

دورهی ششم شمارهی ۲ تابستان 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 امتياز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول: دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سردبیر: دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه: دکتر محمد علی بهرمور، 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 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
 - < دكتر ابوالقاسم عطايى- 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 محسن نوری- دانشگاه یزد
 دکتر علیرضا سوری- دانشگاه ملایر
 دکتر مهری مشهدی- دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- دکتر امیرعباس نوربخش دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا
 - < دکتر ضیاء والفی- دانشگاه صنعتی مالک اشتر
 - 🖌 دکتر حمیدرضا بهاروندی- دانشگاه صنعتی مالک اشتر
 - 🖌 دکتر آدرینه خاچاطوریان- دانشگاه علم و صنعت ایران
 - 🖌 دکتر امیرمسعود اعرابی- پژوهشگاه صنایع رنگ

- دکتر علی شانقی- دانشگاه ملایر
 دکتر بهروز قاسمی- دانشگاه سمنان
 - 🖌 دکتر مریم حسینی زری- پژوهشگاه صنایع رنگ
 - 🖌 دکتر سوسن رسولی- پژوهشگاه صنایع رنگ
 - دکتر زهره همنبرد- پژوهشگاه علوم و فنون هـستهای-سازمان انرژی اتمی
 - مهندس میر حسام الدین داعی نیاکی شرکت آذرجام امل
 - < دکتر احمد کیوانی دانشگاه شهر کرد

فهرست مقالات

وحيده معراجي فر، مهدي قهاري، رحيم نقىزاده، حميدرضا رضايي

احمدرضا عارف پور، احمد منشی، ابراهیم کرمیان، اکبر چمی

۶۳	بررسی اثر افزودن نشاسته بر ریخته گری ژلی بدنههای متخلخل آلومینایی
	محسن توحیدنژاد، حسین سرپولکی

على رزمجو، مهرى مشهدى

۸۵	بررسی خواص نوری نانو سرامیکهای پایه اکسید ایتریوم
	سید مهدی رفیعائی، محمدرضا شکوهی مهر



بررسی رفتار مکانیکی پوشش کامپوزیتی نانوساختار زیرکونیا- آلومینا اعمال شده بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ با روش سل- ژل

علی شانقی، علیرضا سوری*، مهدی رفیعی، علی بخشی

دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

* arsouri@gmail.com

چکيده:	اطلاعات مقاله:
پوششهای نانوکامپوزیتی پایه سرامیکی به دلیل دارا بودن سختی و مقاومت به سـایش بـالا دارای کـاربرد	دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶
بسیار زیادی در بهبود رفتار سایشی آلومینیـوم و آلیاژهـای آن دارد. درایـن تحقیـق پوشـش نانوکـامپوزیتی	پذیرش: ۵ دی ۱۳۹۶
زیرکونیا – آلومیناتوسط فرآیند سل- ژل و روش غوطهوری همراه با استفاده از پیش مادههای آلکوکـسیدی	
زیرکونیوم پروپوکساید و آلومینیوم تری سک بوتیلات برروی سطح آلومنیوم ۲۰۲۴ اعمـال گردیـده اسـت.	·a#la 1.15
سپس خواص فازی، ساختاری ومورفولوژی پوشش به ترتیب بـا اســتفاده از GIXRD، FTIR، GIXRD،	کیپ وارد.
AFM مــورد بررســی قرارگرفتــه اسـت. همچنــین خــواص نــانو مکــانیکی پوشــش بوســیله روشـهـای	پوشــش نانوکامپوزيــت زيرکونيـا-
نانودندانه گذاری و نانو خراش در بارهای ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن ارزیـابی شـده اسـت. نتـایج بیـانگر تـشکـیل	الومينا، الومينيوم ٢٠٢۴، سـل-ژل،
پوشش همگن، یکنواخت و کم ترک همراه با ضخامت تقریبا ۸۰۰ نانومتر است. حـضور آلومینـا بـا بهبـود	رفتار مکانیکی
خواص مکانیکی همانند سختی و مدول الاستیک به مقدار ۱/۱۵ و ۱۵ گیگاپاسکال منجـر بـه بهبـود رفتـار	
سایشی با ضریب اصطکاک ۰/۵۱ و حاکم شدن مکانیزم سایش خراشان همراه بـا مکـانیزم برشـی گردیـده	
است.	

پوشش ه ای مقاوم همانند پوشش ه ای سرامیکی پایه زیر کونیا، آلومینا و تیتانیا است. در این میان پوشش زیر کونیا به دلیل دارا بودن مقاومت به سایش و مقاومت به خوردگی بالا از اهمیت قابل توجهی برخوردار است. اما متفاوت بودن ساختار کریستالی و همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی زیر کونیا با زیر لایه آلومینیوم ۲۰۲۴ منجر به ایجاد ترک و تخلخل در پوشش زیر کوینا گردیده، که همین امر خود ۱– مقدمه

آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴ بدلیل استحکام بالا، دانسیته کم و خواص مکانیکی مطلوب کاربرد وسیع و گستردهای در صنایع دارد. اما دارای محدودیتهایی همانند، مقاومت سایشی کم و همچنین مقاومت به خوردگی پایین به دلیل حضور عنصر مس است [۱]. یکی از روشهای متداول برای بهبود مقاومت به خوردگی و سایشی فلزات، اعمال بررسی رفتار مکانیکی پوشش کامپوزیتی نانوساختار زیرکونیا- ألومینا اعمال شده ...

منجر بـه کـاهش خـواص مکـانیکی و خـوردگی پوشـش میگردد. اضافه کردن اکسیدهای تثبیت کننده ماننـد Y₂O₃، MgO و CaO به زیرکونیا، پایداری و ثبـات فـاز مکعبـی و تتراگونال آن را از دمای اتاق تـا نقطـه ذوبـش امکـان پـذیر میسازند، در نتیجه با این عمل از انبساط حجمی زیان آوری که در پـی تغییـر فـاز تتراگونـال بـه منـو کلینیـک صـورت مـی گیـرد، مـی تـوان اجتنـاب کـرد. همچنـین اسـتفاده از پوششهای کامپوزیتی جهت رفع معایـب پوشـش زیرکونیـا بسیار متداول است، به همین دلیـل جهـت بهبـود عملکـرد پوشش زیرکونیا از آلومینا بعنوان پایدار کننده و بهبود دهنده ساختار و افزایش متناسب بودن پوشش و زیرلایه آلومینیـوم

روشهای متداولی برای اعمال پوششهای سرامیک وجود دارد، همانند روشهای CVD [۴]، VD [۵]، کند و پاش مغناطیسی [۶] و سل- ژل [۷–۸]. در این میان پوشش دهی به روش سل-ژل جهت اعمال پوشش سرامیکی دارای مزایایی مثل تهیه پوشش در دمای پایین و کنترل آسان پارامترهای پوشش دهی، تجهیزات نسبتا ساده، اعمال پوششهای کامپوزیتی با ترکیب و خواص یکنواخت تر و قابلیت پوشش دهی قطعات با اشکالی پیچیده میباشد [۹-کاربردهای تریبولوژیکی کافی نیست، ولی با کنترل کاربردهای تهیه محلول و فرایند پوشش دهی می توان خواص سایشی و خوردگی پوشش های سرامیکی را بهبود داد.

بطور کلی در میان تحقیقات انجام شده، رفتار مکانیکی پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا- آلومینا با استفاده از

روش های نانو دندانه گذاری و نانو خراش بطور کامل و تحت اثر نیروهای مختلف مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین در این تحقیق پوشش نانوکامپوزیتی زیرکونیا – آلومینا توسط فرآیند سل– ژل و روش غوطهوری همراه با استفاده از پیش ماده های آلکوکسیدی زیرکونیوم پروپوکساید و آلومینیوم تری سک بوتیلات بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال گردیده است. سپس خواص فازی، ساختاری و FTIR،GIXRD مورد بررسی قرار گرفته، همچنین فراص نانو مکانیکی پوشش بهوسیله روش های نانودندانه گذاری و نانو خراش در بارهای مختلف همانند ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن ارزیابی شده است.

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- تهیه محلول پوششدهی

در تهیه محلولها، پروپوکساید زیرکونیا به عنوان پیش ماده زیرکونیا، آلومینیوم تری سک بوتیلات بعنوان پیش ماده آلومینا، ایزوپروپانول بعنوان حلال و اتیل استواستات بعنوان عامل پایدار کننده محلول مورد استفاده قرار گرفتهاند. جهت شروع فرایند هیدرولیز و کنترل واکنشهای هیدرولیز و کندانسیون، آب دیونیزه به صورت قطره قطره به محلول اضافه گردید. طرحواره تهیه محلول پوشش دهی زیرکونیا و آلومینا در شکل ۱ نشان داده شده است. قابل ذکر است که تهیه محلول آلومینا مشابه محلول زیرکونیا است با این تفاوت که جهت ایجاد محلول همگن و پایدار، محلول آلومینا تحت رفلاکس به مدت ۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه



در نهایت محلول به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است. نسبت حجمی زیرکونیا- آلومینا، ۸۰-۲۰ درصد، با هـم ترکیب شده و به مدت ۱۵۰ دقیقه به شدت مخلـوط شـده و



شکل ۱- طرحواره تهیه محلول پوششدهی زیر کونیا- آلومینا.

