل برای گرانروی دینامیک این بدنه سرامیک، مدل شماره ۵ که دارای حداقل مقدار RSS است، انتخاب شد. این مدل در رابطه (۱۰) نشان داده شده است.

 η (pa.sec)=1.6195×10⁹ exp $\left(\frac{4055.11}{T}\right)$



().

شکل ۶- تطابق بین دادههای تجربی و بهترین منحنی پیشنهادی برای گرانروی دینامیک بدنه سرامیک

با جایگزینی مدل انتخاب شده برای گرانروی دینامیک در رابطه (۲) و (۳) و با در نظر گرفتن برنامه حرارتی در شکل ۳، آنالیز اجزای محدود در نرم افزار آباکوس با استفاده از المان C3D8I، روش iterative برای حلکننده معادله و روش انتگرال گیری explicit/implicit به کمک زیربرنامه ' خزش انترا شد. اولین نتیجه شبیه سازی مربوط به مقایسه مقدار انحراف پیروپلاستیک با مقدار تجربی است. این مقایسه در شکل ۷ نشان داده شده است.

در شکل ۷ در زمان صفر، مقدار انحراف کمتر از ۳ میلیمتر به کمک شبیه سازی محاسبه شده است. این مقدار انحراف، مربوط به کرنش الاستیک است، که بلافاصله با خروج

¹ Subroutine

نمونه از کوره بازیابی شده و توانایی اندازه گیری آن به صورت تجربی وجود ندارد. در سایر زمان های زینتر تطابق قابل قبولی بین داده های تجربی و شبیه سازی وجود دارد. تفاوت اندک در زمان حدود ۲۰۰۰۰ ثانیه احتمالا مربوط به خطاهای دستگاهی یا اندازه گیری است. شکل ۸ مقایسه نتایج آزمون انحراف سنجی و شبیه سازی را نشان می دهد. شکل ۹ آنالیز حساسیت به مش بندی را نیز نشان می دهد. زمانی که تغییرات مقدار بیشینه انحراف در مرکز نمونه با تغییرات دانسیته مش به حداقل برسد، حساسیت به مش بندی نیز کاهش یافته است. کاهش حساسیت به مش بندی به مفهوم انتخاب صحیح و مناسب تعداد و اندازه مش ها است. منظور از دانسیته مش در این آنالیز، تعداد مش در واحد سطح است.



شکل ۷- مقایسه مقدار انحراف در فرایند شبیهسازی و فعالیت تجربی



شکل ۸- مقایسه انحراف نمونههای واقعی و شبیهسازیشده در آزمون انحرافسنجی برای نمونههای سرامیکی

۲۷ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶









شکل ۱۰ مقایسه مقادیر انقباض شبیهسازی شده با مقادیر واقعی اندازه گیری شده در سه جهت اصلی شامل طول، عرض و ارتفاع برای نمونه ها در آزمون انحراف سنجی را نشان می دهد. مقدار انقباض در جهت عمود بر محور ریخته گری (جهت X) حدود ۱/۱۵ برابر بزرگتر از انقباض در جهت ریخته گری (جهت X) حدود ۱/۱۵ برابر بزرگتر از انقباض در جهت ریخته گری (جهت Y) است. این رفتار ناشی از جهت گیری ترجیحی صفحات کائولن است. ذرات کائولن در یک دوغاب روان شده پر سلان، زمانی که درون قالب گچی ریخته می شود به سمت قالب گچی نفوذ و لایه بدنه خام را تشکیل می دهد. جهت نفوذ آب موازی با جهت لوله های مویین در قالب گچی است و صفحات کائولن موازی با آن جهت گیری خواهند کرد [۲۳–۲۷].

شکل ۱۰ – مقایسه مقدار انقباض شبیه سازی شده و تجربی در (الف) جهت (X) ، (ب) جهت (Y)، (ج) جهت (Z)

¹ Preferential orientation



شکل ۱۱ – مقایسه چگالی نسبی اندازه گیری شده به روش تجربی و شبیهسازی شده

پرستکجهته در آزمون زینتر خمشی مورد بررسی قرار گرفتند. لازم به ذکر است که ترکیب شیمیایی نمونههای سرامیکی و منحنی پخت ثابت در نظر گرفته شد. مقایسه مقدار انحراف شبیهسازی ِ شده و نمونههای واقعی در شکل ۱۲ نشاندادهشده است.

مقدار جابهجایی جزیی^[†] در راستای محور Y که نـشاندهنـده مقدار انحراف در آزمون زینتـرخمـشی است، در شـکل ۱۳ حاکی از تطابق قابل قبول با خطای کمتـر از ۳ درصـد بـین نتایج حاصل از آزمون تجربی و شبیهسازی است. پس از اطمینان از فرایند شبیهسازی و مدل انتخابشـده در این تحقیق، چندین خاصیت مهم فیزیکی و مکانیکی کـه اندازهگیری آنها به روشهای تجربی بسیار دشوار و هزینهبر است، برای این بدنهسرامیکی پیشبینی و با شواهد تجربی

مقایسهشد. یکی از مهمترین خواص فیزیکی قابل پیش بینی، توزیع غیریکنواخت چگالی بعد از اتمام فراینـد زینتـر اسـت.

⁴ Spatial displacement

نتایج شبیهسازی و آزمونهای تجربی برای چگالی نسبی^۱ در شکل ۱۱ نشان میدهد که فرایند چگالش^۲ تا قبل از زمان ۵۰۰۰ ثانیه بهصورت آهسته در حال پیشروی است و بعد از آن در فاصله زمانی ۵۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ ثانیه با شیب سریعتری رشد می کند و در نهایت پس از زمان ۲۰۰۰۰ تانیه سرعت رشد آن دوباره کم خواهد شد. این تغییرات در فرایند چگالش در هنگام زینتر حالت مایع بیانگر افزایش مقدار فاز مذاب در فاصله زمانی ۵۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ ثانیه است. این افزایش در مقدار فاز مذاب در هنگام زینتر به همراه کاهش گرانروی آن منجر به افزایش چگالینسبی و پرشدن^۳ تخلخلها خواهد شد. این موضوع نیز در سایر مطالعات نشان داده شده است [۲۳–۲۹].

شبیهسازی؛ نمونـههـای سـرامیکی سـاختهشـده بـه روش

¹ Relative density

² Densification

³ Fill out



همان طور که از شکل ۱۴ – (الف) مشخص است، نمونه در آزمون زینتر خمشی، در محل تکیه گاه دارای توزیع غیریکنواخت چگالی نسبی است؛ این موضوع ناشی از تاثیر گشتاور نیروی وزن نمونه در محل تکیه گاه است. شکل ۱۴ – (ب) نشان میدهد که، چگالی نسبی در سطح بالایی

نمونه در آزمون انحراف سنجی معادل ۰/۹۹۰ و در سطح پایینی معادل ۰/۹۸۳ است. تنش فشاری در سطوح بالایی نمونه باعث تشویق فرایند چگالش نسبت به سطوح پایینی که در معرض تنش کششی است، می شود [۳۲–۳۰].



شکل ۱۲- مقایسه مقدار انحراف شبیهسازیشده با نمونههای واقعی در آزمون زینتر خمشی









شکل ۱۴- توزیع غیریکنواخت چگالی نسبی بعد از پایان فرایند زینتر در نمونه آزمون (الف) زینترخمشی و (ب) انحرافسنجی

سرعت سقوط این دو ضریب خواهد شد. رشد فاز مولایت ثانویه سوزنی شکل با سازوکار درهم قفل شدن مکانیکی[†] باعث افزایش مقاومت بدنه در برابر تغییر شکل پیروپلاستیک و در نتیجه، ضریب موثر گرانرو برشی تقریبا ثابت خواهد شد. در همین محدوده زمانی، به دلیل رشد زیاد فاز مولایت ثانویه در بدنه، ضریب موثر گرانرو حجمی افزایش مییابد. افزایش ضریب موثر گرانرو حجمی در این محدوده زمانی به مفهوم افزایش مقاومت بدنه در برابر انقباض حجمی است. این محدوده دمایی که حجم عظیمی از فاز مولایت تشکیل میشود در اصطلاح فلات مولایت^۵ گفته می شود؛ به عبارت متوقف می شود، محدوده فلات تشکیل مولایت گفته می شود متوقف می شود، محدوده فلات تشکیل مولایت گفته می شود انبات متوق دیلاتومتری را برای نمونه پرسلان است. شکل ۱۶ آزمون دیلاتومتری را برای نمونه پرسلان یکی از مهمترین خواص مکانیکی قابل پیشبینی با مدل انتخاب شده در این تحقیق، ضریب موثر گرانرو برشی^۱ و ضریب موثر گرانرو حجمی^۲ است. ضریب موثر گرانرو برشی عامل اصلی در رفتار تغییر شکل گرانرو و تغییر شکل پیروپلاستیک بدنه سرامیک است؛ در حالی که ضریب موثر گرانرو حجمی یک عامل کلیدی در رفتار انقباض حجمی بدنه در هنگام زینتر است. شکل ۱۵ نتیجه پیش بینی برای این ضرایب را نشان میدهد.

کاهش ناگهانی ضریب موثر گرانرو برشی و حجمی ناشی از اثر همزمان افزایش مقدار فاز مذاب و کاهش گرانروی آن در محدوده زمانی صفر تا ۱۵۰۰۰ ثانیه است. با کاهش ضریب موثر گرانرو برشی، در این محدوده زمانی، نمونه سرامیکی توانایی مقاومت در برابر تغییرشکل را ندارد و در برابر سازوکار تغییرشکل گرانرو تسلیم خواهد شد. تقابل دو سازوکار رشد فاز مولایت ثانویه^۳ و کاهش گرانروی فاز مذاب، منجر به کاهش

⁴ Mechanical interlocking mechanism

⁵ Mullitisation plateau

¹ Effective shear viscosity

² Effective bulk viscosity

³ Secondary mullite









شکل ۱۶ – آزمون دیلاتومتری برای بدنه پرسلان سخت در هنگام زینتر

کوارتز در دمای ۵۷۳ درجه سانتیگراد، انقباض ناگهانی بدنه نشان دهنده فلات تشکیل مولایت است، بـهصورت کامـل از دمای حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد یا دمای انتقال

در آزمون دیلاتومتری، استحاله یا دگرگونی فاز $\beta \to \alpha o \beta$ برای شیشه T_g ، و نیز رفتار انبساطی در مراحل پایانی زینتـر کـه مشخص است [۳۱–۳۰].

² Glass transition temperature

¹ Phase transformation

** دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



شبیهسازی تغییرشکلهای پیروپلاستیک بدنههای سرامیکی ...

حالی که تنش هیدرواستاتیک از ادامه فرایند زینت جلوگیری مینماید. در نتیجه، باید همواره تنش زینتر از تنش هیدرواستاتیک بزرگتر باشد تا فرایند زینتر ادامه یابد. شکل ۱۷ نتيجه پيش بيني مدل انتخاب شده در اين تحقيق براي تغییرات این دو تنش با زمان زینتر را نشان میدهد. همانطور که مشخص است، همواره در کل زمان فرایند زینتر، تنش زينتر بزرگتر از تنش هيدرواستاتيک است.

از دیگر خواص مهم مکانیکی، می توان به تنش زینتر و تنش هیدرواستاتیک اشاره نمود. این تنش ها همان طور که در رابطه (۱) نشان داده شده است؛ در تقابل با یک دیگر ه ستند. تنش زينتر (رابطه ۵) ناشى از حضور فاز مذاب درون تخلخ لها و ایجاد نیروی مویینگی است. تنش هیدرواستاتیک ناشی از گازهای محبوس شده درون تخلخل ها و کوچکتر شدن اندازه آنها است. تنش زینتر همواره به فرایند زینتر کمک می کند در



شکل ۱۷– تغییرات تنشزینتر و تنش هیدرواستاتیک با زمان زینتر

این ساختار غیرهمگن را نشان میدهد. شکل ۱۹ تصویر SEM نمونه زینتر شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد را قبل از اچشیمیایی^۳ نشان میدهد. همگن و یکیارچەشدن ریزساختار، بستەشدن تخلخلها با شکل تقریبا کروی و اتصال کامل ذرات در اثر تشکیل مقادیر قابل توجهي فاز مذاب مشهود است. بررسی های ریزساختاری نشان می دهد که نمونه یرسلان سخت پس از خـشک شـدن در دمـای ۱۱۰ درجـه سانتیگراد، یک ساختار کاملا غیرهمگن و غیریکنواخت دارد. این ساختار شامل تجمع صفحات شکسته شش وجهی ً کائولن با گوشه و زوایای تیز، تخلخل های غیرگرد با شکل های هندسی نامنظم می شود. شکل ۱۸ به طور کامل

¹ Agglomeration ² Hexagonal

³ Chemical etch

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 28





شکل ۱۸ – تصویر SEM از نمونه پس از فرایند خشک کردن، صفحات شش وجهی کائولن و تخلخلهای با شکلهای نامنظم



شکل ۱۹– تصویر SEM از نمونه پس از زینتر در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد، اتصال کامل بین ذرات در اثر تشکیل مقادیر قابل توجهی فاز مذاب، افزایش درجه همگنی ریزساختار، تخلخلهای بسته با شکل هندسی گرد قبل از اچ شیمیایی

شکل ۲۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مولایتهای ثانویه کاملا رشد یافته را در نمونه پرسلان سخت پس از زینتر در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد نشان میدهد. بلورهای رشد کرده مولایت، سازوکار درهم قفل شدن مکانیکی که منجر به توقف تغییر شکل پیروپلاستیک می شود، به طور کامل در این تصاویر مشخص است. ریزساختار نمونه زینتر شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد پس از اچ شیمیایی توسط اسیدهیدروفلوریک ۵ درصد، نیز بررسی شد. نتایج حاکی از آغاز جوانهزنی و رشد کم فاز مولایت سوزنی شکل^۱ است. شکل ۲۰ ریزساختار این نمونه به همراه نتیجه EDX برای فاز مولایت سوزنی شکل را نشانمیدهد.

¹ Acicular shape





شکل ۲۰ – (الف) و (ب) جوانههای فاز مولایت سوزنیشکل و رشدکم آنها، (ج) نتیجه EDX فاز مولایت سوزنیشکل



شکل ۲۱ – بلورهای درهم قفل شده از فاز مولایت سوزنی شکل در نمونه زینتر شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد

^{♦♦} دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



موثرگرانرو برشی با دو متغیر چگالی نسبی و ضریبگرانروی دینامیک است. در نهایت، انتخاب صحیح یک مدلریاضی برای معادله جابهجایی با زمان زینتر، و نیز معادله ضریبگرانروی دینامیک با دمای زینتر نقش بسیار مهم و کلیدی در صحت و دقت فرایند شبیهسازی زینتر حالت مایع دارد.