سرعت ۲۵ میلی متر بر دقیقه و نگهداری به مدت ۱ دقیقه بر روی سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ اعمال شده است. جهت ایجاد پوشش با ضخامت مشخص و یکنواخت فرایند پوشش دهی ۸ مرتبه تکرار شده است. پس از اعمال هر لایه توسط فرایند غوط وری، برای ایجاد پوششی کاملا پایدار و بینقص، نمونهها ابتدا در محفظه حاوی ایزوپروپانول خشک شده و در نهایت تحت عملیات حرارتی پلکانی با سرعت ۱ درجه بر دقیقه در دماهای ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ دقیقه، ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵۸ دقیقه و در نهایت ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶۰ دقیقه قرار گرفتهاند.

۲-۲- آمـاده سـازی و اعمـال پوشــش زیرکونیا- آلومینا

در این تحقیق آلومینیوم ۲۰۲۴ به عنوان زیرلایه در نظر گرفته شده و تحت عملیات آماده سازی سطحی بوسیله فرایند سمباده زنی از شماره ۶۰۰ تا ۳۰۰۰ مش، پولیش کاری بوسیله محلول دوغابی آلومینا با اندازه ذرات ۱ تا ۳ میکرون و در نهایت چربی گیری و شستشوی سطحی بوسیله استن، الکل و آب مقطر قرار گرفته است. در ادامه پوشش به وسیله فرایند سل- ژل و روش غوطهوری با بررسی رفتار مکانیکی پوشش کامپوزیتی نانوساختار زیرکونیا- آلومینا اعمال شده ...



در شکل ۲ منحنی GIXRD یوشش های زیر کونیا و زیرکونیا- آلومینا نشان داده شده، که بیانگر آمورف بودن پوششها و عدم تشکیل ساختار کریستالی، بوسیله تشکیل یک قله پهن در منحنی می باشد [۱۱–۱۲]. البته قابل ذکر است که در پوشش های سل- ژل زیر کونیا در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتیگراد کریستالیته نشده و پوششها أمورف ميباشند و تشكيل ساختار مونوكلينيك تقریبا در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد صورت می پذیرد [۱۳]. انتخاب دمای پایین برای عملیات حرارتی جهت جلوگیری از تشکیل نواقص در سطح پوشش، بالاتر بودن مقاومت به خوردگی فاز آمورف نسبت به ساختار کریستالی و همچنین متناسب به دماهای عملیات حرارتی زیرلایه ألومينيوم ۲۰۲۴ جهت حفظ ساختار و خواص زيرلايه صورت يذيرفته است.

در شکل ۳ نمودارهای FTIR یوشش های زیر کونیا و زیرکونیا- آلومینا نشان داده شده، پیکهای مشاهده شده در ۵۰۴ و VA۵cm⁻¹ مربوط به Al-O و ۶۴۲cm⁻¹ مربوط به Zr-O بوده [۱۴–۱۶] و ییکهای مشاهده شده در ۷۸۵، ۲۹۴۲، ۱۲۷۴ و ^۲-۲۹۷۹ مربوط به پیوندهای C-H و O-C و پیکھای مشاہدہ شدہ در محدودہ ۱۴۰۰ تا -۱۷۰۰cm⁻¹ مربوط به گروههای Zr-O-H و Al-O-H است [۱۸–۱۷]. همچنین پیکهای در محدوده ۳۰۰۰ تا ۴۰۰۰cm⁻¹ مربوط به گروههای O-H است. نکته قایل توجه شباهت بسیار بالای نمودارهای پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا- آلومینا است، که میتواند بيانگر تشكيل محلول جامد زير كونيا- ألومينا باشد.

۲–۳– روشهای ارزیابی یوشش

رفتار فازی پوشش با استفاده از روش GIXRD (Jiro) Pro MPD) بوسیله اشعه ایکس (λ=۱/۵۴ Å) Cu, kα با زاویه ورودی ۵ درجه در محدوده زاویه پراش ۱۰ تا ۸۰ درجه مورد بررسی قرار گرفت. ساختار شیمیایی و نوع پیوندهای شیمیایی پوشش بوسیله طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) (مدل v۱۱۳IFS ساخت شرکت Brucker آلمان با دقت با دقت ' - ۲۰۳cm)، همچنین ضخامت، مورفولوژی و ساختار سطحی لایهها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) (مدل TESCAN – Mira III ساخت كشور جمهورى چک) ارزیابی شد. توپوگرافی سطحی نمونه ها و خواص مکانیکی پوشش همانند نانوسختی، مدول یانگ و نانو پوشـش بـه کمـک میکروسـکوپ نیـروی اتمـی (AFM) (Hysitron Inc. Triboscope، بامبدل دوبعدی به همراه نرمافزارهای NanoscopeIII و Triboscope®3.5PL مجهز به فرورونده برکوویچ (منشوری با زاویه رأس ۱۴۲/۳°) تحت بارهای مختلف اعمالی همانند ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن ارزیابی شده است.

۳- نتايج و بحث

در این مقاله دو نوع پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زيركونيا- ألومينا بر روى سطح ألومينيوم ٢٠٢۴ با روش سل- ژل اعمال گردیده و سپس خواص فازی، ساختاری و خواص نانو مكانيكي همانند نانو سختي و نانو سايش آنها بررسی و با یکدیگر مقایسه شده است.

¹Berkovich Indenter

٤



شکل ۲- الگوهای GIXRD پوششهای زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا عملیات حرارتی شده در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد.



شکل ۳- نمودار FTIR پوشش زیرکونیا و پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا- آلومینا.

می تواند ناشی از افزایش غلظت و ویسکوزیته محلول پوششدهی زیر کونیا- آلومینا نسبت به محلول زیر کونیا باشد. تصویر ۴-ج به خوبی بیانگر ایجاد ترک در پوشش زیر کونیا به دلیل ضریب انبساط حرارتی بالای زیر کونیا، خروج ترکیبات آلی و مواد فرار از پوشش در دمای عملیات حرارتی کمتر از ۱۵۰ درجه سانتیگراد است، البته در این مقاله با خشک کردن نمونهها در اتمسفر حاوی ایزوپروپانول و انجام عملیات حرارتی با حداقل سرعت ۱ در شـکل ۴ تـصاویر میکروسـکوپ الکترونـی روبـشی FESEM ضـخامت، سـاختار، مورفولـوژی پوشـشهـای زیرکونیا و زیرکونیا- آلومینا در بزرگنماییهای ۲۰،۰۰۰ و ۸۰٫۰۰۰ و همچنین نقشه توزیع عنصری پوششها نـشان داده شده است. مطابق شکل ۴- الف و ۴- ب ضخامت هر دو پوشش زیرکونیا و زیرکونیا- آلومینا بـه ترتیب ۷۴۰ و ۸۱۰ نانومتر است، از آنجاییکه سـرعت ورود و خـروج و نحوه اعمال هر دو پوشش یکسان است، لذا تغییر ضخامت



درجه سانتیگراد بر دقیقه، خروج مواد آلی فرار از پوشش و ایجاد ترک به حداقل رسانده شده است [۱۷و۱۹]. حـضور آلومینا به دلیل دارا بودن ضریب انبـساط حرارتـی کمتـری

نسبت به زیرکونیا و بعنوان عامل پایدار کننده از رشد ترکها و ایجاد نواقص در حین عملیات حرارتی ممانعت نموده است [۲۰].



شکل ۴– تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح مقطع پوشش، الف) زیر کونیا و ب) نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا، تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح پوشش، ج) زیر کونیا در بزر گنماییهای ۲۰ و ۸۰ هزار برابر، و د) نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا در بزر گنماییهای ۲۰ و ۸۰ هزار برابر.



تصویر ۴-د نشان دهنده ایجاد پوششی همگن، نانوساختار و با درصد خیلی کمی ترک، ناشی از حضور آلومینا است. نکته قابل توجه همگنی و یکنواختی ترکیب شیمیایی هر دو پوشش زیرکونیا (ترک دار) و زیرکونیا- آلومینا (تقریبا عاری از ترک)، همانند حضور عناصر زیرکونیوم، آلومینیوم و

اکسیژن، مشاهده شده در شکلهای ۴-و و ۴-ه است، که به خوبی بیانگر مناسب بودن فرایند سل- ژل در ایجاد ترکیبات تک جزئی همانند پوشش زیرکونیا و هم ترکیبات دو جزئی همانند پوشش زیرکونیا- آلومینا دارد.



ادامه شکل ۴– نقشه توزیع عنصری زیر کونیم، آلومینیوم و اکسیژن در پوشش، و) زیر کونیا و ه) نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا.

> در شکل ۵ تصاویر AFM پوشش های زیرکونیا و زیرکونیا -آلومینا جهت تایید نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مقیاس ²مµش×۵ نیشان داده شده، که بخوبی بیانگر عاری از ترک بودن پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا-آلومینا نسبت به پوشش زیرکونیا است. اگرچه پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا- آلومینا یکپارچه تر از پوشش زیرکونیا است، اما دارای پستی و بلندی ها و همچنین ناهمگونی بیشتری نسبت به پوشش زیرکونیا است، که

می تواند ناشی از تنشهایی باشد که در هنگام خروج مواد آلی و فرار از پوشش ایجاد شده باشند، که در پوشش زیر کونیا منجر به ایجاد ترک و حفره گردیده و در پوشش نانو کامپوزیت زیر کونیا- آلومینا، به دلیل حضور آلومینا منجر به ایجاد ناهمگونی گردیده است. این مواد فرار می توانند ناشی از ترکیبات آلی و حلقوی مواد اولیه مورد استفاده و همچنین محصول های واکنش های هیدرولیز و کندانسیون فرایند سل- ژل باشند[۲۱ و ۲۲]. میانگین زبری سطح (Sa)



زیرلایه آلومینیوم ۲۰۲۴ بدون پوشش، پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا- آلومینا به ترتیب ۴۱/۹۲۵، ۰/۸۴۹ و ۰/۲۹۸ نانومتر است، که به خوبی بیانگر کاهش

زبری سطح آلومینیوم ۲۰۲۴ با اعمال پوشش نانوساختار پایه زیر کونیایی است، همچنین با حضور جزء ثانویه آلومینا نیز زبری سطحی حدود ۶۵ درصد کاهش یافته است.





زیرکونیا نسبت به دیگری باشد که می تواند به دلیل جذب انرژی توسط نواقص باشد. اما با افزایش بار اعمالی به ۶۰ میلی نیوتن، پوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا- آلومینا دارای سختی، مدول الاستیک و منطقه پلاستیک بیشتری در مقایسه با زیرکونیا است. در واقع پوشش نانوکامپوزیت به دلیل عاری بودن از نواقص و ترک و همچنین یکپارچه و پیوسته بودندارای مقاومت بیشتری نسبت به پوشش زیرکونیا در برابر نفوذ فرورنده در سطح بوده است. در مقایسه منحنی نانو دندانه گذاری پوشش زیرکونیا در دو بار مختلف ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن، پوشش با افزایش نیرو مقاومت کمتری از خود نشان داده و سختی و مدول الاستيك أن كاهش يافته است، در واقع با افزايش نيرو احتمالا حضور نواقص و اثرات ناشي از آنها بيشتر نمايان شده و جذب و آزاد شدن انرژی توسط آنها راحت ر و سريعتر اتفاق افتاده وافزايش قسمت افقى منحني دندانه گذاری در هنگام تغییر بارگذاری و ماکزیمم عمق نفوذ

خواص نانو مکانیکی پوششها به ترتیب بوسیله دو روش نانو دندانه گذاری و نانو خراش جهت بررسی رفتار سختی و رفتار سایشی پوششهای زیرکوینا و زیرکونیا- آلومینا مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۶ منحنی و تصاویر نانو دندانه گذاری پوشش های زیر کونیا و زیر کونیا- آلومینا در دو بار مختلف اعمالی ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن نـشان داده شـده و نتایج آن بطور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین قابل ذکر است که نتایج حاصل از اعمال دو بار مختلف ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن با عمق نفوذ در محدوده ۴۰ تا ۶۰ نانومتر که حدود یک دهم ضخامت پوشش است، صرفا بیانگر خصوصیات و رفتار پوشش است [۲۳ و ۲۴]. مطابق منحنی نانو دندانه گذاری و تصاویر فرورونده در سطح در بار ۵۰ ميلى نيوتن، پوشش زيركونيا داراى سختى، مدول الاستيك و منطقه پلاستیک بیشتری در مقایسه با پوشش نانو كاميوزيت زير كونيا- ألومينا است. البته احتمال دارد دليل اين امر ناشی از حضور نواقص و ترکهای زیاد در پوشش



مدول الاستیک افزایش یافته، شاید بتوان گفت پوشش کار سخت شده است و این امر به خوبی با کاهش در قسمت افقی منحنی دندانه گذاری در هنگام تغییر بارگذاری و ماکزیمم عمق نفوذ قابل مشاهده است [۲۳–۲۷].

می تواند تایید کننده این امر و حرکت راحت تر نابجایی ها در پوشش زیر کونیا باشد. اما پوشـش نانو کامپوزیـت زیر کونیـا-آلومینا رفتاری متفاوت نسبت به پوشش زیر کونیـا دارد، و بـا افزایش نیروی اعمالی از ۵۰ به ۶۰ میلـی نیـوتن، سـختی و



شکل ۶– الف) منحنی نانو دنداگذاری پوششهای زیر کونیا و نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا، ب) تصویر فرورونده در پوششهای زیر کونیا و نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا تحت بار ۵۰ میلی نیوتن و ج) تصویر فرورونده در پوششهای زیر کونیا و نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا تحت بار ۶۰ میلی نیوتن.



ماکزیمم عمق نفوذ (nm)	سختی (GPa)	مدول الاستيك (GPa)	پوشش	بار اعمالی (mN)
٣٩	٠/٩٣	۱۴/۰	زير كونيا	<u>.</u>
۴۵	• /Y۵	۱ • /۲	زيركونيا- ألومينا	- ω•
۴۸	•/٧٩	17/1	زيركونيا	د.
۴۱	١/١۵	۱۵/۱	زيركونيا- آلومينا	- 7*

جدول ۱ – نتایج خلاصه شده آزمایش دندانه گذاری پوشش های زیر کونیا و نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا تحت بارهای ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن

در واقع، حضور آلومینا در پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا- آلومینا اگر چه در بار ۵۰ میلی نیوتن دارای سختی و مدول الاستیک کمتری نسبت به پوشش زیرکوینا است، زیرا نابجاییهای به راحتی میتوانند حرکت کنند، اما با افزایش نیرو به ۶۰ میلینیوتن و افزایش عمق نفوذ، مساحت بیشتری تحت تاثیر نیرو قرار گرفته و محلول زیرکونیا- آلومینا از حرکت نابجاییهای ممانعت کرده است.

برای بررسی دقیق تر خواص نانو مکانیکی پوششها، روش نانو خراش مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۷ تصویر خراش و نمودار زبری سطحی پوششهای زیرکونیا و نانو کامپوزیت زیرکونیا– آلومینا تحت بارهای مختلف ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن نشان داده شده، با افزایش بار از ۵۰ به ۶۰ میلی نیوتن هر دو پوشش زیرکونیا و نانوکامپوزیت زیرکونیا– آلومینا رفتار پلاستیکی بیشتری در مقابل حرکت فرورنده از خود نشان دادهاند، که در منحنی زبری سطحی بصورت تپهای در مسیر حرکت فرورونده مشخص است.

دلیل این امر می تواند ناشی از رفتار کاملا تردی باشد که پوشش ها در بار ۵۰ میلی نیوتن از خود نشان داده، در واقع نیروی ۵۰ میلی نیوتن برای حرکت نابجایی های کم بوده، اما در بار ۶۰ میلی نیوتن نابجاییها حرکت نموده و با ايجاد تغيير فرم پلاستيک منجر به جمع شوندگي پوشش در طول مسیر و انتهای مسیر حرکت فرورونده گردیده است. در بررسی پوششهای زیرکونیا و نانوکامپوزیت زيركونيا- ألومينا، به خوبي مشخص است كه حضور ألومينا منجر به افزایش تغییر فرم پلاستیک و حرکت سخت تر نابجاییها گردیده است، این امر تایید کننده افزایش استحکام ماده، انعطاف پذیری و سختی، بوسیله تشکیل محلول جامد است [۲۲، ۲۸ و ۲۹]. در واقع حضور ذرات ثانویه آلومینا با ایجاد پیوستگی پوشش، کاهش تـرک و در نهایت ایجاد تنشهای داخلی از حرکت بیش از حد نابجایی ها تحت بار ۶۰ میلی نیوتن جلوگیری کرده، که بصورت انباشتگی پوشش در طول مسیر، لبهها و انتهای مسير قابل مشاهده است.

۱۳۹۶ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



شکل ۷– تصویر خراش پوششهای زیر کونیا و نانوکامپوزیت زیر کونیا– آلومینا تحت بارهای اعمالی الف) ۵۰ میلی نیوتن و ب) ۶۰ میلی نیوتن.

بررسی رفتار مکانیکی پوشش کامپوزیتی نانوساختار زیرکونیا- اَلومینا اعمال شده ...



زیرکونیا – آلومینا نداشته، که همین امر بیانگر غالب بودن مکانیزم سایش خراشان برای پوشش نانو کامپوزیت است. اگرچه در ابتدا اندکی تغییر فرم پلاستیک در مسیر حرکت فرورونده اتفاق افتاده است، که این میتواند ناشی از تنشهای ناشی از تشکیل پوشش همگن و یکپارچه نانو کامپوزیت باشد [۳۲و ۲۸]. اما با افزایش نیروی اعمالی به ۶۰ میلی نیوتن، مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم برشی در پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا– آلومینا حاکم است، که به صورت پستی و بلندیهای مشخصی در منحنی سایشی پوشش نانو کامپوزیت قابل مشاهده است، در واقع بالاتر بودن استحکام پوشش نانو کامپوزیت نسبت به پوشش زیرکونیا و همچنین کافی بودن نیروی ۶۰ میلی نیوتن برای حرکت دادن نابجاییها منجر به مقاومت بیشتر پوشش در شکل ۸ نمودار ضریب اصطکاک پوششهای زیرکونیا و نانو کامپوزیت زیرکونیا- آلومینا نشان داده شده است، که ضریب اصطکاک میانگین آنها به ترتیب ۲۸/۰ و ۲۳/۰ در بار ۵۰ میلی نیوتن و ۲۸/۰ و ۵۱/۱۰ در بار ۶۰ میلی نیوتن است. در بار اعمالی ۵۰ میلی نیوتن مطابق منحنیهای سایشی و نمودارهای زبری سطحی مسیر حرکت فرورونده، شایشی و نمودارهای زبری سطحی مسیر حرکت فرورونده، رفتار سایشی تابع مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم شخم زنی باشد، در واقع، پدیده شخمزنی همراه با تغییر فرم رااستیک و پلاستیک میباشد و همین امر میتواند با ایجاد موانعی در هنگام فرایند سایش قطعات منجر به افزایش اصطکاک و نهایتا کاهش مقاومت سایشی پوشش زیرکونیا نسبت به پوشش نانو کامپوزیت زیرکونیا- آلومینا گردد. در واقع بار ۵۰ میلی نیوتن، توانایی ایجاد تغییر فرم پلاستیک و



شکل ۸- نمودار ضریب اصطکاک پوششهای زیر کونیا و نانوکامپوزیت زیر کونیا- آلومینا تحت بارهای اعمالی ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتن.