مراجع

- Deborah C. Blaine, Randall M. German, Seong-Jin Park, "Computer modeling of distortion and densification during LPS of high-performance materials", Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, pp. 129-37, 2005.
- [2] Michael Gasik, baosheng Zhang, "A constitutive model and FE simulation for the sintering process of powder compacts", Computational Material Science, Vol 18, pp. 93-101, 2000.
- [3] Tesfaye Tadesse Molla, Rasmus Bjqrk, Eugene Olevsky, "Multi-scale modeling of shape distortion during sintering of bilayers", Computational Materials Science, Vol 88, pp. 28-36, 2014.
- [4] Pasquale Bene, Danilo Bardaro, "Numerical-experimental method to study the viscous behavior of ceramic materials", Journal of the European Ceramic Society. Vol 34, pp. 2617-2622, 2014.
- [5] Bahram Sarbandi, "Finite element simulation of ceramic deformation during sintering", Ph.D. thesis, Paris Institute of Technology, Mechanics of materials, pp. 4-10, 2014.
- [6] D. Blaine, S.H. Chung, S.J. Park. P. Suri and R.M. German, "Finite Element Simulation of Sintering Shrinkage and Distortion in Large PIM Parts", PM

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق، چندین مدل برای میزان انحراف و ضریب گرانــروی دینامیــک نمونــههــای ســرامیکی در آزمــون انحرافسنجی ارایه و سیس به کمک روش AIC بهترین مدل انتخاب شد. حل عددی مدل انتخاب شده به روش اجزای محدود، توانایی پیش بینے تغییر شکل های یبروپلاستیک نمونهها را در هنگام زینتر حالت مابع بهصورت موفقیت امیزی دارد. به منظور بررسی تکراریدیری، دقت و صحت سنجی مدل انتخاب شده، فرایند شیبه سازی برای دو آزمون زینترخمشی و زینتر حالت آزاد انجام و با نتایج آزمون های تجربی مقایسه شد. پس از صحه گذاری فرايندشيبه سازي، تغييرات خواص فيزيكي و مكانيكي يا زمان زینتر پیش بینی و با شواهد تجربی مقایسه شد. چگالی نسبي و توزيع غيريكنواخت آن، رفتار جهـتدار انقباض، تنش زينتر، تنش هيدرواستاتيک، ضرايب موثر گرانروبرشي و حجمي از مهمترين اين خواص هستند. توزيع غيريكنواخت چگالی در قسمتهایی از نمونه که در معرض تنشهای کششی و فشاری هستند، رفتار جهتدار انقباض برای نمونههای سرامیکی ساختهشده به روش ریختهگری و بزرگتر بودن تنش زینتر از تنش هیدرواستاتیک در کل زمان فرایند زینتر حالت مایع، از نتایج شبیهسازی در این تحقیق است. تعریف مناسب ضریب موثر گرانرو حجمی با دو متغیر چگالی نسبی و ضریب گرانرو دینامیک، منجربه پیش بینی صحیح انقباض حجمی در فرایند شبیه سازی و تط ابق آن با نتایج آزمون های تجربی شد. علاوهبر این، تطابق نتایج شبیهسازی و آزمونهای تجربی در پیش بینی تغییر شکل های ييرويلاستيك ناشى از تعريف يك ارتباط صحيح بين ضريب

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 🚺

Materials Science and Engineering, R23, pp. 41-100, 1998.

- [17] J. G. Arguello, V. Tikare, T. J. Garino, M. V. Braginsky, "Three-Dimensional simulation of sintering using a continuum modeling approach", Sandia National Laboratories, Chapter 5, 2003.
- [18] E. A. Olevsky and R. M. German, "Effect of gravity on dimentional shange during sintering –part two. Shape distortion", Acta mater. Vol 48, pp. 1167-1180, 2000.
- [19] K. Shinagawa, Y. Hirashima, "A Constitutive Model for Sintering of Central Powder Compacts with Internal Structure due to Granules", Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng., Vol. 64, No. 617, pp. 155-161, 1998.
- [20] K. Shinagawa, "Internal Stress Diagrams of Sintering Stress versus Viscosity for Graded Multilayers", JSME International Journal, Series A, Vol. 46, No. 3, 2003.
- [21] A. Mohanram, S. Lee, G. Messing, D. Green, "A novel use of constrained sintering to determine the viscous Poisson's ratio of densifying materials", Acta Materialia 53, pp. 2413-2418, 2005.
- [22] R. M. German, S-H. Chung and D. Blaine, "Distortion and Densification Control during Liquid Phase Sintering of High-Performance Materials", Proceedings of 8th International Conference on Numerical Methods in Industrial Forming Processes, Columbus, OH, 2004.
- [23] R. Zuo, E. Aulbach, J. Rodel, "Experimental determination of sintering stresses and sintering viscosities", Acta Materialia, Vol 51, pp. 4563-4574, 2003.
- [24] Claire Theron, "Determination of sintering parameters for liquid phase sintering of silicon nitride", Ph.D. thesis, State University of New Jersy, 2008.
- [25] G. Tomandl, P. Varkoly, "Threedimensional computer modeling of grain growth and pore shrinkage during sintering", Materials Chemistry and Physics, Vol. 67, pp. 12-16, 2001.

Science and Technology Briefs, Vol.6., No.2. pp. 13-18. 2004.

- [7] Deborah C. Blaine, Randall M. German, "Sintering simulation of PIM stainless steel", International Conference on the Powder Injection Molding of Metals, Ceramics, and Carbides, San Diego, CA, 2002.
- [8] Evan Mitsoulis, "Flows of Viscoplastic Materials: Modeling and Computations", Rheology reviews, pp.135-178, 2007.
- [9] D. V. Andreev, A. I. Zakharov, "Ceramic Item Deformation during Firing: Effects of Composition and Microstructure", Refractory and Industrial Ceramics, Vol. 50, No. 4, pp. 45-52, 2009.
- [10] Derya Yesim Tuncel, Emel ozel, "Evaluation of pyroplastic deformation in sanitary ware porcelain bodies", Ceramics International. Vol 38, pp. 1399-1407, 2012.
- [11] Adriano Michael Bernardin, Darleri Souza de Medeiros, Humberto Gracher Riella, "Pyroplasticity in porcelain tiles", Material Science and Engineering A. Vol 427, pp. 316-319, 2006.
- [12] A. Dellert, A. Heunisch, A. Roosen, "The origin of anisotropic shrinkage in tapecast green tapes", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol 8, pp. 1312-1319, 2011.
- [13] Davide Sighinolfi, "Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials", Ceramic Materials. Vol 63, pp. 226-232, 2011.
- [14] S. Martina, M. Guessasma, J. Lechella, F. Adenota, "Simulation of sintering using a non-smooth discrete element method. Application to the study of rearrangement", Computational Materials Science, Vol 84, pp. 31-39, 2014.
- [15] D. C. Blaine, R. Bollina, R. M. German, "Critical use of video-imaging to rationalize computer sintering simulation models", Computer in Industry. Vol 56, pp. 867-875, 2005.
- [16] Eugene A. Olevsky, "Theory of Sintering: from Discrete to Continuum",

🗚 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



- [26] S. Shima, M. Oyane, "Plasticity theory for porous metals", Int. J. Mechanical Science, Vol. 18, pp. 285-291, 1976.
- [27] Lutgard C. De Jonghe, Mohamed N. Rahman, "Sintering of ceramic", Handbook of Advanced Ceramics, Chapter 4, 2003.
- [28] D. C. Blaine, R. Bollina, R. M. German, "In situ characterization of apparent viscosity for continuum modeling of supersolidus liquid phase sintering", Proceedings of the 4th International Conference on Science, Technology and Applications of Sintering, Institute National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, France, pp. 307-310, 2005.
- [29] S. Lee, G. Messing, D. Green, "Bending creep test to measure the viscosity of porous materials during sintering", Journal of American Ceramic Society, Vol. 86, pp. 877-882, 2003.
- [30] F. Porte, R. Brydson, B. Rand, "Creep Viscosity of Vitreous China", Journal of American Ceramic Society, Vol 87, pp. 923-928, 2004.
- [31] C. Zanelli, G. Guarini, M. Raimondo, M. Dondi, "The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 357, pp. 3251-3260, 2011.
- [32] Bingqing Cheng, Alfonso H.W. Ngan, "The sintering and densification behavior of many copper nanoparticles: A molecular dynamics study", Computational Materials Science, Vol 74, pp. 1-11, 2013.



اثر افزودن نانو سیلیس بر خواص ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن

محمد قنبری(*، علی محمد هادیان(، امیرعباس نوربخش^۲

^۱ دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه تهران ۲ گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا، اصفهان

* ghanbari.m@alumni.ut.ac.ir

للاعات مقاله:	چکيده:
ریافت: ۳ اردیبهشت ۱۳۹۶	در سالهای اخیر ژئوپلیمرها به دلیل خواص و پتانسیلهای کاربردیشان در مواد مقاوم در برابر آتـش، عـایق
لیرش: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶	حرارتی، مواد ساختمانی، سیمان و بتن و غیره مورد توجه زیادی قرار گرفتهاند. نانو سیلیس یکی از مـوادی
	است که میتواند خواص مکانیکی، ریزساختاری و ساختاری ژئوپلیمرها را تغییر دهد. در این پژوهش از نـانو
لىد و/ژە:	سیلیس در مقادیر ۰۰ ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی برای ساخت نمونههای ژئوپلیمری پایه متاک ائولن استفاده شد.
منا زرناما کا متلک انداز بر	سپس خواص مکانیکی نمونهها نظیر استحکام فشاری و خمشی اندازه گیری شـد. نتـایج نـشان داد کـه بـا
لوپیمرهای چاہے۔ منا تحکومی، چلو بایس خواجہ مکر ان کر برخ ماجہ	افزایش درصد نانو سیلیس از ۲۰ تا ۶ درصد وزنی استحکام فشاری نمونه ها از ۶۲/۴ MPa به ۸۴/۱MPa و
یپیس، عرب یک پیدی. سر س اختاری م ریز ساختاری	استحکام خمشی ان ها از ۱۳/۴ MPa به ۲۴/۲ MPa افزایش پیدا می کند. همچندین اثـر نـانو سـیلیس بـر
- ۵٫۵ و (یر ۵۰۰ ۵۰٫۵)	خواص ساختاری و ریزساختاری ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن با استفاده از انالیز پـراش اشــعه ایکـس، طیـف
	جدب اشعه مادون فرمز و تصاویر میکروسکوپی مورد بررسی فرار کرفت تصاویر ریزساختاری نـشان دادنـد. میراندار می
	که با افزایش درصد نانو سیلیس نمونهها از یکنواختی بهتری برحوردارند.

۱– مقدمه

پتانـسیل اسـتفاده صـنعتی و تجـاری از سـیمانهای آلومینوسیلیکاتی فعال سازی شده توسط قلیا، که با نام ژئوپلیمرها شناخته میشوند، به منظور یافتن جایگزینی برای سیمانهای پرتلند معمولی با هدف کاهش انتشار گازهای سیمانهای بالا در چند دهه اخیر بسیار افزایش یافته است. از آنجا که مکانیزمهای کنترل کننده تشکیل ژئوپلیمرها، و فعال سازی قلیایی به طور کلی، هنوز به خوبی شناخته نشده

است جهت توسعه و مقبولیت تکنولوژی ژئوپلیمرها، انجام تحقیقات بیش *ت*ر بر روی مکانیزمهای ژئوپلیمره شدن ضروری به نظر میرسد [۱]. ژئوپلیمرها موادی آمرف هستند و پس از گیرش از شبکههای سه بعدی شامل تترائدرهای AIO4 و SiO4 که توسط عنصر اکسیژن به هم متصل هستند، تشکیل می گردند [۲]. فرآیند ژئوپلیمره شدن شامل انحلال یک ماده آلومینوسیلیکاتی، تشکیل ژل و در نهایت گیرش و تبدیل به یک بدنه سخت است [۳]. صنایع تولید سیمان انتشار حدود ۷ درصد از کل گاز CO2 موجود در



جهان را به خود اختصاص می دهد [۴, ۵]. کاهش ۸۰ درصدی گاز CO2 ورودی به جو زمین در تولید ژئوپلیمرها در مقایسه با تولید سیمان پرتلند معمولی، باعث شده است که این مواد مورد توجه زیاد محققین و دوستداران محیط زیست قرار گیرد [۶]. خواص ژئوپلیمرها متاثر از عوامل مختلفی است که می توان آنها را به طور کلی به ویژگیها و نوع مواد اولیه، ترکیب و نوع محلول قلیایی فعال کننده و شرایط کیورینگ ژئوپلیمرها تقسیم, ندی کرد [۷, ۸].

در تحقیقات انجام شده توسط ژو و دِوِنتر [۹]، اثر نوع ماده منبع آلومینوسیلیکاتی اولیه بر خواص ژئوپلیمرها بررسی شده است. مهمترین متغیر مربوط به ماده آلومینوسیلیکاتی نسبت مولی SiO₂/Al₂O₃ است. تحقیقات نشان داده است که با افزایش یا کاهش بیش از حد این نسبت مولی، ژئوپلیمرها خواص مطلوبی را از خود نشان نمیدهند. بنابراین این نسبت دارای حد بهینه است[۱۰, ۱۱]. همچنین در مطالعات دیگری اثر محلول قلیایی فعال کننده [۱۲– ۱۴]، دما و زمان کیورینگ [۱۵– ۱۷] و نقش آب مورد مطالعه قرار گرفتهاند [۱۸–۲۲].

امروزه استفاده از تکنولوژی نانو در صنایع نقش مهمی را ایفا می کند. مطالعات اخیر نشان داده است که ذرات نانو مانند نانو سیلیسها دارای نسبت سطح به حجم بالا بوده که واکنش پذیری شیمیایی را میتواند افزایش دهد. تاکنون مطالعات معدودی در رابطه با اثر اضافه کردن نانو ذرات به بدنههای ژئوپلیمری جهت بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی آنها انجام شده است. در حالی که در رابطه با اثر افزودن نانو سیلیس به بتن و ژئوپلیمرها جهت بهبود کارپذیری، افزایش استحکام و طول عمر تحقیقات متعددی صورت گرفته است

[۲۱, ۲۲]. در تحقیق حاضر سعی شده است اثر استفاده از پودر نانو سیلیس به عنوان تامین کننده بخشی از SiO₂، بر خواص مکانیکی نمونههای ژئوپلیمری پایه متاکائولن بررسی شود. همچنین با استفاده از روشهای شناسایی پراش اشعه ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و تصاویر میکروسکوپی به مطالعات ساختاری و ریزساختاری نیز پرداخته شده است.