۲) دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



C. Yanez-Zamora "Characterization of ceramic sol–gel coatings as an alternative chemical conversion treatment on commercial carbon steel"Electrochimica Acta, Vol. 54, pp. 2932–2940, 2009.

- [3] E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. Ak Azem, E. Özkan, "Al2O3–TiO2 thin films on glass substrate by sol–gel technique"Materials Characterization, Vol. 58, pp. 349–357, 2007.
- [4] Takashi Goto, High-speed deposition of zirconia films by laser-induced plasma CVD, Solid State Ionics, Vol. 172, pp. 225–229, 2004.
- [5] Lihua Gao, HongboGuo, Liangliang Wei, Chenyi Li, Shengkai Gong, Huibin Xu, Microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings prepared by plasma spray physical vapor deposition, Ceramics International, Vol. 41, pp. 8305-8311, 2015.
- [6] A. Étiemble, C. Der Loughian, M. Apreutesei, C. Langlois, S. Cardinal, J.M. Pelletier, J.-F. Pierson, P. Steyer, Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposed by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 707, pp. 155-161, 2017.
- [7] Lavollée Claire, Gressier Marie, Garcia Julien, Sobrino Jean-Michel, Reby Jean, Menu Marie-Joëlle, Rossi Stefano, Fedel Michele, New architectured hybrid solgel coatings for wear and corrosion protection of low-carbon steel, Progress in Organic Coatings, Vol. 99, pp. 337-345, 2016.
- [8] Y. Adraider, Y.X. Pang, F. Nabhani, S.N. Hodgson, M.C. Sharp, A. Al-Waidh, Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique, Ceramics International, Vol. 39, pp. 9665-9670, 2013.
- [9] D. Wang, G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection", Progress in Organic

۴- نتیجهگیری

در این مقاله پوشش زیرکونیا و پوشش نانوکامپوزیت زيركونيا- آلومينا به روش سل-ژل بر روى سطح آلومينيـوم ۲۰۲۴ اعمال شد. نتایج بیانگر تشکیل پوشش همگن، یکنواخت و تقریبا عاری از ترک با حضور آلومینا در کنار زیرکونیا است. گستردگی و پهن شدن منحنی GIXRD بیانگر آمورف بودن پوشش های اعمال شده در دمای عملیات حرارتی ۱۵۰ درجه سانتیگراد است. در واقع حضور آلومينا به دليل دارا بودن ضريب انبساط حرارتي كمتري نسبت به زیرکونیا و بعنوان عامل پایدار کننده از رشد ترکها و ایجاد نواقص در حین عملیات حرارتی ممانعت نموده است. میانگین زبری سطح (Sa) یوشش زیرکونیا و یوشش نانوکامپوزیت زیرکونیا- آلومینا به ترتیب ۸۴۹۰ و ۲۹۸۰ نانومتر است، که به خوبی بیانگر کاهش زبری سطحی با حضور جزء ثانويه آلومينا حدود ۶۵ درصد است. حضور آلومينا با بهبود رفتار مكانيكي همانند سختي و مدول الاستیک به مقدار ۴۶ درصد و ۲۴ درصد نسبت به یوشش زیرکونیا، منجر بهبود رفتار سایشی و حاکم شدن مکانیزم سایش خراشان همراه با مکانیزم برشی با ضریب اصطکاک ۰/۵۱ گردیده است.

مراجع

- G. R. Salazar-Banda, K. I. B. Eguiluz, A. J. Motheo, and S. A. S. Machado, "Environmentally friendly sol-gel-based anticorrosive coatings on aluminum alloy 2024," Materials Research, Vol. 16, pp. 1315-1324, 2013.
- [2] M. A. Dominguez-Crespo, A. Garcia-Murillo, A.M. Torres-Huerta, F.J. Carrillo-Romo, E. Onofre-Bustamante,

دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶ 🌱

1-x xerogels (x= 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) from FTIR, 29 Si and 17 O MAS NMR and EXAFS," Physical Chemistry Chemical Physics1, pp. 2527-2533, 1999.

- [19] F. Andreatta, P. Aldighieri , L. Paussa , R. Di Maggio, S. Rossi , L. Fedrizzi, Electrochemical behaviour of ZrO2 solgel pre-treatments on AA6060 aluminium alloy, ElectrochimicaActa, Vol. 52, pp. 7545–7555, 2007.
- [20] E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. A. Azem, E. Özkan, Al2O3–TiO2 thin films on glass substrate by sol–geltechnique. Materials Characterization, Vol. 58, pp. 349–357, 2007.
- [21] C. A. Hernández-Barrios, C. A. Cuao, M. A. Jaimes, A. E. Coy, F. Viejo, Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy, Surface and Coatings Technology, Vol. 325, pp. 257-269, 2017.
- [22] J. Wang, J. Ge, H. Hou, M. Wang, G. Liu, G. Qiao, Y. Wang, Design and solgel preparation of SiO2/TiO2 and SiO2/SnO2/SiO2–SnO2 multilayer antireflective coatings, Applied Surface Science, Vol. 422, pp. 970-974, 2017.
- [23] A. Shanaghi, A. R. Sabour Rouhaghdam, S. Ahangarani, P. K. Chu, Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy, Materials Research Bulletin, Vol. 47, pp. 2200-2205, 2012.
- [24] P. Huu Le, S. P. Chiu, S. R. Jian, Ch. Wei Luo, J. Y. Lin, J. J. Lin, K. H. Wu, M. Gospodinov, Nanomechanical, structural, and transport properties of Bi3Se2Te thin films, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 679, pp. 350-357, 2016.
- [25] C. H. Tasi, Y. C. Tseng, S. R. Jian, Y. Y. Liao, C. M. Lin, P. F. Yang, D. L. Chen,

Coatings, Vol. 64, pp. 327-338, 2009.

- [10] S.M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. shen, J. Ma, Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical application ,Journal of Materials Sicience and Technology, Vol. 18, pp. 211-218, 2002.
- [11] B. Zeng, D. Xu, M. Tang,Y. Xiao, Y. Zhou, R. Xiong, Z. Li, Y. Zhou, Improvement of resistive switching performances via an amorphous ZrO2layer formation in TiO2-based forming-free resistive random access memory. Journal of Applied Physics, Vol. 116, p. 124514, 2014.
- [12] A. Muawia, L. Yook, T. Ling, A. Musa, and A. Santhana, A large response range reflectometric urea biosensor made from Silica-Gel nanoparticles, Sensors (Basel)14, pp. 13186–13209, 2014.
- [13] C. A. Kawaguti, L. A. Chivacci, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, V. Briois, Structural features of phosphateand sulfatemodified zirconia prepared by solgel route, Journal of Sol-Gel ScienceTechnology, Vol. 32, pp. 91-97, 2004.
- [14] N. Agoudjil, S. Kermadi, and A. Larbot, Synthesis of inorganic membrane by solgel process, Desalination, Vol. 223, pp. 417-424, 2008.
- [15] X. Bokhimi et al., Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts, Journal of solid state chemistry, Vol. 135, pp. 28-35, 1998.
- [16] M. Ocaña, V. Fornés, and C. J. Serna, A simple procedure for the preparation of spherical oxide particles by hydrolysis of aerosols, Ceramics international, Vol. 18, pp. 99-106, 1992.
- [17] S. K. Tiwari, Manju Tripathi, Raghuvir Singh, Electrochemical behavior of zirconia based coatings on mild steel prepared by sol–gel method, Corrosion Science, Vol. 63, pp. 334–341, 2012.
- [18] D. Pickup, G. Wallidge, R. Newport, and M. Smith, "Structure of (ZrO 2) x (SiO 2)

۱۳۹۶ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



H. J. Chen, C. W. Luo, J.Y. Juang, Nanomechanical properties of Bi2Te3 thin films by nanoindentation, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 619, pp. 834-838, 2015.

- [26] H. Huang, I. Dobryden, N. Ihrner, M. Johansson, H. Ma, J. Pan, P. M. Claesson, Temperature-dependent surface nanomechanical properties of a thermoplastic nanocomposite, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 494, pp. 204-214, 2017.
- [27] M. Kuru, A. E. Ozmetin, A. Ozmetin, O. Sahin, The role of heat treatment on the structural and nano-mechanical properties of SmCo5 thin films grown by RF magnetron sputtering technique, Ceramics International, Vol. 43, pp. 3893-3899, 2017.
- [28] G. Mallikarjunachari, Pijush Ghosh, Analysis of strength and response of polymer nano thin film interfaces applying nanoindentation and nanoscratch techniques, Polymer, Vol. 90, pp. 53-66, 2016.
- [29] S. Miyake, S. Yamazaki, Nanoscratch properties of extremely thin diamond-like carbon films, Wear, Vol.. 305, pp. 69-77, 2013.



بررسی اثر غلظت سیلیکاتسدیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوششهای سرامیکی تشکیلشده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی بر روی آلیاژآلومینیم ۵۰۵۲

اعظم خدابندلویی، أرش فتاح الحسینی*، سید امید گشتی

گروه مهندسی مواد دانشگاه بوعلی سینا، همدان

* a.fattah@basu.ac.ir

اطلاعات مقاله:	چکيده:
دریافت: ۲۱ خرداد ۱۳۹۶	در این مقاله به بررسی اثر غلظت سیلیکات سـدیم (Na2SiO3.5H2O) بـر ریزسـاختار و رفتـار خـوردگی
پذیرش: ۵ آذر ۱۳۹۶	پوششهای سرامیکی تشکیل شده به وسیله فرآیند اکسیداسیون الکترولیتـی پلاسـمایی (PEO) روی زیـر
	لا یه آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ پرداخته شد. جهت این بررسی از سه غلظت ۲۰ ۲ و ۱۸ گـرم بـر لیتـر سـیلیکات
مرابد مانده.	سدیم استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) جهت بررسی ریزساختار سطحی و سطح مقطع
	پوششها استفاده شد. مطالعه ترکیب فازی آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ بـدون پوشـش و دارای پوشـش بـه وسـیله
الیاژ الومینیم ۵۰۵۲، پوشـش.هـای	پراشسنجی الگوی پرتوایکس (XRD) انجام شد. رفتار خوردگی نمونههای بدون پوشـش و دارای پوشـش
سرامیکی، اکسیداسیون الکترولیتے	با استفاده از آزمونهای طیفسنجی امپـدانس الکتروشـیمیایی و پلاریزاسـیون پتانـسیودینامیک درمحلـول
پلاسمایی، خوردگی	خورنده کلریدسدیم ۳/۵ درصد وزنی بررسی شد. با بررسی تصاویر میکروسکوپی مشخص شــد کــه پوشـش
	حاصل از حمام پوششدهی حاوی ۱۲ گرم بر لیتر سـیلیکات سـدیم دارای متـراکـمتـرین و یکنواخـتتـرین
	ساختار همراه با ریزترین اندازه حفرات سطحی بود. مطالعه الگوی پراش پرتو ایکس ایــن پوشـش حـاکی از
	وجـود فازهـای ۵٬-Al₂O3، ۵٬-Al₂O3، مولايـت (3Al₂O3·2SiO₂) و Mg₂SiO4 بـود. هـمچنـين نتـايج
	آزمونهای خوردگی ثابت کردند که پوشش حاصل از حمام پوششدهی حاوی ۱۲ گـرم بـر لیتـر سـیلیکات
	سدیم بهترین رفتار خوردگی و بیش ترین مقاومت به خوردگی را نشان داد. مقاومت به خوردگی این پوشـش
	۱۵۸۸ کیله اهم در سانته مته مربع بود که در جدود ۱۸۸ بران پیش تر از مقاومت به خبوردگی زیرلاییه آلپاژ

ألومينيم ۵۰۵۲ بدون پوشش میباشد.

۱– مقدمه

الکتریکی و گرمایی به طور گستردهای در صنایع مختلفی هـمچـون شـیمیایی، دریـایی، هوافـضا، اتومبیـلسـازی، الکترونیک، انـرژی، بافـت، سـلولهـای خورشـیدی، لیـزر، موتورهای احتراق درونی و مبدلهای حرارتی کـاربرد دارنـد

آلومینیم و آلیاژهای آن به واسطه دارا بودن طیفی از خواص فیزیکی مانند چگالی پایین، استحکام ویـژه بـالا و رسـانایی بررسی اثر غلظت سیلیکاتسدیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوششهای سرامیکی ...

[۱۷] منیزیم [۹–۱۱]، تیتانیم [۱۲–۱۶] و زیر کونیم [۱۷] استفاده میشود. پوششهای حاصل از این فرآیند دارای خواص عالی همچون سختی بالا، مقاومت به سایش خوب [۸۸–۲۲]، مقاومت به خوردگی خوب [۲۳–۲۶]، مقاومت به شوک حرارتی بالا، عایق بودن و پایداری گرمایی [۷۲و۸۸] هستند. در حقیقت، فرایند PEO یک روش بهبود سطح است که توانایی تشکیل پوششهای اکسیدی ضخیم، متراکم، بلورین و سخت با ترکیبات مختلف را دارا میباشد. این روش در محلولهای آبی با PH بالا و در ولتاژ بالاتری از ولتاژ شکست توسط یک فرآیند الکتروشیمایی انجام میشود. یوششدهی به مقداری بیشتر از پتانسیل پلاریزاسیون بحرانی فلز برسد و ذوب و بازپخت [۲۹] در حمام پوشش دهی مناسب (حمام پوشش دهی قلیایی با کمترین غلظت و مشکلات زیستمحیطی) اتفاق بیفتد [۲۰و۳].

در این مطالعه، با توجه به اهمیت ترکیب شیمیایی حمام پوششدهی در فرآیندهای PEO و اثرات آن بر ساختار و خواص پوششها، به بررسی اثر غلظت سیلیکاتسدیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوششها پرداخته شد. به این منظور از سه غلظت مختلف ۶۰ ۱۲ و ۱۸ گرم بر لیتر از این منظور از سه غلظت مختلف ۶۰ ۲۲ و ۱۸ گرم بر لیتر از این منک در حمام پوششدهی استفاده شد. تمامی فرآیندها در چگالی جریان ثابت ۱۰ آمپر بر دسیمتر مربع و به مدت ۱۵ دقیقه انجام شدند.

۲- فعالیتهای تجربی

از نمونـههای آلیاژ آلـومینیم ۵۰۵۲ با ابعاد ۲×۳۰×۲۰ میلیمترمکعب جهت انجام فرآیندهای پوششدهی استفاده

[۱−۴]. آلیاژهای آلومینیم نوع Al-Mg به دلیل توجیه اقتصادی نسبت به خواص مورد بررسی [۵] در سازههای دريايي مانند كشتيها و قايقها استفاده مي شوند. اين آلياژها باعث کاهش وزن نهایی سازهها تا بیش از ۵۰ درصد نسبت به فولاد می شوند. انتخاب آلیاژهای نوع Al-Mg به جای استفاده از سازههای فولادی بهدلیل مقاومت به خوردگی بالا، خواص چسبندگی، شکل پذیری، فرآیند تولید، جوش یذیری و تضمین حداقل ۱۰ درصد کاهش هزینه تولید این آلیاژها در مقایسه با دیگر آلیاژهای آلومینیم در بدنه کشتیها میباشد [۶]. از طرفی آلیاژهای ساری ۵۰۰۰ به دليل وجود منيزيم كه از لحاظ الكتروشيميايي عنصري فعال است، مستعد خوردگی حفرہ ای هستند و بنابراین با اعمال یک لایه پوشش سرامیکی بر روی سطح آنها توسط یک روش مناسب، میتوانند جایگزین مناسبی بـرای سـازههـای فولادی باشند. آندایزینگ سخت، یک روش یوشش دهی قدیمی جهت بهبود رفتار خوردگی، سایش، حرارتی و دی الکتریکی آلومینیم است. در این روش از الکترولیتی با غلظت نسبتا بالای اسید، چگالی جریان بالاتر و دمای الکترولیت پایین تر در مقایسه با آندایزینگ معمولی استفاده می شود. این روش خواص بهتری نسبت به آندایزینگ معمولی ایجاد می کند ولی از لحاظ زیست محیطی مناسب نیست. به همین دلیل روش PEO که روشی جهت اعمال پوشش بسیار سخت و مقاوم در برابر خوردگی ایجاد می کند و از لحاظ زیست محیطی سازگارتر است، مرسوم شد. فرآيند اكسيداسيون الكتروليتي پلاسمايي بمعنوان روش عمليات سطحي براي سطوح فلزات سبك مانند آلومينيم

¹ Plasma Electrolytic Oxidation (PEO)

🚺 دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶

شد. قبل از انجام هر فرآیند به منظور زدودن آلودگی، سطح و لبه نمونهها با سمبادههایی از جنس کاربید سیلیسیم ازشـماره ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ پرداخت شدند. نمونه آلومینیمی بهعنوان آنـد و محفظهای از جنس فولاد زنـگ نـزن بـهعنـوان کاتـد مـورد استفاده قرار گرفتند. محلولهای پوششدهی حاوی ۲ گرم بر لیتر نمک هیدروکسید پتاسیم (KOH) و غلظتهای متفاوتی ازنمک سیلیکات سدیم (KOH) و غلظتهای متفاوتی ازنمک سیلیکات سدیم (KOH) مطابق با جـدول ۱ تهیه شدند. فرآینـدهای پوشـشدهـی بـا اسـتفاده از چگالی جریان ثابت ۱۰ آمپر بر دسیمتر مربع و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط توسط دستگاه پوشـشردهـی مـدل 700/7 انجام شدند.