اثر افزودن نانو سیلیس بر خواص ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن

۲- فعالیتهای تجربی

۲–۱– مواد

در این تحقیق، متاکائولن مورد نیاز از کلسینه کردن کائولن محصول شرکت آرمان سرام در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت بدست آمد. جدول ۱ ترکیب شیمیایی متاکائولن را که توسط طیف سنجی اشعه ایکس (XRF) بدست آمده است، را نشان می دهد. از قرص NaOH با خلوص ۹۸ درصد و محلول سیلیکات سدیم هر دو محصول شرکت مرک آلمان بعنوان مواد قلیایی مورد نیاز استفاده شد. ترکیب شیمیایی سیلیکات سدیم مصرفی در جدول ۲ قابل مشاهده است. از آب مقطر نیز برای تامین آب مورد نیاز در آزمایشات استفاده گردید.

		لن	اكائو	ر مت	پود	يايى	شيم	کيب	- تر	- I u	جدوا	
L.0.I	S	P_2O_5	MnO	TiO ₂	MgO	K_2O	Na_2O	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	اجزاء
1/4	11.1.	۰/۰۲۰	۶.۰۰۹	1/290	۰/۰	٠/١٢	۰/۰۲	111.	٠/٣٩	F7/51	57/70	درصد وزنی

🗚 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



۲-۲- ساخت نمونههای ژئوپلیمری

شرایط نمونه شاهد که در جدول ۴ آورده شدهاست، ترکیب نمونه بهینهای است که در تحقیقات گذشته بدست آمده است [۱۰]. برای مطالعه دقیق اثر نانو سیلیس بر خواص نمونههای ژئوپلیمری این شرایط ثابت نگه داشته شد. بدین منظور نمونههای ژئوپلیمری با فرمولاسیون نمونه شاهد حاوی ۲، ۴ و ۶ درصد وزنی نانو سیلیس ساخته شد. جهت توزیع یکنواخت نانو سیلیس در نمونههای ژئوپلیمری ابتدا نانو سیلیس با متاکائولن به صورت خشک توسط جار میل به مدت ۴ ساعت مخلوط شد. محلول قلیایی با استفاده از آب مقطر، محلول سیلیکات سدیم و قرصهای سدیم هیدروکسید با انجام محاسبات مطابق با فرمولاسيون بدست آمد. خمير ژئوپلیمری از افزودن تدریجی محلول سیلیکات قلیایی به مخلوط نانو سیلیس و متاکائولن آماده شده و مخلوط سازی تا یکنواختی کامل آن ادامه پیدا کرد. زمان مخلوطسازی حدود ۳۰ دقیقه بود. خمیر ژئوپلیمری در قالبهای استوانهای پلی اتیلنی ریخته شدند و چندین دقیقه به منظور خروج حبابهای هوا مورد لرزش قرار گرفتند. سپس نمونهها در دمای تعیین شده طبق جدول ۴، به مدت ۲۴ ساعت کیور شدند. در حین فرآیند کیورینگ با بستن درب قالب از خروج آب موجود در نمونهها حین ژئوپلیمره شدن جلوگیری شد.

رفى	سديم مص	سيليكات	محلول	مشخصات	-۲	جدول
-----	---------	---------	-------	--------	----	------

ویژگی	مقدار
Na ₂ O	7/.٨/٢
SiO ₂	Y7Y
H ₂ O	<u>//</u> ۶۴/λ
چگالی (در C°۲)	۱/۳۴۶ g/ml
Fe (آهن)	∕.≤∙/••δ
فلزات سنگين (مانند pb)	'.≤∙/∙∙δ

پودر نانو سیلیس مورد استفاده با اندازه ذرات حدود ۱۴ نانو متر در این تحقیق که مادهای آمرف است، محصول شرکت Henan Xunyu Chemical چین بوده، که برخی از ویژگیهای آن در جدول ۳ آورده شدهاست.

جدول ۳- برخی از ویژگیهای نانو سیلیس				
ویژگی	مقدار			
سطح ويژه (m ² /g)	۲۰۰±۲۵			
pH	۴/۵–۳/۸			
مانده روی الک 45µm (%)	$\leq \cdot / \cdot \Delta$			
یایی (wt. %)	تركيب شيم			
SiO ₂	\geq ٩٩/ λ			
كربن	<u>≤</u> • /۲			
L.O.I	$\leq \overline{r}/\Delta$			

نانو سیلیس (wt%)	زمان کیورینگ (ساعت)	دمای کیورینگ (℃)	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	کد نمونه
•	74	۶۷	13/10	•/٢•	۲/۹۰	GP0N
٢	74	۶۷	17/70	•/٢•	۲/۹۰	GP2N
۴	74	۶۷	17/10	•/٢•	۲/۹۰	GP4N
۶	74	۶۷	۱۳/۷۵	•/٢•	۲/۹۰	GP6N

ژ ئويليمري	نمونههاى	و تر کيب	کیورینگ ا	ا – شرایط	جدول ۴
	~ /				

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 📢



الگوی پراش اشعه ایکس نمونه های ژئوپلیمری توسط دستگاه Philips-PW3170 با اشعه CuKα و سرعت اسکن ۲°/min در محدوده زوایای 2θ بین ۱۰– ۹۰ درجه ثبت شد.

از آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز برای بررسی پیوندهای موجود در نمونهها و انجام فرآیند ژئوپلیمره شدن استفاده شد. در این تحقیق از دستگاه Shimadzu S8400 استفاده گردید. در محدوده عدد موج ¹-۲۰۰ cm استفاده گردید. استحکام فشاری نمونهها مطابق با استاندارد C-39 ASTM انجام شد. نمونهها استوانهای بوده و نسبت ارتفاع به قطر نمونهها ۲۰۱ (ارتفاع= ۳۰ میلیمتر، قطر=۱۵ میلیمتر) بود. استحکام خمشی نمونهها به روش سه نقطهای بر اساس استاندارد ASTM C-1161 اندازه گیری شد. نمونهها به ابعاد ۳*۴*ها میلی متر بود. فاصله تکیه گاهها برابر با ۴۰ میلی متر طبق استاندارد تنظیم گردید.

تصاویر ریزساختاری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Cam Scan 2300 توسط الکترون های ثانویه تهیه شد. این تصاویر از سطح شکست نمونه ها گرفته شد. به منظور جلوگیری از شارژ الکترونی، سطح نمونه ها با یک لایه نازک طلا پوشش داده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی پراش اشعه ایکس

در شکل ۱ پراش اشعه ایکس متاکائولن اولیه، نانو سیلیس و نمونههای ژئوپلیمری آورده شده است. همانطور که انتظار

می رفت پراش اشعه ایکس پودر نانو سیلیس فاقد هر گونه پیک بوده و این پودر کاملا امرف است. در تمام الگوهای پراش اشعه ایکس متاکائولن و نمونههای ژئوپلیمری پیکهای کوارتز دیده می شود که معمولا این ماده به عنوان ناخالصی جزیی در پراش اشعه ایکس ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن دیده میشود [۱۰]. همچنین تپه ای بودن الگوهای پراش نشانگر آمرف بودن نمونهها است. ایـن تپـه پهن در متاکائولن در موقعیت 20 حدود ۱۸-۲۸ درجه به حدود ۲۰–۳۸ درجه در نمونه ژئوپلیمری GPON انتقال یافت۔است، کے نے شانگر تے شکیل الیگومرھے و تولید ژئوپلیمرهاست [۶]. مقایسه پراش اشعه ایکس نمونه شاهد و نمونههایی که در ساخت آنها از نانوسیلیس استفاده شده است، نشان میدهد که طبق انتظار بدلیل درصد کم نانو سیلیس تغییرات محسوسی در نتایج اشعه ایکس وجود ندارد. ولی می توان گفت به صورت جزیی بعضی از پیک های كريستالي كوارتز يا از بين رفته يا شدت آنها كاهش پيدا کرده است. حضور مادهای کاملا آمرف و دارای اندازه ذرات نانو به عنوان یکی از منابع تامین کننده SiO₂ در نمونههای ژئوپلیمری به طور بدیهی به علت سطح ویژه بالاتر و واکنش پذیری بیشتر، باعث افزایش انحلال در محلول قلیایی میشود. به تبع آن بدلیل افزایش حل شدن سیلیس باعث پیشرفت ژئوپلیمریزاسیون با تشکیل الیگومرهای ژئوپلیمر خواهد شد. از طرف دیگر انتظار میرود بدلیل حذف بخشی از کوارتز موجود در ماده اولیه بدلیل جایگزینی با نانو سیلیس از شدت پیکهای کریستالین کوارتز در پراش اشعه ایکس نمونهها کاهش یابد که تا حدودی در شکل ۱ مشهود است.



شکل ۱ – الگوی پراش اشعه ایکس متاکائولن، نانو سیلیس و نمونههای ژئوپلیمری.

۲-۳- آنالیز طیفســنجی تبــدیل فوریــه مادون قرمز

طیف مربوط به جذب اشعه مادون قرمز متاکائولن و نمونههای ژئوپلیمری در شکل ۲ آورده شده است. در طیف جذب اشعه مادون قرمز متاکائولن، بانـد های موجـود در محـدودههای ¹-۲۰ ۴۶۲ cm، بانـد های موجـود در محـدودههای ¹-۲۰ ۴۶۲ cm، بانـد های موجـود در ترتیب ناشی از ارتعاش خمشی پیونـدهای O-۵۰، ارتعاشات متقارن کششی پیونـدهای T-۵۰ و ارتعاشات کششی نامتقارن T میتواند Si یا A۱ باشد.) اسـت [۳۳]. پیک باند اصلی در مواد آلومینوسیلیکاتی آمرف، از حدود عدد پیک باند اصلی در مواد آلومینوسیلیکاتی آمرف، از حدود عدد موج ¹⁻۲۰۰۰ (d) در نمونه GPON انتقال یافتـه است، کـه این نشانگر تـشکیل سـاختاری جدیـد و متفـاوت از سـاختار متاکائولن است که الگویهای پراش ایکس نیز این موضوع را تائید کرد [۲]. انتقال این باند به عدد موجهای پایین *ت*ـر را

SiO₄ توسط تتراهدرالهای AlO₄، و در نتیجه تغییر محیط شیمیایی پیوندهای Si-O به صورت موضعی و کاهش انرژی پیوندهای Si-O-T نسبت داد [۲]. یهن بودن این باند دلالت بر بی نظمی موجود در شبکه Si-O-Al دارد. افزودن آب جهت انجام فرآيند ژئويليمره شدن، باعث افزايش شدت باند ⁻¹ ۳۴۵۰ cm و همچنین ایجاد باند ⁻¹ ۱۶۵۰ که به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی و خمشی گروههای O-H است، میشود. باند ارتعاش کششی متقارن پیوندهای Si-O-T در ^۱-۵۰۴ در نمونه های ژئوپلیمری با چندین باند ضعیفتر در محدوده ۲۰۰-۸۰۰ cm جایگزین شده که میتواند نشان دهنده به هم ریختگی محیط اطراف اتمهای آلومینیوم در اثر فرآیند انحلال و پلیمریزاسیون باشد. در نمونههای ژئوپلیمری یک پیک در عدد موج حدود ۸۷۰ cm⁻¹ نمایان می شود که این پیک وجود ارتعاش های نامتقارن کششی باند M) Si-O-M یا K می تواند Na یا K را نشان میدهد [۲۴].



شکل ۲- طیف جذب اشعه مادون قرمز متاکائولن و نمونههای ژئوپلیمری.

این تغییرات نیز در نمونههای ژئوپلیمری که در آنها از نانو سیلیس استفاده شده است نیز دیده می شود که در مجموع نشان دهنده تشکیل ژئوپلیمر، پیوندهای مربوطه و انجام فرایند ژئوپلیمریزاسیون می باشد. در طیف جذب اشعه مادون قرمز این نمونهها با نمونه شاهد تفاوت خاصی مشاهده نشد که علت آنها هم به طور بدیهی یکسان بودن پیوندها به علت یکی بودن ماهیت نمونهها است.

۳-۳- خـــواص مکـــانیکی و بررســـی ریزساختاری

استحکام ف شاری و خمشی نمونه های شاهد و حاوی نانوسیلیس به روش های توضیح داده شده، اندازه گیری شد. نتایج این دو آزمون بر حسب درصد وزنی نانو سیلیس در شکل ۳ قابل مشاهده است. با تغییر درصد وزنی نانو سیلیس از صفر تا ۶ درصد، هم استحکام ف شاری و هم استحکام

خمشی روند صعودی از خود نشان داده و با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس افزایش قابل توجهی داشتند، به طوری که استحکام فشاری از ۶۲/۴ MPa به ۸۴/۱ MPa و استحکام خمشی از ۸۳/۴ MPa به ۲۴/۲ MPa افزایش پیدا کردهاست. این روند افزایشی در دو نمودار به گونهای است که می توان پیش بینی کرد، که با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس به مقادیر بالاتر از ۶ درصد وزنی نیز افزایش استحکام ادامه یابد. (SEM) معادیر بالاتر از ۶ درصد وزنی نیز افزایش استحکام ادامه یابد. مربوط به سطح شکست نمونه های حاوی نانو سیلیس و شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به سطح شکست نمونه های حاوی نانو سیلیس و شده فرآیند ژئوپلیمره شدن شامل ۴ مرحله است که به مورت همزمان رخ میدهد. این ۴ مرحله به طور خلاصه عبارت است از: انحلال SI و IA از ماده آلومینوسیلیکاتی در محلول آبی قلیایی قوی، تشکیل چندپارهای Si-O-Si و



در مجموع تحقيقات مشابه خاطر [٢٨, ٢٨]، آداك و همکاران [۲۹] و همچنین اسیدی و همکاران [۳۰] در جندین کار متفاوت نشان دادند که افزودن نانو سیلیس باعث بهبود خواص ژئوپلیمرها می شود که این امر نتایج بدست آمده این پژوهش را تایید می کند. تفاوتی که در نتایج بدست آمده با نتایج تحقیقات مشابه قابل توجه است، این است که در این گزارشات استحکام فشاری تا اضافه شدن درصد وزنی ویژهای (کمتر از ۶ درصد وزنی) افزایش داشته و پس از آن با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس استحکام فشاری نمونه های ژئوپلیمری کاهش پیدا می کند. محققین دلیل این امر را آگلومره شدن و عدم توزیع مناسب ذرات نانو سیلیس دانستند که باعث شده که آمورف بودن ساختار ژئوپلیمرها کاهش یافته و یکنواختی ریز ساختار ژئوپلیمرها از بین برود. همانطور که گفته شد در تحقیق گذشته [۱۰] نشان داده شد که باید میزان حضور SiO₂ متناسب با میزان محیط قلیایی سیستم باشد. به عبارت دیگر مقدار بهینهای برای نسبتهای مولی SiO_2/Al_2O_3 و Na_2O/SiO_2 بدست آمد و بیان شد که اگر مقدار SiO₂ در سیستم از حدی بالاتر رود سیستم اشباع شده و باعث باقی ماندن ماده اولیه و عدم انحلال آن می شود. بنابراین علت آگلومره شدن را می توان به این موضوع مربوط دانست که در این پژوهش به علت عدم تغییر نسبتهای بهینه بدست آمده و وجود تناسب بین مواد اوليه جامد و محلول قليلي انحـ لال بـ ه خـوبي صـورت گرفته و باعث جلوگیری از افت استحکام شده است.

Al-O-Si در فاز آبی، پلیمریزاسیون تراکمی چندپارها برای ايجاد ساختار سه بعدى ألومينوسيليكاتي و اتصال ذرات جامد در ساختار ژئوپلیمری و گیرش کل سیستم به صورت ساختار یلیمری نهایی[۹, ۲۵, ۲۶]. حضور نانو سیلیس به عنوان یک منبع تامین کننده Si مورد نیاز جهت تشکیل چندیارهای ژئوپلیمر، به علت هم آمرف بودن و هم نانو بودن ذرات باعث می شود تا واکنش پذیری و انحلال ماده اولیه بهتر صورت گیرد (تسریع و تسهیل مرحله اول فرایند ژئوپلیمره شدن). به تبع آن Si حل شده در سیستم افزایش یابد و در نتیجه چندپارهای دارای پیوند Si-O-Si، که دارای قدرت بیش تری نسبت به بقیه پیوندهای موجود هستند، افزایش یابد و باعث افزایش استحکام نمونههای ژئوپلیمری شوند. به عبارت دیگر استفاده از سیلیس آمرف و با اندازه ذرات در مقياس نانو باعث يكنواختي بيش تر سيستم بدليل واكنش پذیری بیشتر و عدم وجود ذرات واکنش نکرده باقی مانده از مواد اولیه در بدنه می شود. به طور بدیهی حضور ذرات واکنش نکرده در بدنه نهایی باعث از بین رفتن یکنواختی ریزساختار شده و اتصال ضعیف در فصل مشترک بین این ذرات و زمینه به علت همجنس نبودن، محلی برای تمرکز تنش و به تبع آن باعث افت استحكام خواهد شد. هم انطور که در شکل مشاهده می شود بدنه ژئوپلیمری حاوی ۶ درصد نانو سیلیس (شکل ۴-ت) تقریبا از یکنواختی و انسجام بهتری، نسبت به نمونههای دیگر برخوردار است و موضوع ذکر شده را تایید می کند. اثر افزودن نانو سیلیس بر خواص ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن



شکل ۳– استحکام نمونههای ژئوپلیمری بر حسب درصد وزنی نانو سیلیس استفاده شده:

الف) استحکام فشاری ب) استحکام خمشی.



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونههای: الف) GP4N، ب) GP2N، پ) GP4N، و ت) GP6N.

۹۲ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers," Int. J. Inorg. Mater., vol. 2, pp. 309–317, 2000.

- [3] E. Alvarez-Ayuso, X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, N. Moreno, M. Izquierdo, O. Font, T. Moreno, S. Diez, E. V??zquez, and M. Barra, "Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes," J. Hazard. Mater., vol. 154, no. 1–3, pp. 175–183, 2008.
- [4] F. U. A. Shaikh, "Review of mechanical properties of short fibre reinforced geopolymer composites," Constr. Build. Mater., vol. 43, pp. 37–49, 2013.
- [5] Djwantoro Hardjito, Steenie E Wallah, Dody M.J. Sumajouw, and B.V Rangan, "Factors Influencing the Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete," Civ. Eng. Dimens., vol. 6, no. 2, pp. 88–93, 2004.
- [6] J. Davidovits, Geopolymer : chemistry and applications, 2nd ed. Saint-Quentin: Institute geopolymer, 2008.
- [7] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, "In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation," Langmuir, vol. 23, no. 17, pp. 9076–9082, 2007.
- [8] N. Granizo, A. Palomo, and A. Fernandez-Jiménez, "Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetics," Ceram. Int., vol. 40, no. 7, Part A, pp. 8975– 8985, Aug. 2014.
- [9] H. Xu and J. S. J. Van Deventer, "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," Int. J. Miner. Process., vol. 59, no. 3, pp. 247–266, Jun. 2000.
- [10] M. Ghanbari, A. M. Hadian, A. A. Nourbakhsh, and K. J. D. MacKenzie, "Modeling and optimization of compressive strength and bulk density of metakaolin-based geopolymer using central composite design: A numerical and experimental study," Ceram. Int.,

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش به بررسی اثر استفاده از نانو سیلیس به عنوان یک ماده تامین کننده اکسید سیلیسیم مورد نیاز در تولید ژئوپلیمرهای پایه متاکائولن، پرداخته شد. که نتایج بدست آمده را میتوان به طور خلاصه به صورت زیر بیان نمود:

با افزایش درصد وزنی نانو سیلیس استفاده شده در نمونه های ژئوپلیمری از ۰ به ۶ درصد وزنی، استحکام فشاری از ۶۲/۴ MPa به ۸۴/۱ MPa و استحکام خمشی از ۱۳/۴ MPa به ۱۳/۴ MPa افزایش پیدا کرد.

تصاویر میکروسکوپی از سطح شکست نمونهها حاوی نانو سیلیس نشان داد که این نمونهها دارای ریزساختار یکنواخت تر هستند که می توان به دلیل انحلال پذیری اولیه بهتر و پیشرفت فرایند ژئوپلیمریزاسیون و کاهش مواد اولیه واکنش نکرده با محلول قلیایی، باشد. کاهش شدت برخی از پیکهای کوارتز به عنوان ماده ناخالصی و یا حتی حذف آنها در نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس بدلیل جایگزین کردن ماده خالص، آمرف و دارای ذرات در اندازه نانو نیز این موضوع را نشان داد. همچنین با افزایش درصد نانو سیلیس تغیر محسوسی در طیف جذب اشعه مادون قرمز نمونهها دیده نشد که می توان

به دلیل عدم تغییر ماهیت پیوند در نمونهها باشد.

مراجع

- J. Davidovits, "Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries," World Resour. Rev., vol. 6, no. 2, pp. 263–278, 1994.
- [2] V. F. F. Barbosa, K. J. D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo, "Synthesis and

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ ۹۳



- [18] Z. Zuhua, Y. Xiao, Z. Huajun, and C. Yue, "Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer," Appl. Clay Sci., vol. 43, no. 2, pp. 218– 223, 2009.
- [19] K. Okada, A. Ooyama, T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, and K. J. D. MacKenzie, "Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 29, no. 10, pp. 1917–1923, 2009.
- [20] M. O. Yusuf, M. A. Megat Johari, Z. A. Ahmad, and M. Maslehuddin, "Effects of H2O/Na2O molar ratio on the strength of alkaline activated ground blast furnace slag-ultrafine palm oil fuel ash based concrete," Mater. Des., vol. 56, pp. 158– 164, Apr. 2014.
- [21] M. Aly, M. S. J. Hashmi, A. G. Olabi, M. Messeiry, and A. I. Hussain, "Effect of nano clay particles on mechanical, thermal and physical behaviours of waste-glass cement mortars," Mater. Sci. Eng. A, vol. 528, no. 27, pp. 7991–7998, Oct. 2011.
- [22] H. Assaedi, F. U. A. Shaikh, and I. M. Low, "Effect of nano-clay on mechanical and thermal properties of geopolymer," J. Asian Ceram. Soc., vol. 4, no. 1, pp. 19– 28, Mar. 2016.
- [23] W. K. W. Lee and J. S. J. van Deventer, "Structural reorganisation of class F fly ash in alkaline silicate solutions," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 211, no. 1, pp. 49–66, Nov. 2002.
- [24] M. Irfan Khan, K. Azizli, S. Sufian, and Z. Man, "Sodium silicate-free geopolymers as coating materials: Effects of Na/Al and water/solid ratios on adhesion strength," Ceram. Int., vol. 41, no. 2, Part B, pp. 2794–2805, Mar. 2015.
- [25] J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and properties," 1st Eur. Conf. Soft Miner. Compiegne, Fr., vol. 1, pp. 25–48, 1988.
- [26] I. Giannopoulou and D. Panias, "Structure, design and applications of

vol. 43, no. 1, Part A, pp. 324–335, Jan. 2017.

- P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven, and J. S. J. Van Deventer, "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties," Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., vol. 269, no. 1–3, pp. 47–58, 2005.
- [12] F. Zhang, L. Zhang, M. Liu, C. Mu, Y. N. Liang, and X. Hu, "Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers," Ceram. Int., vol. 43, no. 4, pp. 3811–3817, Mar. 2017.
- [13] H. Xu, J. S. J. van Deventer, and G. C. Lukey, "Effect of Alkali Metals on the Preferential Geopolymerization of Stilbite/Kaolinite Mixtures," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 40, no. 17, pp. 3749– 3756, Aug. 2001.
- [14] H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele, and M. Biesemans, "Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties," J. Mater. Sci., vol. 32, no. 9, pp. 2237–2247, 1997.
- [15] F. G. M. Aredes, T. M. B. Campos, J. P. B. Machado, K. K. Sakane, G. P. Thim, and D. D. Brunelli, "Effect of cure temperature on the formation of metakaolinite-based geopolymer," Ceram. Int., vol. 41, no. 6, pp. 7302– 7311, 2015.
- [16] C. Y. Heah, H. Kamarudin, A. M. Mustafa Al Bakri, M. Binhussain, M. Luqman, I. Khairul Nizar, C. M. Ruzaidi, and Y. M. Liew, "Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers," Phys. Procedia, vol. 22, pp. 305–311, 2011.
- [17] E. N. Kani and A. Allahverdi, "Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan," J. Mater. Sci., vol. 44, no. 12, pp. 3088– 3097, 2009.

۹۴ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



geopolymeric materials," 2007.

- [27] H. M. Khater, "Physicomechanical properties of nano-silica effect on geopolymer composites," J. Build. Mater. Struct., vol. 3, pp. 1–14, 2016.
- [28] H. M. Khater, "Effect of nano-silica on microstructure formation of low-cost geopolymer binder," Nanocomposites, vol. 2, no. 2, pp. 84–97, Apr. 2016.
- [29] D. Adak, M. Sarkar, and S. Mandal, "Effect of nano-silica on strength and durability of fly ash based geopolymer mortar," Constr. Build. Mater., vol. 70, pp. 453–459, 2014.
- [30] H. Assaedi, F. U. A. Shaikh, and I. M. Low, "Characteristics of Nanosilica-Geopolymer Nanocomposites and Mixing Effect," Int. J. Chem., vol. 9, no. 12, pp. 1363–1370, 2015.



بررسی خواص ریزساختاری فریت Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ تهیه شده به روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوختهای اوره و گلایسین

نفیسه عزیزی'، جلیل وحدتی خاکی'، سحر ملازاده بیدختی'*، عباس یوسفی'

^۱ گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد ۲ مدیر عامل شرکت تحقیقاتی پرطاووس

* mollazadeh.b@um.ac.ir

اطلاعات مقاله:	چکیده:
دریافت: ۱۹ فروردین ۱۳۹۶	در این پژوهش فریت Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O4 به روش سنتز احتراقی در محلول و با استفاده از دو سـوخت اوره
پذیرش: ۸ مرداد ۱۳۹۶	و گلایسین به صورت مجزا و ترکیبی تولید گردید. پودره ای تولیـدی در سـه نـسبت مختلـف از سـوخت و
	اکسیدکننده و ۵ حالت متفاوت از سوختهای اوره، گلایسین به صورت مجزا و ترکیب این دو سوخت تهیـه
·• ·· · · · · · · · · · · · · · · · · ·	و با یکدیگر مقایسه شدند. تغییرات دما در حـین سـنتز توسـط دسـتگاه Data Acqusition ثبـت گردیـد.
کليد واره.	ماکزیمم دمای احتراق در نمونههایی با نسبت سوخت به اکـسید کننـده برابـر بـا یـک (F/O=1) و ترکیـب
فریت نیکل–روی، سنتز احتراقی در	سوخت شامل ۴۰ درصد اوره و ۶۰ درصد گلایسین رخ داد. بر اساس نتایج آنالیز XRD در تمـام نمونـههـا،
محلــول، نـــسبت ســوخت بـــه	ساختار کریستالی اسپینل فریت نیکل – روی متبلور شده است. تصاویر FESEM نشان میدهند که نـوع و
اكــــسيدكننده، نـــــوع ســــوخت،	میزان سوخت تاثیر بسزایی بر ریزساختار و تخلخل فریتهای تولیدی دارد. بر اسـاس نتـایج آزمـون VSM
مورفولوژی	بیشترین مقدار مغناطش اشباع۶۷/۲۲emu/g در نمونهای با F/O= ۱/۴ و با استفاده از سوخت اوره مـشاهده
	شد. حلقه هیسترزیس باریک که نشان دهنده خاصیت نرم مغناطیس است در تمامی نمونهها مشاهده گردید.