جدول ۱ – ترکیبات شیمیایی و مقادیر ولتاژ جرقهزنی حمامهای پوششدهی در فرآیندهای PEO

ولتاژ جرقەزنى (ولت)	م سیلیکاتسدیم ر (گرم بر لیتر)	هیدروکسیدپتاسیم (گرم بر لیتر)	نمونه
۴۳۷	۶	٢	Α
471	١٢	٢	В
۳۸۲	١٨	٢	С

از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل -JEOL JSM از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل -JEOL مقطع 840A جهت بررسی ریزساختار سطحی و سطح مقطع نمونهها استفاده شد. همچنین ترکیب فازی نمونههای بدون پوشش و دارای پوشش با استفاده از دستگاه پراش سنج مدل A OPD2000 و به وسیله اشعه A Cu Kα در زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه مطالعه شد. به منظور مطالعه رفتار خوردگی نمونههای بدون پوشش و دارای پوشش از آزمونهای طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

استفاده شد. این آزمون ها توسط دستگاه پتانسیواستات µAutolab Type III/FRA2 و در محلول خورنده کلریـد سديم ٣/٥ درصد وزني انجام شدند. همچنين جهت انجام آزمونها از سل تخت سه الکترودی شامل میله پلاتینی به عنوان الكترود كمكي، سيم نقره در محلول اشباع كلريد نقره (Ag/AgCl) به عنوان الكترود مرجع و نمونه آلومینیمی مورد آزمایش با سطح غوطهوری ۰/۴ سانتیمتر مربع بهعنوان الکترود کاری استفاده شد. قبل از انجام آزمونها، نمونهها جهت پایداری و اندازه گیری پتانسیل مدارباز به مدت ۲ ساعت در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی غوطهور شدند. آزمون طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانسهای ۱۰۰ کیلو هرتز تا ۱۰ میلی هرتز انجام شد. سپس با اعمال پتانسیل ۲۵۰-میلی ولت نسبت به پتانسیل مدارباز و در نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بر روی نمونهها صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث
 ۳-۱- ولتاژ- زمان

با توجه به نمودارهای ولتاژ-زمان ارائه شده در شکل ۱، مشاهده شد که با افزایش غلظت سیلیکات سدیم از ۶ تا ۱۸ گرم بر لیتر در حمام پوششدهی، هدایت الکتریکی حمامها افزایش و ولتاژ شکست نمونهها کاهش یافت [۳۵]. مقادیر ولتاژ شکست نمونهها در جدول ۱ گزارش شده است. به عبارت دیگر افزایش غلظت سیلیکات سدیم در حمام منجر به کوتاهتر شدن زمان دستیابی به ایجاد جرقهها و در نتیجه تشکیل پوشش شد.





شکل ۱ – نمودارهای ولتاژ –زمان نمونههای پوشش دادهشده.

۳-۲- ترکیب فازی

الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ بدون پوشش و دارای پوشش در شکل ۲ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود با انجام فرآیند پوشش دهدی روی زیرلاییه آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ ترکیبات اکسیدی مشاهده می شود با انجام فرآیند پوشش دهدی روی زیرلایه و ۲۹۰۵-۹ با شماره کارتهای استاندارد سیایکات درون حمام پوشش دهی حرکت کرده و در نهایت سیلیکات درون حمام پوشش دهی حرکت کرده و در نهایت تجمع کردند. به دلیل تخلیه یپلاسما در دمای بالا، نفوذ ترکیب آمورف SiO2 به درون فاز شبه پایدار SiO2 روی سطح ترکیب آمورف SiO2 به درون فاز شبه پایدار در ۲۵۵ میبا در دمای بالا، نفوذ ترکیب آمورف SiO2 به درون فاز شبه پایدار در ۲۵۵-۹ سبب تشکیل فاز مولایت (SiO2-۵۵) ای شماره کارت ترکیب آمورف SiO2 به درون فاز شبه پایدار در ۲۵۵ ماره کارت نوز با تشکیل فاز مولایت (SiO2-۵۵) با شماره کارت استاندارد ۲۷۶-۱۵ شد [۳۳]. پیک نمایانگر این فاز با استاندارد و در بزرگنمایی های استاندارد ترکیب فاز مشاهده است (شکل ۲). همچنین در اثر ترکیب

فاز Mg₂SiO₄ با شماره کارت استاندارد ۱۴۰۲–۸۴ نیز وجود دارد. بهعلاوه به دلیل ضخامت کم پوشش و نفوذ پرتو ایکس به زیرلایه، پیکهای مربوط به زیرلایه آلومینیم نیز در الگوی پراش مربوط به پوشش مشاهده شد [۳۳٬۳۴].

۳-۳- ریزساختار سطح و سطح مقطع پوششها

تـصاویر میکروسـکوپی نمونـههای پوشـش داده شـده در حمامهای مختلف در شکل ۳ آورده شده است. با مقایـسه تصاویر SEM سطح مقطع پوششهای مختلف مـشخص شد که افزایش غلظت سیلیکات سدیم از ۶ تـا ۱۸ گـرم بـر لیتر در حمام پوششدهی منجر به افزایش ضخامت پوشـش حاصل شد. در واقـع بـا افـزایش هـدایت الکتریکی حمام پوششدهی، اندازه و شدت جرقههای ایجاد شده بیش تر شد و درنتیجه مواد بیش تری بـه روی سـطح راه پیـدا کردنـد و سبب افزایش نرخ رشد و ضخامت پوشش شدند. هـمچنـین تصاویر SEM سطح پوشش ها نشان داد که افزایش غلظت



افزایش بیش از حد هدایت الکتریکی حمام و درنتیجه افزایش اندازه و شدت جرقه ها به افزایش اندازه و تعداد ریز حفرات انجامید. بنابراین پوشش حاصل از حمام حاوی ۱۲ گرم بر لیتر سیلیکات سدیم دارای متراکم ترین و یکنواخت ترین ساختار همراه با ریز ترین اندازه حفرات سطحی بود. این نمک از ۶ تا ۱۲ گرم بر لیتر در حمام باعث افزایش تراکم و یکنواختی پوشش و کاهش اندازه و تعداد ریزحفرات سطحی شد. این امر بهدلیل افزایش هدایت الکتریکی حمام و کاهش ولتاژ جرقهزنی و در نتیجه کاهش شدت و اندازه جرقهها با افزایش غلظت بود. با این حال افزایش بیشتر غلظت سیلیکات سدیم به ۱۸ گرم بر لیتر در حمام به دلیل



شکل ۲– الگوی پراش پر تو ایکس آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ بدون پوشش و دارای پوشش.





شکل ۳– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح و سطح مقطع پوششهای حاصل از حمامهای پوششدهی مختلف (الف، د) ۶ (ب، ه) ۱۲ (ج، و) ۱۸ گرم بر لیتر.

۳-۴- رفتار خوردگی نمونهها
 ۳-۴-۱- آزمون طیف سنجی امپدانس
 ۱-۴-۳
 الکتروشیمیایی

منحنیهای حاصل از آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در شکل ۴ نشان داده شده است. در این منحنیها، قسمت حقیقی امپدانس بر حسب قسمت موهومی آن در هر فرکانس پس از ۲ ساعت غوط وری در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی رسم شده است.

همان طور که مشاهده می شود منحنی مربوط به زیرلایه آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ دارای یک نیمه حلقه خازنی در محدوده تمامی فرکانس ها بود. این امر مربوط به ظاهر شدن یک ثابت زمانی در مدار معادل پیشنهادی در شکل ۵-الف بود. با اندازه گیری قطر نیمه حلقه در منحنی نایکویست مربوط به اندازه گیری قطر نیمه حلقه در منحنی نایکویست مربوط به مربوط به محاسبه شد. در مقابل منحنی های نایکوئست مربوط به نمونه های دارای پوشش شامل دو نیمه حلقه خازنی بودند. حلقه بزرگ تر که در محدوده فرکانس های پایین ظاهر شد مربوط به لایه متراکم



خـوردگی آلیـاژ آلـومینیم ۵۰۵۲ پـس از انجـام فرآینـد پوششدهی به روش PEO بود. حلقـه منحنـی مربـوط بـه نمونـه حاصـل از حمـام حـاوی ۱۲ گـرم بـر لیتـر دارای بزرگترین قطر بود.

داخلی و حلقه کوچکتر که در فرکانسهای بالا ظاهر شد مربوط به لایه متخلخل خارجی بود [۳۵]. منحنیهای مربوط به هر سه نمونه دارای پوشش قطر حلقه بزرگتری را در مقایسه با قطر حلقه منحنی مربوط به زیرلایه بدون پوشش نشان دادند. این رفتار نشان گر بهبود مقاومت به



شکل ۴– منحنی طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونههای بدون پوشش و پوشش دادهشده در غلظتهای مختلف سیلیکات سدیم.

مدار معادل الکتریکی استفاده شده جهت مدل سازی داده های امپدانس نمونه های بدون پوشش و پوشش داده شده در شکل ۴ آورده شده است. مدار نشان داده شده در شکل ۵– الف مربوط به زیرلایه آلومینیم بدون پوشش بود. در این مدار، $R_{\rm S}$ مقاومت زیرلایه آلومینیم و $Q_{\rm I}$ عنصر فازی ثابت بود. مدل سازی منحنی های امپدانس

نمونههای دارای پوشش با استفاده از مدار معادل ارائه شده در شکلA-ب انجام شد. در این مدار، $R_I \ e_I Q_I \ e_I$ به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه داخلی و $R_0 \ e_O Q_I$ به ترتیب مربوط به مقاومت به خوردگی و عنصر فازی ثابت لایه خارجی بودند.



شکل ۵– مدار معادل پیشنهادی (الف) نمونه بدون پوشش (ب) نمونه دارای پوشش.

(ب)

از مقاومت زیرلایه آلومینیم بدون پوشش بود. از آنجایی که افزایش غلظت سدیم سیلیکات سبب افزایش یونهای موجود در الکترولیت می شود رسانندگی یونها در فصل مشترک الکترولیت - پوشش افزایش مییابد و پوشش متراکمتری تشکیل می شود، در حالی که افزایش بیشتر فلظت الکترولیت با افزایش رسانندگی یونها مانند عایقی بر روی سطح عمل کرده و باعث ایجاد جرقههای در ستت ر و کاهش مقاومت به خوردگی می شود. دادههای استخراج شده از مدار معادل نمونه ها در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که از دادهها برداشت می شود، افزایش غلظت سیلیکات سدیم از ۶ تا ۱۲ گرم بر لیتر در حمام پوشش دهی منجر به افزایش مقاومت به خوردگی پوشش و افزایش بیش تر غلظت به ۱۸ گرم بر لیتر منجر به کاهش مقاومت به خوردگی شد. بنابراین پوشش حاصل از حمام دارای ۱۲ گرم بر لیتر سیلیکات سدیم دارای بیش ترین مقاومت به خوردگی (۱۵۸۸ کیلواهم در سانتی متر مربع) بود. مقاومت به خوردگی این پوشش در حدود ۱۸۸ برابر بزرگ تر

(الف)

جدول ۲- دادههای استخراجشده از منحنیهای نایکوئست نمونههای بدون پوشش و دارای پوشش در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصدوزنی.

CPE-n _I	CPE-Y _I (µF.cm ⁻²)	R_{I} (K Ω cm ²)	CPE-n _o	CPE-Y _o (µF.cm ⁻²)	$R_0 (K\Omega \text{ cm}^2)$	نمونه
• /٨۵	•/• ۴	λ/ ۴λ	-	-	_	آلياژ آلومينيم ۵۰۵۲
•/9۲	24/29	٨/٧٠	٠/۴۵	•/\\	λ/۶۰	А
•/٧٧	۱۸/۸۳	۱۵۸۸	۰/۵۹	٧/٢٧	48/4.	В
۰/٨۶	۱۴۷/۵۰	۵۲۸	۰/۵۲	١/•۶	10/98	С

۲۴ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



چگالی جریان کمتری منتقل شدند. به علت ایجاد لایه اکسیدی به شدت متخلخل و نازک، میزان تغییر در چگالی جریان در نمونه پوشش داده شده در محلول A نسبت به زیرلایه بدون پوشش بسیار اندک بود. در مقابل پوشش های B و C به علت ضخامت و تراکم بیش تر، چگالی جریان کمتری را نسبت به نمونه بدون پوشش نشان دادند. ۳–۴–۲– آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونههای بدون پوشش و دارای پوشش در محلول کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی در شکل ۶ نمایش داده شده است .همان طور که مشخص است هر دو شاخه آندی و کاتدی در منحنیهای مربوط به نمونههای دارای پوشش نسبت به زیرلایه آلیاژ آلومینیم ۵۰۵۲ بدون پوشش به مقادیر



شکل ۶– منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونههای بدون پوشش و دارای پوشش در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی.

پوششدهی، علی رغم کاهش پتانسیل خوردگی پوشش، چگالی جریان خوردگی و در نتیجه مقاومت به خوردگی آن افزایش یافت. افزایش بیشتر غلظت به ۱۸ گرم بر لیتر (پوشش C) سبب کاهش پتانسیل خوردگی و افزایش چگالی جریان خوردگی و در نتیجه کاهش مقاومت به خوردگی داده های استخراج شده از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شامل پتانسیل خوردگی (E_{Corr}) و چگالی جریان خوردگی (i_{Corr}) درجدول ۳گزارش شدهاند. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت سیلیکات سدیم تا ۱۲ گرم بر لیتر (پوشش های A و B) در حمام بررسی اثر غلظت سیلیکاتسدیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوششهای سرامیکی ...

اوی سیلیکات سدیم دارای کم ترین چگالی جریان خوردگی ترین (^۸-۱۰× ۱/۲۷۴ آمپر بر سانتیمتر مربع) بود. در این نمونه، یان چگالی جریان خوردگی در حدود ۲ مرتبه نسبت به زیرلایه بود. بدون پوشش کاهش یافت. بنابراین پوشش حاصل از حمام لیتر حاوی ۱۲ گرم بر لیتر سیلیکات سدیم دارای بیش ترین تری مقاومت به خوردگی بود. در این نمونه مقدار مقاومت به متند. خوردگی ۱۵۸۸ کیلواهم در سانتیمتر مربع بود که در حدود لیتر ۱۸۸ برابر بیش تر از مقاومت زیرلایه بدون پوشش بود.

پوشش شد. بنابراین نمونه پوشش داده شده در حمام حاوی ۱۲ گرم بر لیتر سیلیکات سدیم احتمالا به دلیل مناسب ترین شرایط رسانندگی یون ها، دارای کم ترین چگالی جریان خوردگی و در نتیجه بیش ترین مقاومت به خوردگی بود. درحالی که غلظت های کمتر و یا بیشتر از ۱۲ گرم بر لیتر سیلیکات سدیم به ترتیب رسانندگی ضعیف تر و یا قوی تری فراهم می کنند که جهت پوشش دهی مناسب نیستند. بنابراین پوشش حاصل از حمام دارای ۱۲ گرم بر لیتر

جدول ۳– دادههای استخراج شده از منحنیهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونههای بدون پوشش و دارای پوشش در محلول خورنده کلرید سدیم ۳/۵ درصد وزنی.

E _{corr} (V)	i _{corr} (A cm ⁻²)	نمونه
-1/•9۶	4/740 ×1.	آلياژ آلومينيم ۵۰۵۲
-•/۴•Y	۲/۲۵۱ ×۱۰ ^{-۶}	А
-•/۴۶ λ	۱/۲۷۴ ×۱۰ ^{-۸}	В
-•/97۴	۹/۹۴۰ ×۱۰ ^{-۸}	С

۴- نتیجهگیری

در ایـن پـژوهش بـه بررسـی ریزسـاختار و رفتـار خـوردگی پوششهای تشکیل شده روی زیرلایه آلیاژ آلـومینیم ۵۰۵۲ در حمام پوششدهی پایه سیلیکاتی پرداخته شد و نتایج زیـر به دست آمدند:

- پوشش حاصل از حمام دارای ۱۲ گرم بر لیتر سیلیکات
 سدیم دارای متراکم ترین و یکنواخت ترین ساختار همراه
 با ریز ترین اندازه حفرات سطحی بود.
- ۲-پوشش حاصل از حمام حاوی ۱۲ گرم بر لیتر

سیلیکات سدیم دارای بیش ترین مقاومت به خوردگی بود. در این نمونه مقدار مقاومت به خوردگی ۱۵۸۸ در حدود ۱۸۸ برابر بیش تر از مقاومت زیرلایه بدون پوشش بود.

 افزایش غلظت سیلیکات سدیم منجر به کاهش چگالی جریان خوردگی و افزایش بیشتر غلظت باعث افزایش چگالی جریان خوردگی شد. بنابراین پوشش حاصل از حمام دارای ۱۲ گرم بر لیتر سیلیکات سدیم دارای کمترین چگالی جریان خوردگی بود که در حدود ۲ مرتبه نسبت به نمونه بدون پوشش کاهش یافت.



unipolar pulsed DC mode, Surf. Coat. Technol., Vol 269, pp 91-99, 2015.

- [8] N. Xiang, R. Song, J. Zhuang, R. Song, X. Lu, X. Su, Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol 26, pp 806-813, 2016.
- [9] G. Y. Liu, J. Hu, Z. K. Ding, C. Wang, Bioactive calcium phosphate coating formed on micro-arc oxidized magnesium by chemical deposition, Appl. Surf. Sci., Vol 257, pp 2051-2057, 2011.
- [10] H. S. Ryu, S. H. Hong, Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Ag-Containing MAO Coatings on AZ31 Magnesium Alloy Formed by Micro arc Oxidation, J. Electrochem. Soc., Vol 157, pp 131-136, 2010.
- [11] S. J. Xia, R. Yue, R. G. Rateick Jr., V. I. Birss, Characterization of Oxide Films Formed on Mg-Based WE43 Alloy Using AC/DC Anodization in Silicate Solutions, J. Electrochem. Soc., Vol 151, p B179, 2004.
- [12] C. Tseng, J. Lee, T. H. Kuo, S. N. Kuo, K.H. Tseng, The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on micro arc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy, Surf. Coat. Technol., Vol 206, pp 3437-3443, 2012.
- [13] X. Zhang, R. Hang, H. Wu, X. Huang, Y. Ma, N. Lin, X. Yao, L. Tian, B. Tang, Synthesis and antibacterial property of Ag-containing TiO2 coatings by combining magnetron sputtering with micro-arc oxidation, Surf. Coat. Technol., Vol 235, pp 748-754, 2013.
- [14] V. S. Rudnev, I. V. Lukiyanchuk, M. S. Vasilyeva, M. A. Medkov, M. V. Adigamova, V. I. Sergienko, Aluminum and titanium supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties, Surf. Coat. Technol., Vol 307, pp 1219-1235, 2016.

- [1] J. H. Wang, M. H. Du, F. Z. Han, J. Yang, Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys, Appl. Surf. Sci., Vol 292, pp 658-664, 2014.
- [2] D. Shen, G. Li, C. Guo, J. Zou, J. Cai, D. He, H. Ma, F. Liu, Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation, Appl. Surf. Sci., Vol 287, pp 451-456, 2013.
- [3] Y. M. Wang, H. Tian, X. E. Shen, L. Wen, J. H. Ouyang, Y. Zhou, D. C. Jia, L. X. Guo, An elevated temperature infrared emissivity ceramic coating formed on 2024 aluminum alloy by micro arc oxidation, Ceram. Int., Vol 39, pp 2869-2875, 2013.
- [4] A. Bahramian, K. Raeissi, A. Hakimizad, An investigation of the characteristics of Al2O3/TiO2 PEO Nano composite coating, Appl. Surf. Sci., Vol 351, pp 13-26, 2015.
- [5] S. J. Kim, J. C. Park, S. O. Chong, Investigation on corrosion protection potential by electrochemical experiment in sea water of 5052-O Al alloy for leisure ship, ECS pp 530-729, 2010.
- [6] E. Romhanji, M. Popovic, Problems and prospect of Al-Mg alloys application in marine constructions, AME, Vol 12, pp 297-300, 2006.
- [7] V. Dehnavi, B. L. Luan, X. Y. Liu, D. W. Shoesmith, S. Rohani, Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under

دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶ 🔰

1996.