۱– مقدمه

فریتهای اکسیدآهن با فرمول عمومی MFe₂O₄ یا MOFe₂O₃ دستهایی مهم و وسیع از مواد سرامیکی میباشند که به طور همزمان میتوانند هر دو ویژگی مغناطیسی و نیمه هادی را از خود نشان دهند. M در این فرمول کاتیون فلز دوظرفیتی و Fe یون آهن سه ظرفیتی

است[۱]. در میان فریت های متف اوت اکسید آهن، فریت نیکل-روی به علت مقاومت ویژه الکتریکی بالا، جریان های گردابی کم، نفوذپ ذیری مغناطیسی بالا، دمای کوری مناسب، اتلاف دی الکتریک کم و بسیاری از خواص مطلوب دیگر یکی از پرکاربردترین فریت های نرم مغناطیس است. هسته ترانسفور ماتورها، آنتن ها [۲٫۳]، القاگرهای چند لایه [۴] و مواد جاذب رادار [۵٫۶]، ذخیره سازی اطلاعات [۲٫۳]، بررسی خواص ریزساختاری فریت Nio.5Zno.5Je204 تهیه شده به روش سنتز احتراقی

کلسیناسیون می گردد [۱۹]. در این روش، به منظور اختلاط مواد اولیه در مقیاس مولکولی، این مواد در مقادیری از آب مقطر حل می شوند. سپس محلول بدست آمده توسط یک منبع گرمایی گرم مے شود. در ادامیه محلول مے جوشد، مشتعل می شود و واکنش شیمیایی گرمازا اتفاق می افتد و محصولی حجیم و یفکی باقی می گذارد. در هنگام انجام واکنش مقداری گاز تولید میشود که اتلاف حرارت را درپی خواهد داشت. بنابراین دمای سیستم خیلی بالا نخواهد ماند. کوتاه بودن فرآیند و آزاد شدن مقادیر زیادی گاز از رشد ذرات جلوگیری میکند و به تولید ذراتی در مقیاس نانو کمک خواهد کرد [۲۲–۲۲]. ویژگیهای مواد تولید شده به روش سنتز احتراقی وابستگی زیادی به نوع و مقدار سوخت به کار گرفته شده، سرعت، دما و ماهیت احتراق دارد. این خصوصیات به وسیله سوخت مورد استفاده قابل كنترل مىباشند. سوختها از نظر توانايى كميلكسسازى، ظرفیت احیاکنندگی و میزان گازی که می توانند تولید کنند، با يكديگر متفاوت هستند [١,٣,١٧]. از جمله رايجترين سوختهای مصرفی در روش SCS می توان به اوره، گلایـسین، سـیتریک اسـید و هیـدرازین اشـاره نمـود [۱۷,۱۸,۲۰]. تاکنون تحقیقات وسیعی در مورد سنتز نانو ذرات اکسیدآهن به روش سنتز احتراقی در محلـول صـورت یذیرفته است. N.L.Freitas و همکاران به بررسی تاثیر سوختهای مختلف کربوهیدرازاید، سیتریک اسید و گلایسین بر خواص فریت نیکل-روی تولید شده به روش سنتز احتراقی پرداختند. نتایج پژوهش آنها و سایر محققین نشان داد که نوع سوخت تاثیر قابل توجهی بر ویژگیهای پ_ودر نه_ایی دارد [۲۵–۸ndris Sutka]. م صنایع نظامی و فضایی و حتی دارورسانی هدفمند با کمک نانوذرات [۱۱–۷] از جمله مهمترین کاربردهای این دسته از فریت ها هستند. ذرات به کار گرفته شده در اکثر موارد ذکر شده باید سطح ویژه بالایی داشته و علاوه بر توزیع مناسب اندازه دانه از درصد تخلخل مفیدی نیز برخوردار باشند [۹-۷]. ویژگیهایی همانند سطح ویژه، خلوص، ترکیب شیمیایی، مورفولوژی و اندازه ذرات یک پودر وابستگی زیادی به روش تولید آن دارد [۳]. رسوب گذاری شیمیایی [۱۲]، سل-ژل [۱۳]، میکروامولسیون [۱۴]، هیـدروترمال [۱۵] و اسپری پیرولیز [۱۶] از جمله معمول ترین روش های سنتز فريتها مي باشند. اكثر اين روشها على رغم مزاياي بسیار عالی خود، مراحل پیچیده و نرخ تولید پایینی دارند [1]. در این بین استفاده از روش سنتز احتراقی به علت سادگی و کم هزینه بودن بسیار مورد توجه است. روش سنتز احتراقی در محلول (SCS) از جمله روش های سنتز احتراقی است که دارای مزایایی هم چون تولید پودر با تركيب شيميايي همگن، خلوص بالا و توانايي كنترل شكل و اندازهی ذرات محصول نهایی و صرفهجویی در انرژی و زمان در حین فرایند سنتز میباشد [۱۷,۱۸]. در روش SCS از واکنشهای اکسایش- احیا بسیار گرمازایی که بین سوخت و اکسیدکنندہ رخ می دھد، جھت افزایش دما استفادہ می شود. واکنش بین سوخت و اکسیژن حاصل از تجزیه اکسیدکننده شرایط را برای انجام واکنش های سریع در دمای بالا فراهم می کند. دمای بالای ایجاد شده در حین فرآيند احتراق باعث توليد محصولاتي با خلوص و بلورينگي مناسب می شود. افزایش خودبخودی دما در حین فرایند سنتز همچنین منجر به حذف مراحل اضافهای همچون

👭 دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



[۲۶] مقــــادیر مناســــب نیتـــــراتهــــای $[Zn(NO_3)_2.6H_2O > 99\%]$ [Fe(NO₃)₃.9H₂O > 98%] و [Ni(NO₃)₂.6H₂O>98%] در آب مقطر حل شدند. سیس دمای محلول تا ۲۷۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت. یس از جوشیدن وتبخیر آب، احتراق ناگهانی همراه با خروج گاز منجر به افزایش دما حتی به بالاتر از ۱۱۰۰درجهی سانتی گراد شد. در نهایت محصول قه وهای مایل به سیاه، متخلخل و نرم بر جای ماند. زمان صرف شده در این فرآیند از آماده سازی محلول تا بدست آوردن پودر نهایی کمتر از ۳۰ دقیقه بود. به منظور بررسی تاثیر نوع سوخت بر ویژگیهای پودرهای سنتز شده و دستیابی به نتایجی که بتواند تحلیل-های صحیح را فراهم آورد، در آزمایشهای اولیه اوره و گلایسین به تنهایی به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفتند. در ادامه، ازترکیب این دو ماده نیز به عنوان سوخت در حین فرایند سنتز احتراقی در محلول استفاده شد. بدین منظور نسبت مولی اورہ بے گلایے سین بے ترتیب مقادیر ۱۰۰ (۱۰۰ درصد گلایسین)، ۱:۱ (۴۰ درصد اوره، ۶۰ درصد گلایسین) و ۰:۱ (۱۰۰ درصد اوره) انتخاب شد. علاوه بر این برای بررسی اثر میزان سوخت، نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O) در سه مقدار ۰/۸، ۱ و۱/۴ تغییر کرد. بر این اساس ۹ آزمون مختلف انجام شد. كدگذارى نمونهها بدين صورت انجام گرفت که حـرف F نـشان دهنـدهی نـسبت F/O، حـرف U نشان دهنده درصـد اوره مـصرفی و حـرف G نـشان دهنـده درصد گلایسین مصرفی است. به عنوان مثال کد F_{0.8}U₁₀₀G₀ مربوط به نمونهای است که نـسبت F/O در آن ۰/۸، درصد سوخت اوره مصرفی ۱۰۰ و درصد سوخت گلایسین مصرفی ۲ بوده است.

Gundars Mezinskis درباره یارامترهای واکنش احتراق که میتواند به درک بهتر فرآیند وکنترل میکروساختار و خصوصیات یودرفریت اسپینل منجر گردد، بحث نمودند [۱]. Thanit Tangcharoen و همکارانش نانوذرات فریت نیکل-روی را به کمک روش سل-ژل خود احتراقبی سـنتز نمودند. نتایج آنها امکان پذیر بودن استفاده از این ذرات را در كاربردهای فتوكاتالیستی با قابلیت تصفیه فاضلاب و پاکسازی محیط زیست نشان میدهد [۷]. علی رغم تحقيقات بسيار وسيعي كه تاثير نوع و مقدار سوختهاي مجزا را بر خواص ریزساختاری فریتهای اکسیدآهان سانتز شده به روش احتراقی در محلول مورد بررسی قرار دادهاند، بر اساس دانش ما تاکنون، تاثیر ترکیب سوختهای مختلف و مقدار أنها بر خلوص و خواص نانو ذرات فریت اکسیدآهـن حاوی اکسیدهای نیکل و روی به صورت محدودی بررسی شده است. با توجه به تاثیر دما بر خلوص و خواص پودرهای نهایی و با در نظر گرفتن ارتباط دمای سنتز به نوع و مقدار سوختهای به کار گرفته شده، هدف این پـژوهش بررسـی تاثیر نوع و میزان سوخت بر ریزساختار و خصوصیات پودرهای فریت نیکل-روی تهیه شده به روش SCS به کمک تنظیم نے سبت سے خت ہے اکے سیدکنندہ و ترکیب سوختها مي باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

در این تحقیق، برای تولید فریت Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄، از نیترات فلزات به عنوان اکسیدکننده (Merck) و گلایسین (Merck) (NH₅C₂O₂) (Merck) و اوره (Merck) (CH₄N₂O) بیه عنوان سوخت استفاده شد. با توجه به واکنش (۱) و منبع بررسی خواص ریزساختاری فریت Nio.5Zno.5Fe2O4 تهیه شده به روش سنتز احتراقی

$$0.5 \text{Ni}(\text{NO}_{3})_{2} + 0.5 \text{Zn}(\text{NO}_{3})_{2} + 2\text{Fe}(\text{NO}_{3})_{3} + x\text{NH}_{5}\text{C}_{2}\text{O}_{2} + y\text{CH}_{4}\text{N}_{2}\text{O} \rightarrow$$

Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ + (2x + y)CO₂ + (Y)
 $(\frac{5}{2}xx + 2y)\text{H}_{2}\text{O} + (4 + y + \frac{x}{2})\text{N}_{2} + (\frac{9}{4}x - \frac{3}{2}y + 10)\text{O}_{2}$

برای اندازه گیری ماکزیمم دمای احتراق (T_{co})، دمای اشتعال (T_{ig})، مدت زمان انجام واکنش (t) و رسم نمودارهای دما– زمان از دستگاه (USB-4718) Data Acquisition استفاده شد. این دستگاه از یک سو توسط یک کابل USB به کامپیوتری که در آن نرمافزار مربوط به دستگاه (USB vave 2) نصب است، متصل شده و از سوی دیگر توسط ترموکوپل نوع k با محلول در تماس میباشد. با اتصال دستگاه Tolia مدو ان نیم افزار نصب شده بر روی نوع k با محلول در تماس میباشد. با اتصال دستگاه الم نوع k با محلول در تماس میباشد. با اتصال دستگاه منظور شناسایی فازها، آنالیز پراش اشعه ایکس(XRD) با استفاده از پرتوی می در دستگاه (X Pert PW 3040/60) با استفاده از شد. مورفولوژی و اندازه ذرات محصول حاصل به وسیلهی مدل هیکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (Fesem) مدل میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدان (KaD) مدل

مغناطیسی نیز به وسیله روش مغناطش سنج نمونـه مـرتعش (VSM: MDKFT7400, IRAN) در مـاکزیمم میـدان برابر با ۹kOe ارزیابی شد.

۳- نتايج و بحث

از ۹ آزمون انجام شده، در دو نمون و سنتز رخ نداد و در ۷ نمونه باقی مانده، سه نوع سنتز متفاوت ملاحظه شد. صورت گرفتن و یا نگرفتن فرایند سنتز احتراقی در محلول و نوع سنتز هر نمونه در جدول (۱) لیست شده است. بر اساس مطالعات انجام شده، نوع سنتز Flaming، سنتزی است که مطالعات انجام شده، نوع سنتز Flaming، سنتزی است که در آن پس از تبخیر آب، به صورت ناگهانی شعله کل حجم ظرف را در برگرفت. اما در سنتز از نوع Smoldering هیچ قونه شعلهای ملاحظه نشد و مقدار قابل توجهی گاز سفید رنگ در حین سنتز از ظرف حاوی نمون و خارج گردید. در نوع سوم سنتز (SHS-Flaming) پس از تبخیر آب محلول بسیار غلیظی تشکیل شد و سپس شعله باریک و کوت اهی از بسیار غلیظی تشکیل شد و سپس شعله باریک و کوت اهی از نوع سنتز را به نمایش میگذارد.



شكل ۱- الف) سنتز از نوع Flaming ب) سنتز از نوع Smoldering ج) سنتز از نوع SHS-Flaming ج

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



عدم انجام سنتز	سنتز از نوع Flaming	سنتز از نوع Smoldering	سنتز از نوع SHS-Flaming	کد نمونهها	رديف
		\checkmark		$F_{0.8}U_0G_{100}\\$	١
		\checkmark		$F_{0.8}U_{40}G_{60}$	۲
\checkmark				$F_{0.8}U_{100}G_0$	٣
	\checkmark			$F_1 U_0 G_{100}$	۴
	\checkmark			$F_1U_{40}G_{60}$	۵
\checkmark				$F_1 U_{100} G_0$	۶
		\checkmark		$F_{1.4}U_0G_{100}$	۷
		\checkmark		$F_{1.4}U_{40}G_{60}$	٨
			\checkmark	$F_{1.4}U_{100}G_0$	٩

جدول ۱ – نوع سنتز در هر نمونه

با توجه به جدول (۱) ملاحظه می شود در نمونههای $F_{0.8}U_{100}G_0$ و $F_{0.8}U_{100}G_0$ سنتز رخ نداده است. درصد بالایی از سوخت مورد استفاده در این دو آزمون اوره است. درصد تحقیقات نشان داده است که اوره در دماهای بالاتر از ۸۰ درجه سانتی گراد شروع به هیدرولیز و خارج شدن از سنتز، سوخت کافی برای انجام واکنشهای احتراقی موجود نباشد [۲۷٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس موجود نباشد [۲۷٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس حاوی مقادیر بالاتری از ۲۰۸ موجود نباشد [۲۰٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس موجود نباشد [۲۰٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس موجود نباشد [۲۰٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس موجود نباشد [۲۰٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس موجود نباشد [۲۰٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس موجود نباشد [۲۰٫۲۸]. این در حالی است که بر اساس موجود نباشد [۲۰٫۲۸]. این در حالی است که می اکتراق در در ماهای بیشتر از ۸۰ درجه سانتی گراد، به علت زیاد مودن مقدار سوخت در نسبت ۲/۱=0]، سوخت باقی در دماهای بیشتر از ۸۰ درجه سانتی گراد، به علت زیاد مانده به هنگام احتراق درحدی است که می تواند انرژی اردر مرای واکنش احتراق راند به هنگام احتراق درحدی است که می تواند انرژی ارد مانده به هنگام احتراق درحدی است که می تواند انرژی ارد مانده به هنگام احتراق درحدی است که می تواند انرژی ارد مانده به هنگام احتراق درحدی است که می تواند انرژی ارد مانده به هنگام احتراق درحدی است که می تواند انرژی ارد مانده به منگام احتراق درحدی است که می تواند انرژی ای در در این داد در این نماید [۲۳٫۲۴٫۲۷].

شکلهای (۲) الی (۴) نمودارهای دما-زمان ۷ نمونهایی شکلهای (۲) الی (۴) نمودارهای دما-زمان ۷ نمونه ایت که در آنها سنتز انجام شده است را به تصویر کشیدهاست. به کمک رابطه (۱) واکنش احتراق برای هر نمونه نوشته و آدیاباتیک محاسبه شد. با توجه به نمودارهای دما-زمان نیز دمای احتراق و دمای اشتعال نمونهها اندازه گیری و در جدول (۲) لیست شد. با توجه به اشکال (۲) الی (۴) و جدول (۲) نتیجه میشود که دمای احتراق ماکزیمم در این دما در نمونههایی با نسبت ۲/۴ = O/7 رخ داده است. علاوه بر این، تمام موارد در نسبت ۱ = O/7 رخ داده است. علاوه بر این، تغییرات دمای آدیاباتیک عکس روند مشاهده شده در تغییرات دمای احتراق است و دمای آدیاباتیک با افزایش تغییرات دمای احتراق است و دمای آدیاباتیک با افزایش نسبت O/7 زیاد میشود. مقادیر کمتر دمای آدیاباتیک در نمونه F/O=0.7 میتواند ناشی از کمبود سوخت در این



بیشتر نسبت F/O و با دور شدن از حالت استوکیومتری، دمای احتراق کم می *گ*ردد (عکس روند مـشاهده شـده در تغییرات دمای آدیاباتیک).

نمونهها باشد [۲]. با افزایش نسبت F/O دمای احتراق بـه علت افزایش سوخت افزایش مییابد. این روند تـا F/O=۱ ادامه دارد (منطبق با روند دمای آدیاباتیک) ولی با افزایش







 $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ (c) مشكل ۳- نمودار دما- زمان نمونههای (a) $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ (b) $F_{0.8}U_{40}G_{60}$ (a) شكل ۳- نمودار دما- زمان نمونههای (b) $F_{0.8}U_{40}G_{60}$

۲۰**۲** دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶



 $F_{1.4}U_0G_{100}$ (c) $F_1U_0G_{100}$ (b) ، $F_{0.8}U_0G_{100}$ (a) شکل ۴- نمودار دما-زمان نمونههای (a) $F_{1.4}U_0G_{100}$

T _{ig} (°C)	T _C (°C)	T _{ad} (°C)	کد نمونهها
١۴٨	480/0	۵۰۷	$F_{0.8}U_0G_{100}$
147	۲٩٠/٨	404	$F_{0.8}U_{40}G_{60}$
185	1 • 9٣	1 <i>९</i> ٣٩	$F_1 U_0 G_{100}$
185	1194	1029	$F_1 U_{40} G_{60}$
۱۴۸	۴۷۸	7747	$F_{1.4}U_0G_{100}$
۱۷۵	۶۱۰	۲۰۹۵	$F_{1.4}U_{40}G_{60}$
۳۲۵	٨۶۴	١٨٧٣	$F_{1.4}U_{100}G_0$

جدول ۲– دمای آدیاباتیک، دمای احتراق و دمای اشتعال نمونههای مختلف

دو عامل می تواند در کاهش دمای احتراق در نمونههایی با نسبت F/O موثر باشد. عامل اول مول گازی تولید شده در فرآیند احتراق است [۱۹–۱۷]. هرچه مول گازی بیشتر باشد اتلاف حرارت بالاتر خواهد بود و دما بیشتر کاهش خواهد یافت. مول گازی ایجاد شده در فرایند احتراق به نوع سوخت به کار گرفته شده، وابسته است. تعداد مولهای گازی در آزمونهای مختلف با کمک رابطه (۱) محاسبه شد.

این محاسبات نشان میدهد تعداد مولهای گاز آزاد شده در نمونههایی با نسبت ۲/۲=۲/۵ از نسبتهای ۱=۲/۵ بیشتر است. علاوه بر این همانگونه که نتایج جدول (۱) نشان داد، نـوع سـنتز در نمونـه بـا نـسبت ۲/۴=۲/۵ بیـشتر از نـوع Smoldering شناسایی شد که این خود نشان دهنده تولیـد گاز زیاد و اتلاف گرمای بیشتر است. عامل دومی که میتواند در کاهش دمای احتراق تاثیر گذار باشد به نوع فرایند تامین بررسی خواص ریزساختاری فریت Nio.5Zno.5Je204 تهیه شده به روش سنتز احتراقی

حرارت در این روش بسیار بالاست. چرا که در حین احتراق، گاز زیادی آزاد می شود. همان طور که جدول (۲) نشان میدهد، نوع سوخت بر دمای اشتعال و زمان انجام سنتز نیز موثر بوده است. سوخت گلایسین در مقایسه با اوره دارای توانایی کمپلکس سازی بهتری است [۳۱]. این خاصیت باعث مي شود كه با افزايش مقدار سوخت گلايسين، واكنش احتراق راحت تر انجام شود. بنابراین نمونه هایی با گلایسین بیشتر، دمای اشتعال پایین تری دارند و زودتر رخ میدهند. علاوه بر این، جدول (۲) و نمودارهای دما-زمان گواه این مساله هستند که نسبت F/O بر دمای اشتعال و زمان وقوع واکنش موثر است. در نسبتهای بالاتر F/O چون اکسیژن کافی در محلول وجود ندارد، برای شروع احتراق باید اکسیژن از محیط تامین شود که این امر باعث دیرتر رخ دادن واکنش احتراق و هم چنین دماهای بالاتر اشتعال شدهاست. اشکال (۵) الی (۸) نتـایج آزمـون XRD بـرای ۷ نمونه که درآنها سنتز انجام شد، را نشان میدهد. در تمامی این الگوهای پراش اشعهی ایکس، فاز فریت اسپینل Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ به عنوان فاز اصلی شناخته شد. با مقایسه جدول (۱) و اشکال (۴) الی (۷) ملاحظه می شود که اکثر نمونههایی که سنتز آنها از نوع Smoldering بوده، بدون ناخالصی هستند. این نوع سنتز دمای نسبتا پایینی دارد و تولید گاز زیادی می کند. دمای پایین تر سنتز می تواند مفيد باشد. چرا كه با توجه به دياگرام الينگهام، با كاهش دما مقدار AG واکنش اکسیداسیون بیشتر می شود. بنابراین احتمال توليد اكسيد فلزات بالاتر ميرود [٢٠]. عامل تاثیرگذار دیگر میتواند اکسیدی یا احیایی بودن محیط باشد [۱۹]. این دو عامل برای تولید عناصر به صورت اکسیدی یا اكسيژن بـراي تكميـل فراينـد احتـراق سـوخت اضـافي برمی گردد [۱۹]. از آنجایی که مقدار سوخت در نسبت F/O=1/۴ بیشتر از مقدار استوکیومتری است، مقدار اکسیژن موجود در محلول کافی نبوده و بنابراین باید اکسیژن از محيط اطراف وارد محلول شود تا بتواند با سوخت اضافي واکنش کند. این فرایند از نظر سینتیکی سرعت پایینی دارد. بنابراین باعث کاهش دما نسبت به حالت (F/O=۱ (استوکیومتری) می شود [۱۹]. روند تغییر دمای احتراق با تغيير نسبت F/O وابستگی زياد اين دما را به مقدار سوخت موجود در محلول نشان میدهد [۳۰–۱٫۲۷]. علاوه بر این ملاحظه می شود نوع سوخت تاثیر بسزایی در تغییر دمای احتراق داشته است. افزایش اوره باعث افزایش دمای احتراق شده است. با توجه به نتایج جدول (۱) می توان به این نتیجه رسید که اوره نوع سنتز را تغییر داده و از حالت Smoldering دور کـرده و بـه حالـت Flaming نزدیـک می کند. از آنجایی که نوع سنتز Smoldering با تولید گاز زیادی رخ میدهد، مقدار بسیاری از گرمای احتراق هدر رفته و دما نسبت به حالت Flaming پایین تر خواهد بود. همانگونه که پیشتر نیز بیان شد روند تغییر دمای آدیاباتیک با تغییر نوع سوخت عکس روند مشاهده شده در تغییرات دمای احتراق است. علت این امر همان طور که توضیح داده شد می تواند تغییر نوع سنتز باشد. به طوری که نوع سنتز در نمونههایی با مقدار گلایسین بالاتر، اکثرا از نوع Smoldering است. اتلاف حرارت بیشتر در این نوع سنتز توانسته باعث كاهش دماى احتراق با افزايش مقدار گلایسین شود [۲٫۱۹]. فاصلهی زیاد دمای احتراق تا دمای آدیاباتیک نشان دھندہی اپن موضوع است کے اتلاف

۱۳۹۶ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶


شده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی استفاده گردیـد. اشـکال (۸) الی (۱۰) تصاویر FESEM نمونههای مختلف را نـشان میدهند. سنتز احتراقی به دلیل نرخ واکنش و دمـای نـسبتا بـالا، فرآینـدی غیرتعـادلی بـرای تولیـد ذرات سـرامیکی محسوب مـی گـردد [۳۲]. مهمتـرین نکتـه قابـل توجـه در تصاویر ارائه شده، اندازه و مقدار تخلخلهای ایجاد شـده در حین خروج گازهای ایجاد شده در فرایند سـنتز در نمونـههـا است. فلزی با یکدیگر در رقابت هستند. علاوه بر این به دلیل اینکه گلایسین توانایی کمپلکس سازی بالایی دارد، میتواند باعث تسریع و راحت تر شدن واکنش اکسایش– کاهش احتراق گردد [۳۱]. از این رو در نمونههایی با مقادیر بیشتر گلایسین، خلوص نمونهها بیشتر است. با توجه به آن که روش سنتز احتراقی در محلول میتواند تاثیر قابل توجهی بر ریزساختار ذرات سنتز شده داشته باشد به منظور بررسی تاثیر نوع و مقدار سوخت بر ریز ساختار ذرات سنتز بررسی تاثیر نوع و مقدار سوخت بر ریز ساختار ذرات سنتز



 $F_{1.4}U_{100}G_0$ شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه



 $F_{0.8}U_{40}G_{60}$ (c) و $F_1U_{40}G_{60}$ (b) ، $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ (a) شکل $\mathcal{F}_{0.8}U_{40}G_{60}$ (c) و $F_1U_{40}G_{60}$

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 🚯

بررسی خواص ریزساختاری فریت Nio.5Zno.5Je2O4 تهیه شده به روش سنتز احتراقی





 $F_{0.8}U_0G_{100}$ (c) و $F_1U_0G_{100}$ (b) ، $F_{1.4}U_0G_{100}$ (a) شکل ۲– الگوی پراش اشعه x نمونههای (C) ج



 $F_{1.4}U_{100}G_0$ شکل ۸– تصویر FESEM نمونه –۸



 $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ (c) ، $F_1U_{40}G_{60}$ (b) ، $F_{0.8}U_{40}G_{60}$ (a) نمونههای FESEM شکل ۹- تصویر FESEM





 $F_{1.4}U_0G_{100}$ (c) , $F_1U_0G_{100}$ (b) , $F_{0.8}U_0G_{100}$ (a) نمونه های FESEM شکل ۱۰ – تصویر ا FESEM نمونه های (b) به $F_{0.8}U_0G_{100}$

و مشاهده نتایجی غیر از أنچه مورد انتظار است، میتواند ناشی از عوامل متعددی باشد. یکی از این عوامل می تواند زمان شروع واکنش سنتز احتراقی در هر آزمون باشد. طبق نمودارهای دما-زمان ملاحظه می شود آزمون ها با مقدار اوره كمتر وگلایسین بیشتر و همچنین نمونههایی با نسبت F/O=۱ در مقایسه با F/O=۱/۴، زودتر به لحظه انجام سنتز رسیدهاند. از آنجایی که قبل از شروع سنتز مقداری گاز از محلول خارج می شود (مانند بخارآب)، هرچه سنتز در یک آزمون دیرتر انجام شود، مقدار گاز خارج شده قبل از سنتز بیشتر خواهد بود. لذا در لحظه سنتز مقدار گاز خروجی از مقدار مورد انتظار کمتر خواهد بود. خروج گاز کمتر در لحظه سنتز تخلخل کمتر نمونهها را نیز در پی خواهد داشت. از طرفی همان طور که قبلا نیز عنوان شد اوره دمای تجزیه پایینی دارد و قبل از سنتز شروع به خارج شدن از محلول می کند، این اتفاق باعث می شود سوخت در لحظه سنتز از مقدار مورد نظر کمتر شود. سوخت کمتر مول گازی کمتری را نیز تولید خواهد کرد [۲۷٫۲۸]. از این رو ممکن است تخلخل نمونه $F_{1.4}U_xG_y$ در مقایسه با $F_1U_xG_y$ از مقدار مورد انتظار كمتر شود و تشخيص و مقايسه تغيير در مقدار و

افزایش نسبت F/O از ۸/۰ به ۱ و از ۱ به ۱/۴ به وضوح قابل مشاهده است. این تغییر به گونهایی است که با افزایش نسبت F/O از ۸/۰به ۱ اندازه تخلخلها بزرگتر می گردد. با توجه به آن که تخلخل به مقدار مول گازی آزاد شده در طی آزمون وابسته است، همان طور که قبلا نیز بیان شد، بر طبق رابطه (۱) به بررسی مول گازی تولیدی در هر آزمون پرداخته شد. نتیجه محاسبات نشان داد، با افزایش مقدار F/O مول گازی آزاد شده در واکنش احتراق زیاد می شود. افزایش مقدار مولهای گازی آزاد شده می تواند عامل اصلی افزایش دهنده اندازه تخلخلها باشد [۲۰]. بر اساس رابطه (۱) در یک نسبت F/O ثابت، افزایش مقدار اوره باعث افزایش مول گازی آزاد شده می گردد. براساس واکنشهای شیمیایی ارائه شده انتظار می رود که با افزایش اوره و کاهش گلایسین، مقدار تخلخل در تصاویر ریزساختاری افزایش یابد. چرا که مول گازی نیز با افزایش اوره افزایش می یابد. با این وجود، بررسی و مقایسه تخلخلها در تصاویر موجود به خصوص با افزایش نسبت F/O از مقدار ۱ به ۱/۴، سخت به نظر می رسد. علت تفاوت دیده شده در مقدار و توزیع تخلخلها با روند پیش بینی شده

در تصاویر ارائه شده تغییر در مقدار و اندازه تخلخلها با





میدهند. مهمترین نکته قابل مشاهده در تصاویر (۱۱) و (۱۲) اگلومره بودن ذرات سنتز شده و تفاوت قابل توجه در اندازه آنها است. با توجه به نمودارهای دما– زمان، تفاوت در سرعت انجام واکنشهای احتراقی با توجه به نوع و مقدار سوخت، تعداد مولهای گاز خروجی و دمای شروع و انجام واکنشها، میتوانند عوامل مهمی باشند که منجر به ایجاد اختلاف در اندازه ذرات گردند [۲۵–۲۳].



 $F_{1.4}U_0G_{100}$ (c) و $F_1U_0G_{100}$ (b) ، $F_{0.8}U_0G_{100}$ (a) نمونههای (FESEM ا حصویر ا – 1 ا $F_{1.4}U_0G_{100}$



 $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ (c) ، $F_{1}U_{40}G_{60}$ (b) ، $F_{0.8}U_{40}G_{60}$ (a) – ۱۲ شکل شکل

نتایج بررسی خواص مغناطیسی ۷ نمونه فریت تهیه شده به صورت نمودارهای هیسترزیس در شکل های (۱۳) الی (۱۵) ارائه شده است. حلقه باریک و کشیده در تمامی این نمونهها

نشان از خاصیت نرم مغناطیس بودن فریت نیکل-روی دارد [۲۴]. توجه به نتایج جدول (۳) و مقایسه این نتایج با مقادیر گزارش شده در منابع [۳۳] نشان میدهد که علیرغم تفاوت



[۳۳]. این تغییرات میتواند ناشی از بی نظمی های ایجاد شده در اسپین الکترونها در اثر تغییر در ترکیب شیمیایی باشد. در ساختار مکعبی اسپینلی فریت های نیکل- روی، کاتیون های Zn^{2+} ترجیحا در موقعیت های A و کاتیون های در موقعیتهای B قرار می گیرند. در این صورت سهم Ni^{2^+} یون های ⁺⁴ Fe که در موقعیتهای A در ساختار قرار گرفتهاند در اثر حضور یون های دایا مغناطیسی همچون Zn²⁺ كاهش مي يابد. در نتيجه تعداد اسيين الكترون هايي که در این موقعیتها قرار گرفته بودند کاهش یافته و لذا مغناطش بهبود خواهد يافت. علاوه بر اين نبايد نقش مثبت کاتیونهای روی و نیکل با غلظت و یا مقادیر اندک را در بهبود برهمکنشهای تبادلی و در نتیجه همراستا شدن اسيين الكترونها ناديده گرفت [٣٥-٣٣]. عـ لاوه بـر ايـن، حضور فلز نیکل نیز به عنوان یک ماده فرومغناطیس می تواند خواص مغناطیسی را بهبود بخشد. در نتیجه خواص مغناطیسی بهتر این نمونهها را می توان به حضور فازهای ناخالصی و تاثیر اکسیدهای داپ شده در ساختار اکسید آهن نسبت داد.

در روشهای سنتز به کار گرفته شده و همچنین تفاوت در مقادیر کاتیون های روی و نیکل که در ساختار فریت Fe₃O₄ داپ شده بودند، نتایج بدست آمـده بـرای مغنـاطش اشباع در نمونههای سنتز شده در حضور تک سوخت اوره با نسبت F/O=1/۴ از مقادیر مغناطش اشباع گزارش شده توسط [۳۵–۳۳] بالاتر است. بهبود اين خواص ميتواند ناشی از حضور فازهای ناخالصی، تغییر اندازه کریستالیت، اندازه ذرات و مورفولوژی آن ها در نتیجه تغییر در دمای فرایند و تعداد مول گازهای خروجی باشد [۳۵–۳۳]. ملاحظه می شود بالاترین مغناطش اشباع مربوط به نمونههایی با نسبت F/O=۱ است. همان گونه که نتایج آنالیز اشعه ایکس پیش از این نشان داد در نمونه هایی با نسبت F/O=۱ علاوه بر فاز فریت نیکل-روی، پیکهایی با شدت كمتر ناشى از حضور تركيبات ناخالصى همچون Ni و Ni نیز دیده می شود. طبق تحقیقات انجام شده حضور ZnO در مقادیر پایین (کمتر از ۱۲ درصد) باعث افزایش مغناطش اشباع می شود [۳۵–۳۳]. علت این امـر مـی توانـد ناشـی از تغییرات صورت گرفته در ساختار فریت مغناطیسی باشد



 $F_{1.4}U_{100}G_0$ شكل ۱۳ – حلقه هيسترزيس نمونه 100

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ 🖣







H(Oe)

 $F_{1.4}U_{40}G_{60}$ و $F_{1}U_{40}G_{60}$ ، $F_{0.8}U_{40}G_{60}$ من كا 14 - حلقه هيسترزيس نمونه هاى $F_{1.4}U_{40}G_{60}$



 $F_{1.4}U_0G_{100}$ و $F_1U_0G_{100}$ ، $F_{0.8}U_0G_{100}$ و $F_1U_0G_{100}$ و شكل ۱۵ – حلقه هيسترزيس نمونه هاي



			•
H _c (Oe)	M _r (emu/g)	M _s (emu/g)	کد نمونهها
-39/+8093	τ/νάττν	W • / STTS	$F_{0.8}U_0G_{100}$
$-\Upsilon V/\Delta \Lambda F \Upsilon$	\ <i>\</i> \$\$\$YY	4•/٣٨۵٩۴	$F_{0.8}U_{40}G_{60}$
-86/8621	17/41777	۵۵/۴۹۴۳	$F_1 U_0 G_{100}$
-YY/&•9Y1	٩/۴٩٠٣٣	F9/• TF	$F_1U_{40}G_{60}$
-91/ ٣ ٩٧٩1	۴/۱۵۴۸۸	41991/19	$F_{1.4}U_0G_{100}$
-1•٣/١٨٩٨	٨/٩٢٠٣٩	30/8020	$F_{1.4}U_{40}G_{60}$
-01/01404	۶/۸۳۷۴۶	84/2280	$F_{1.4}U_{100}G_0$

جدول ۳– ویژ گیهای مغناطیسی نمونههای سنتز شده

combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials ", Front. Mater. Sci, vol. 6(2), pp.128–141, 2012.

- [2] Hwang, C. et al., "Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite powder influence of oxygen balance value", Journal of Solid State Chemistry, vol. 178, pp.382–389, 2005.
- [3] Cristina A. et al., "Combustion Synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni–Zn ferrite powders", Journal of Materials Synthesis and Processing, Vol. 9, pp. 347-352, 2001.
- [4] Hwang, C, Tsai, J. and Huang, T., "Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism", Materials Chemistry and Physics, vol. 93, pp.330–336, 2005.
- Costa A. C. F. et al., "Influence of [5] calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni–Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber", Journal of Alloys and Compounds, vol. 483, pp.563-565, 2009.
- [6] Lima, U. R. et al., "Ni–Zn nanoferrite for radar-absorbing material", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.320, pp.1666–1670, 2008.
- [7] Tangcharoen, T.et al., "Characterization and enhanced photocatalytic performance

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق با استفاده از روش سنتز احتراقی در محلول با استفاده از سوختهای گلایسین و اوره و ترکیب این دو سوخت، ذرات فریت نیکل-روی تولید شد. با بررسی پارامترهای نوع و میزان سوخت، تاثیر بسزای این پارامترها بر ویژگیهای این فریت مشخص گردید. با توجه به نمودارهای دما-زمان مشخص شد که بالاترین دمای احتراق در نسبت سوخت به اکسیدکننده برابر با یک (حالت استوکیومتری) و در نمونههایی با اوره بیشتر رخ داده است. طبق نتایج آنالیز XRD تشکیل فاز فریت اسپینل در نمونههایی با نوع و میزان سوخت متفاوت، مسلم است. تصاویر FESEM نمونههای مختلف نشان میدهد که تغییر نوع و میزان سوخت بر میزان مختلف نشان میدهد که تغییر نوع و میزان سوخت بر میزان مختلف ایشان میده که تعییر نوع و میزان سوخت بر میزان

مراجع

[1] Sutka, A,.Mezinskis, G., "Sol-gel auto-

دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶ ۱۱۱



172 (1-4), pp. 257-260, 2004.

- [17] Kikukawa, N., etal., "Synthesis and magnetic properties of nanostructured spinel ferrites using a glycine–nitrate process", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol.284, pp.206– 214, 2004.
- [18] Deraz, N. M., Alarifi. A., "Microstructure and Magnetic Studies of Zinc Ferrite Nano-Particles", Int. J. Electrochem. Sci., vol. 7, pp. 6501 – 6511, 2012.
- [19] Mukasyan, A. S, "Solution Combustion as a Promising Method for the Synthesis of Nanomaterials" Advances in Science and Technology,Vol 63, pp.187-196, 2010.
- [20] Patil, K. C., et al., "Chemistry of Combustion Synthesis, Properties and Applications Nanocrystalline Oxide Materials", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, chapter3, pp.42-61.
- [21] Deshpande, K., Mukasyan, A. S., and Varma, A., "Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties", Chem. Mater, vol.16, pp.4896-4904, 2004.
- [22] Kumar, A., Wolf, E. E., and Mukasyan, A. S., "Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Nickel -Reaction Pathways", August, Vol. 57, No. 8, pp. 2207-2214, 2011.
- [23] Fu, C. M. et al., "Synthesis of nanocrystalline Ni–Zn ferrites by combustion method with nopostannealing route", Journal of Applied Physics, vol. 107, pp. 09a519-1 -09a519-3, 2010.
- [24] Freitas, N. L, etal, "Synthesis of Ni-Zn ferrite catalysts by combustion reaction using different fuels", Materials Science Forum, Vols.660-661, pp. 943-947, 2010.
- [25] Deka, S., Joy, P. A., "Characterization of nanosized NiZn ferrite powders synthesized by an autocombustion method", Materials Chemistry and Physics, vol. 100,pp.98–101, 2006.
- [26] Jain, s. r., Adiga, k. c., Pal verneker, v. r., "A New Approach to Thermochemical

of nanocrystalline Ni-substituted Zn ferrites synthesized by DEA-assisted solgel auto-combustion method", J Sol-Gel Sci Technol,vol.66,pp.387–398, 2013.

- [8] Sutka, A., arlis, K., Gross, A., "Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators, vol.B 222, pp.95– 105, 2016.
- [9] Sutka, A., "Physical properties of nanostructured nickel zinc ferrites synthesized by sol-gel method", Doctoral Thesis Riga technical university, 2012.
- [10] Bhimrao, P., .et al "Development of Ni-Zn ferrite based smart humidity sensor module by using mixed signal programmable system-on-chip", Applied Mechanics and Materials Online, Vol. 310, pp.490-493, 2013.
- [11] Al-Qubaisi, M. S., et al., "Cytotoxicity of nickel zinc ferrite nanoparticles on cancer cells of epithelial origin", International Journal of Nanomedicine, vol.8, pp.2497–2508, 2013.
- [12] Gul, I. H., Ahmed, W., Maqsood, A., "Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by coprecipitationroute", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 320 (3–4), pp.270–275, 2008.
- [13] Zahi S, Hashim M, Daud A R., "Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by solgel technique", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol 308(2), pp. 177 -182, 2007.
- [14] Kosak, A., etal., "Preparation of MnZn ferrite with microemulsiontechnique", Journal of the European Ceramic Society,vol.24(6), pp. 959–962, 2004.
- [15] Jiao, X., Chen, D., Hu, Y., "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline $M_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (M = Ni, Mn, Co; x = 0.40–0.60) powders", Materials Research Bulletin,vol. 37(9), pp.1583–1588, 2002.
- [16] Takayama, A., Okuya, M., Kaneko, S., "Spray pyrolysis deposition of NiZn ferrite thin films", Solid State Ionics, vol.



permeability and losses of MnZn ferrites" Yadian Yu Shengguang/ Piezoelectrics and Acoustooptics, vol.32(3), pp. 453-456, 2010. Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures", combustion and flame,vol.40, pp.71-79, 1981.

- [27] Ianos, R., etal., "Solution combustion synthesis of MgAl₂O₄ using fuel mixtures", Materials Research Bulletin, vol.43, pp.3408–3415, 2008.
- [28] Ianos, R., etal., "Fuel mixture approach for solution combustion synthesis of CaAl₂O₆ powders", Cement and Concrete Research, vol.39, pp.566–572, 2009.
- [29] Hwang, C. C., Wu, T. Y., "Combustion Synthesis of NanocrystallineZnO Powders Using Zinc Nitrate and Glycine as Reactants -Influence of Reactant Composition", Journal of Materials Science, vol.39, pp.6111 – 6115, 2004.
- [30] Lin, Ch. Sh., et al ,"Preparation of Zinc Oxide (ZnO) Powders with Different Types of Morphology by a Combustion Synthesis Method", Materials Science and Engineering B, vol. 140, pp.31–37, 2007.
- [31] Lima, M.D., et al., "Nanocrystalline Cr₂O₃ and amorphous CrO₃ produced by solution combustion synthesis", Journal of the European Ceramic Society, vol.26, pp.1213–1220, 2006.
- [32] Jin, S., "A Common Regularity of Stoichiometry-Induced Morphology Evolution of Transition Metal Carbides, Nitrides, and Diborides during Self-Propagating High-Temperature Synthesis", Cryst. Growth , vol. 12, pp.2814–2824, 2012.
- [33] Zhang, L., etal., "Effect of Zn²⁺ on structure, magnetic properties and thermomagnetic effect of MnZn ferrites", GongnengCailiao/Journal of Functional Materials, pp.1085-1088, 2007.
- [34] Le-zhong, L., et al., "Influence of ZnO stoichiometry on temperature dependence of magnetic properties in MnZn power ferrites", YadianYu Shengguang/ Piezoelectrics and Acoustooptics, vol.31,6, pp.878-880+884, 2009.
- [35] Zhiyong, X., et al., "Effect of ZnO on the temperature dependence of initial



واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

واژهٔ بیگانه	معادل پیشنهادی	رديف
ceramic	سرامیک	١
advanced ceramic	سرامیک پیشرفته	1-1
engineering ceramic	سرامیک مهندسی	1-7
magnetic ceramic	مغناسراميک	۱–۳
structural ceramic	سرامیک سازهای	1-4
ceramic whiteware	سپیدافزارِ سرامیکی	٢
fine ceramic	سرامیک ظریف	٣
ceramic process	فرايند ساخت سراميك	۴
ceramics	سرامیکشناسی	۵
electroceramic	الكتروسراميك	۶
optical ceramic	سرامیک اپتیکی	۷
china clay syn. kaolin	خاک چینی <i>مت</i> . ^{(ک} ائولن	٨
fireclay syn. fireclay refractory	ر <i>ُسِ</i> دیرگداز	٩
ball clay	سياەرُس	١٠
whiteware	سپيدافزار، سپيدينه))
alumina whiteware	سپيدينة آلومينى	11-1
stoneware	سنگینه، داشخال	١٣

chemical stoneware	سنگینهٔ شیمیایی/داشخال شیمیایی	13-1
earthenware	رُسينه	14
sanitary earthenware	رسینهٔ بهداشتی	14-1
vitreous china	چینی شیشهای، چینی زجاجی	١۶
vitreous china sanitaryware	چینی شیشهای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	18-1
slip	دوغاب	١٧
slip casting	ريخته گرى دوغابى	14-1
drain casting	رىختەگرى توخالى	۱۸
solid casting	رىختەگرى توپُر	۱۹
pressure casting	ريخته گری فشاری	۲.
centrifugal casting	ریخته گری مرکز گریز	71
plastic forming	شكلدهي مومسان	77
deflocculation	لختەزدايى، روانسازى	۲۳
deflocculant	لختەزدا، روانساز	73-1
glaze	لعاب	74
glazing	لعابدهي	74-1
matt glaze	لعاب مات	74-7
opaque glaze	لعاب كدر	۳–۲۴
raw glaze	لعاب خام	74-4
glaze firing	پخت لعاب	۵–۲۴
crackle glaze	لعابترک	74-8
on-glaze decoration	تزيين رولعابي	۲۵
in-glaze decoration	تزيين تولعابى	75
underglaze decoration	تزيين زيرلعابى	۲۷
enamel	لعاب، لعابفلز	77
glass enamel	مینای شیشه	۲۸ – ۱
enamel firing	پختِ تزيين	77 - 22
frit ¹	فريت	٢٩
frit ²	فریتسازی	٣٠
fritted glaze	لعاب فريتشده	۳۱
biscuit	بيسكويت	٣٢
biscuit firing	پخت بيسكويت	۳۲-۱

۱۱۶ دورهی ۶ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۶

furnace	کوره	٣٣
annealing furnace	كورة تابكارى	۳۳–۱
electric furnace	كورة برقى	۳۳–۲
glass furnace	كورة شيشه	۳۳–۳
tank furnace	كورة محفظهاي	۳۳–۴
box furnace	كورة اتاقكي	۳۳–۵
kiln	كورة پخت، پزاوه	٣۴
kiln furniture	پختاسباب	۳۴-۱
saggar (sagger)	جعبهٔ کوره	۳۵
saggar clay	رس جعبهٔ کوره	۳۵-۱
refractory	دیرگداز	378
refractoriness	دیرگدازی	88-1
refractory cement	سیمان دیرگداز، سیمان نسوز	۳۶-۲
refractory concrete	بتن ديرگداز، بتن نسوز	۳۶-۳
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	۳۶-۴
refractory oxide	اکسید دیر گداز	۳۶-۵
refractory sand	ماسهٔ دیرگداز	۳۶-۶
refractory lining	آستری دیرگداز، جدارهٔ دیرگداز	۳۶-۷
refractory coating	پوشش ديرگداز	۳۶-۸
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۳۶–۹
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی- ریختگی	36-10
bulk volume	حجم کلی	٣٧
apparent volume	حجم ظاهری	۳۸
true volume	حجم واقعى	٣٩
true density	چگالی واقعی	۴.
theoretical density	چگالی نظری	۴۱
tap density	چگالی تقەای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنهٔ خام	44
green strength	استحكام خام	۴۵
glass annealing	تاب کاریِ شیشه	۴۷



glass-ceramic	شیشه– سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطهٔ نرمشوندگی شیشه	41
glass refining/ fining	حبابزدايي شيشه	۵۰
sheet glass	شيشهٔ جام	۵١
container glass	شيشة ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشهای	۵۳
sodalime glass	شيشهٔ سدآهکی	۵۴
network former	شبكەساز	۵۵
network modifier	دگرگونساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اكسيژن پُلزن	۵۷
non-bridging oxygen	اكسيژن غيرپُلزن	۵۷–۱

راهنمای تهیهٔ مقاله

نشریه علمی- پژوهشی علم و مهندسی سرامیک با هدف گسترش دانش سرامیک به انتشار نتایج پژوهش های 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، نانوسرامیک، 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 بخش های زیر باشد:

مقدمه یا مرور منابع مطالعاتی، فعالیتهای تجربی، نتایج و بحث، نتیجه گیری، 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

۲) مقاله به صورت یک فایل word شامل متن مقاله همراه با کلیه جداول و شکلهما (فایـل اصـلی جـداول و شکلهما (TIF) بـه صـورت جداگانه نیز ارسال گردد)

(شكل ها با كيفيت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

- زمینه جداول و شکل ها 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 نـام نویسندگان، عنـوان و نـام مجلـه یـا 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 لـزوم در قسمت پایـانی مقاله به صورت تقدیر آورده شود.

۴) 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 تعهدنامه" که در سایت نشریه قابل دسترسی است توسط همه نویسندگان مقاله تکمیل و امضا گردیده و به سایت نشریه (www.ijcse.ir) ارسال گردد. مقالات به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار می گیرند.

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

Characterization of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Ferrite Synthesized by Solution Combustion Method in the Presence of Urea and Glycine as Fuels

Nafiseh Azizi¹, Jalil Vahdati Khaki¹, Sahar Mollazade Beidokhti^{1*}, Abbas Youssefi²

¹ Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University Of Mashhad (FUM)

² Par-e-Tavous Institute, Mashad

* mollazadeh.b@um.ac.ir

Abstract: $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ferrite, was produced by solution combustion synthesis method. In this way, by heating a solution containing an oxidizer and fuel, highly exothermic reaction occurs that results in the production of powder products with the desired compound. Powders produced in three various ratios of the fuel and oxidizer and 1 different modes of fuels (urea, glycine and combinations of these two fuels) were prepared and compared with each other. The maximum combustion temperature occurred in a sample of F/O=1. Based on the results of the XRD analysis, in all samples, spinel ferrite phase crystallized. FESEM photos shows that the type and amount of fuel has a significant impact on morphology and porosity of produced spinel ferrite. According to magnetic measurements, maximum saturation magnetization were obtained in F/O=1.4 and urea which were 67.22 emu/g. Also, all samples have narrow hysteresis loops, which indicates their soft magnetic properties.

Keywords: Nickel-Zinc Ferrite, Solution Combustion Synthesis, The Ratio of Fuel to oxidizer, Type of fuel.

Effect of Nano Silica on Properties of Metakaolin-Based Geopolymers

Mohammad Ghanbari^{1*}, Ali Mohammad Hadian¹, Amin Abbas Nourbakhsh²

¹ School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran ² Department of Ceramic, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Isfahan

* ghanbari.m@alumni.ut.ac.ir

Abstract: In recent years, geopolymers have received considerable attention because of their properties and potential applications in fire resistant materials, thermal insulation, low-tech building materials, cements and concrete, and etc. Nano silica is a material that can modify mechanical, microstructural, and structural properties of geopolymer products. In this study, nano silica was added to metakaolin-based geopolymer samples at the dosages of 0, 2, 4, and 6 % by weight. Then, mechanical properties of samples such as compressive and flexural strength were measured. The results showed that by increasing the percent of nano silica, both compressive and flexural strength increased from 62.4 to 84.1 and from 13.4 MPa to 24.2 MPa respectively. Also, effect of nano silica on microstructural and structural properties of metakaolin-based geopolymers were investigated using XRD, FTIR, and SEM micro graphs. The SEM micro graphs showed that an increase in the percent of nano silica caused an increase in the homogeneity of samples.

Keywords: Metakaolin- based geopolymers, Nano silica, Mechanical properties, Microstructural and structural properties.

Finite Element Simulation of Pyroplastic Deformation for Ceramic Bodies During Liquid Phase Sintering Process

Hamed Yaghoubi¹, Esmaeil Salahi^{1*}, Fateme Taati Asil²

¹ Material and Energy Research Center, Ceramic faculty ² Material and Energy Research Center, Semiconductor faculty

e-salahi@merc.ac.ir

Abstract: Increasing the amount of vitreous phase formed in the ceramic body during the liquid phase sintering process, with decreasing in its viscosity leads to the pyroplastic deformation. It sometime causes to crack, failure or rejection of ceramic parts, so the prediction and modification of these deformation is the key factor for ceramic manufacturing process. Physical and mechanical behavior of the ceramic body during sintering process including the viscose flow deformation, anisotropic shrinkage, heterogeneous densification, as well as sintering stress, have significant influence on the both final body dimensional precision and densification process. In this paper, the finite element method has been developed to study pyroplastic deformation, physical, and mechanical behavior of hard porcelain ceramic body during liquid phase sintering process. After raw materials analysis, the standard hard porcelain mixture as a ceramic body was designed and prepared. The finite element method for the ceramic specimens during the liquid phase sintering process are implemented in the CREEP user subroutine code in ABAQUS. Densification results confirmed that the bulk viscosity was well-defined with relative density. Dilatometry, SEM, XRD investigations as well as bulk viscosity simulation results confirmed that the "mullitisation plateau" was presented as a very little expansion at the final sintering stage, because of the highly amount of mullite formation. Keywords: Pyroplastic deformation, Finite element analysis, Dynamic viscosity modulus, Hard porcelain, Liquid phase sintering.

The Influence of Electrophoretic Deposition Parameters on Transparency of Alumina Produced by SPS

Mostafa Mialni¹, Seyed Mohammad Mirkazemi², Seyed Mohammad Zahraee^{1*}

¹ Advanced Materials and Renewwable Energy, Iranian Research Organization for Science and Technology (IROST)
² Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

* smzahraee@irost.ac.ir

Abstract: Controlling of the pore size and microstructure homogeneity of raw material of transparent bodies in the manufacturing of alumina are the most important technical challenges in producing these parts. Early pieces were prepared by electrophoretic deposition process and spark plasma sintering process using at 1350 and 1450°C for 10 to 15 minutes in vacuum. The obtained body was studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and infrared spectroscopy (FTIR). The samples have been sintered at 1350°C and 100 MPa, had average grain size less than 150 nm and infrared light transmittance higher than 80% (at a wavelength of 5 microns). It was found that the formation process factors affecting on the amount of light passing. By controlling the porosity, it is possible to control the microstructure after the sintering. This is possible by controlling the deposition electric potential and the distance between the electrodes. In the end, light transmission can be achieved near the theory amount.

Keywords: Nano Structured Alumina, Transparent Alumina, Electrophoretic deposition, micro structure.

Structure, Microstructure, Magnetic and Electrical Properties of Nanostructured Li Ferrite Synthesized by Sol-Gel Process

Roya Baladi, Khalilollah Gheisari

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Shahid Chamran University, Ahvaz

khalil.gheisari@yahoo.com

Abstract: In this study, Lithium ferrite has been produced by sol-gel method and influence of heat treatment at 1000°C on its structure and properties has been investigated. Based on X-ray diffraction (XRD) data, it was identified that Li ferrite with cubic crystal structure and P4₃32 space group is formed successfully before and after heat treatment process. The microstructure of produced powder has been investigated by field emission scanning electron microscope (FESEM). The secondary particles with an average particle size of about 75 nm are observed into initial plate-like clusters. These particles grow to about 10 times larger after heat treatment. Magnetic properties measured by vibrating sample magnetometer (VSM) indicates that the value obtained for saturation magnetization is 53.54 emu/g. After heat treatment, saturation magnetization didn't change. Magnetic permeability as the most important electromagnetic properties measured in all frequencies showed a significant improvement owing to heat treatment. This improvement is also observed in dielectric constant. Evaluation of magnetic permeability and dielectric constant variation with temperature shows that magnetic and dielectric Curie temperatures are in the range of 830-900°K and 590-610°K, respectively.

Keywords: Sol-gel, Lithium Ferrite, Saturation magnetization, Curie temperature, Magnetic permeability, Dielectric constant.

Applying and Characterization of Physical – Chemical Properties of HA and TiO₂ Coatings on Ti-6Al-4V Alloy

Hamid Jafari¹, Morteza Tamizifar^{2*}, Ali Nemati³

¹ Department of Materials Science and Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran

² School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology

(IUST)

³ Department of Materials Science and Engineering, Sharif University, Tehran

* tamizifar@iust.ac.ir

Abstract: In current research, single HA, single TiO₂, and double layer HA/TiO₂ coatings was applied on Ti-6Al-4V substrate by AC/DC magnetron sputtering method with obtained optimum parameters. The parameters were: power 175 W to coat single HA layer, optimum Ar/O₂ ratio of 30/70 for coating TiO₂ thin film, both which applied for HA/TiO₂ multilayer coating sample. In addition, the effect of heat treatment temperature on hydroxyapatite laver growth was investigated. Phase formation, morphology, and roughness of coatings' surface were investigated by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Atomic Force Microscope (AFM), respectively. Also, the effect of exposing samples to simulated body fluid (SBF) was studied. SEM images confirmed the formation of calcium phosphate precipitations on the surface of coatings. The XRD patterns and EDS analysis results showed the precipitations formed on surface of coatings were calcium phosphate phases. The corrosion test showed that the corrosion resistance of heat-treated HA/TiO₂ multilayer coating was improved, 0.041 μ A.cm⁻² in comparison with 0.015, 0.007, and 0.003 for single HA, untreated multilayer, heat-treated multilayer at 500°C and 800°C, respectively. SEM micrographs showed that at same periods of soaking samples into SBF, more precipitation formed on HA/TiO₂ coating in than HA coating which indicates the improvement of bioactivity of Ti implants with applying the HA coatings, also showing 300 nm thick layers of HA and TiO₂ on the alloy surface. AFM results showed that surface roughness of uncoated Ti alloy was improved by applying coatings of single HA, single TiO₂, and multilayer HA/TiO₂. The results of AFM also demonstrates that the single HA and single TiO₂ coatings had similar surface roughness (~ 64 Å) while untreated multilayer coating had an improved roughness of 73.5Å. The surface roughness was increased drastically for heat-treated multilaver sample at 800°C due to positive effect of heat treatment on hydroxyapatite coating's surface properties.

Keywords: Hydroxyapatite, Thin Films, Ti-6Al-4V, Magnetron Sputtering.

Coating of Vanadium Dioxide Thermochromic Thin Film on Glass via Sol-gel Method

Mohsen Fallah Vostakola, Bijan Eftekhari Yekta^{*}, Seyed Mohammad Mirkazemi

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

* beftekhari@iust.ac.ir

Abstract: Vanadium oxide nano-coating which has a monoclinic to tetragonal (rutile) transition at about 68°C was successfully coated on a soda lime glass via sol-gel method. Grazing incidence X-ray diffraction results showed that two phases were coexisted in the coating named VO₂ and V₆O₁₃ which due to the overlap of their patterns, diffuse reflectance spectroscopy was used to determine the main phase. According to diffuse reflectance spectroscopy results, band gap energy of the coating was about 1.65 eV and which was related to semiconductor phase (VO₂), because V₆O₁₃ show a metallic behavior at room temperature. 4-point resistivity showed that the coating surface resistance was decreased from 1 MΩ to about 200 Ω. Microstructural analysis showed that the coating was uniform and the crystallite size was about 40-70 nm. According to atomic force microscopy results, the mean roughness of the surface and the maximum roughness were about 18 nm and 120 nm, respectively.

Keywords: Vanadium oxide, monoclinic to tetragonal transition, sol-gel, band gap energy, surface resistance.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 6, No. 1, 2017 ISSN: 2322-2352

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 Tayous Research Institute

Iranian Journal of

Ceramic Science & Engineering

Vol. 6, No. 1, 2017 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:

Prof. 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. MoztarZadeh Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology Prof. 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 Adress: 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 www.ijcse.ir Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228