- [23] A. Venugopal, R. Panda, S. Manwatkar, K. Sreekumar L. R. Krishna, G. Sundararajan, Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behavior of AA7075 aluminum alloy in 3.5% NaCl solution, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol 22, pp 700-710, 2012.
- [24] A. Fattah-Alhosseini, M. Vakili-Azghandi, M. K. Keshavarz, Influence of Concentrations of KOH and Na2SiO3 Electrolytes on the Electrochemical Behavior of Ceramic Coatings on 6061 Al Alloy Processed by Plasma Electrolytic Oxidation, Acta Metall. Sin., Vol 29, pp 274-281, 2016.
- [25] D. Shen, G. Li, C. Guo, J. Zou, J. Cai, D. Hea, H. Ma, F. Liu, Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation, Appl. Surf. Sci., Vol 287, pp 451-456, 2013.
- [26] M. Vakili-Azghandi, A. Fattah-Alhosseini, M. K. Keshavarz ,Effects of Al2O3 Nano-Particles on Corrosion Performance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on 6061 Aluminum Alloy, J. Mater. Eng. Perform., Vol 25, pp 5302-5313, 2016.
- [27] D. Shen, D. He, F. Liu, C. Guo, J. Cai, G. Li, H. Ma, Effects of ultrasound on the evolution of plasma electrolytic oxidation process on 6061 Al alloy, Ultrason. Sonochem., Vol 54, pp 1065-1070, 2014.
- [28] Y. J. Liu, J. Y. Xu, W. Lin, C. Gao, J.C. Zhang, X.H. Chen, Effects of different electrolyte systems on the formation of micro arc oxidation ceramic coatings of 6061 aluminum alloy, Rev. Adv. Mater. Sci., Vol 33, pp 126-130, 2013.
- [29] Y. J. Oh, J. I Mun, J. H. Kim, Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al2O3 coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis, Surf. Coat. Technol., Vol 204, pp 141-148, 2009.

- [15] S. Din, Y. Guo, H. Lv, J. Yu, Z. Li, Microstructure and properties of rare earth CeO₂-doped TiO₂ nanostructured composite coatings through micro arc oxidation, Ceram. Int., Vol 41, pp 6178-6186, 2015.
- [16] S. Cheng, D. Wei, Y. Zhou, The effect of oxidation time on the micro-arc titanium dioxide surface coating containing Si, Ca and Na, Procedia Eng., Vol 27, pp 713-717, 2012.
- [17] Y. Chen, X. Nie, D.O. Northwood, Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a Zr-2.5Nb alloy using high temperature/pressure autoclave and tribological tests, Surf. Coat. Technol., Vol 205, pp 1774-1782, 2010.
- [18] S. Dejiu, Z. Jie, W. Lailei, L. Fangfei, L. Guolong, C. Jingrui, H. Donglei, M. Haojie, J. Guirong, Effect of high temperature oxidation prefab film on formation of micro arc oxidation coatings on 6061aluminum alloy, Appl. Surf. Sci., Vol 265, pp 431-437, 2013.
- [19] M. Treviño, N.F. Garza-Montes-de-Oca, A. Pérez, M.A.L. Hernández-Rodríguez, A. Juárez, R. Colás, Wear of an aluminum alloy coated by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coat. Technol., Vol 206, pp 2213-2219, 2012.
- [20] M. Trevin^oo, R. D. Mercado-Solis, R. Cola' s, A. Pe'rez, J. Talamantes, A. Velasco, Erosive wear of plasma electrolytic oxidation layers on aluminum alloy 6061, Wear, Vol 301, pp 434-441, 2013.
- [21] K. J. Ma, M. M. S. Al Bosta, W. Te Wu, Preparation of self-lubricating composite coatings through a micro arc plasma oxidation with graphite in electrolyte solution, Surf. Coat. Technol., Vol 259, pp 318-324, 2014.
- [22] A. A. Voevodin, A. L. Yerokhin, V. V. Lyubimov, M.S. Donley b, J.S. Zabinski, Characterization of wear protective Al-Si-0 coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment, Surf. Coat. Technol., Vol 86-87, pp 516-521,

۲۸ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



- [30] A. Lugovskoy, M. Zinigrad, A. Kossenko, B. Kazanski, Production of ceramic layers on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation in alkaline silicate electrolytes, Appl. Surf. Sci., Vol 264, pp 743-747, 2013.
- [31] Y. Yang, L. Zhou, Improving Corrosion Resistance of Friction Stir Welding Joint of 7075 Aluminum Alloy by Micro-arc Oxidation, J. Mater. Sci. Technol., Vol 12, pp 1251-1254, 2014.
- [32] N. P. Wasekar, N. Ravi, P. S. Babu, L. R. Krishna, and G. Sundararajan, High-Cycle Fatigue Behavior of Micro arc Oxidation Coatings Deposited on a 6061-T6 Al Alloy, Metall. Mater. Trans. A, Vol 41, pp 255-265, 2010.
- [33] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, Electrochim. Acta, Vol 112, pp 111–119, 2013.
- [34] M. Tang, W. Li, H. Liu, L. Zhu, Influence of K_2TiF_6 in electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating on aluminum alloy, Curr. Appl. Phys., Vol 12, pp 1259–1265, 2012.
- [35] M. Kaseem, M. P. Kamil, J. H. Kwon, Y. G. Ko, Effect of sodium benzoate on corrosion behavior of 6061 Al alloy processed by plasma electrolytic oxidation, Surf. Coatings Technol., Vol 283, pp 268-283, 2015.



سنتز احتراقی رنگدانه مشکی با اندازه ذرات زیر میکرون بر پایه کرومیت کبالت حاوی منگنز

وحیده معراجی فر^۱، مهدی قهاری^{۲*}، رحیم نقیزاده^۱، حمیدرضا رضایی^۱

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ۲ گروه نانو فناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

* maghahari@icrc.ac.ir

چکیده:	اطلاعات مقاله:
استفاده از رنگدانه مشکی (با اندازه ذرات میکرونی) از دیرباز در صنعت سرامیک مرسوم بوده است. اخیـرا بـا	دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶
توسعه صنعت تهیهی جوهرهای سرامیکی به منظور چاپ دیجیتال بر روی کاشی، رنگدانه مشکی بـا انـدازه	پذیرش: ۱۶ آبان ۱۳۹۶
ذرات زیر میکرون مطرح شده است. با تغییر اندازه ذرات، شید رنگی آنها نیـز تغییـر خواهـد کـرد. در ایـن	
پژوهش سنتز رنگدانه مشکی با اندازه ذرات زیر میکـرون بـر پایـه کرومیـت کبالـت بـا افـزودن منگنـز در	·0 : 10 . 145
درصدهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. از روش احتراقی برای ســنتز ایــن رنگدانــه اســتفاده شــده	
است. از آزمون پراش پرتـو ایکـس (XRD) بـرای شناسـایی فازهـا، بـرای تعیـین شـکل و انـدازه ذرات از	رنگدانے مےشکی، سےتتر احتراقےی،
میکروسکوپ الکترونی روبشی (EM) و برای بررسی ویژگیهای رنگی نمونـهها از آزمـون رنـگ سـنجی	کرومیت کبالـت، اسـپینل، جـوهر
(CIELAB) استفاده شد. نتایج بیانگر این بود که مقدار بهینهی درصد منگنز برای رسیدن به رنگ مشکی	سرامیکی
مطلوب، حدود ۰/۹ درصد مولی ساختار میزبان (Mn _{0.9} Co Cr _{1.1} O4) بود. حضور منگنز سبب تغییر رنگ از	
محدودهی سبز به مشکی شد. همچنین پراش اشعه ایکس نمونهها نشان دهندهی تشکیل سـاختار اسـپینلی	
است. مورفولوژی ذرات به دست آمده نشان میدهد که ذرات در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر بــا اســتفاده از	
روش سنتز احتراقی تشکیل شدهاند.	

۱– مقدمه

فناوری چاپ بر روی کاشی با جوهرهای سرامیکی در دهههای اخیر مورد توجه کارخانجات کاشی و سرامیک زیادی قرار گرفته است. اصول اولیه چاپ در این روش همانند چاپ بر روی کاغذ با استفاده از چاپگرهای جوهر افشان است، با

این تفاوت که در این روش یک جوهر سرامیکی بر روی سطح کاشی پاشش میشود. حین پخت کاشی در کوره، مواد آلی از جوهر خارج می شوند و رنگ بر روی سطح کاشی تثبیت می شود. از مزایای این نوع چاپ می توان به امکان استفاده از چندین نازل، قابلیت اعمال طرح با کیفیت ۱۳۰۰ dpi و کنترل آسان پارامترهای چاپ اشاره کرد [۱–۳].



رنگدانههای سرامیکی ترکیباتی از جنس اکسیدها، سولفيدها، كروماتها، مولبيداتها، سيليكاتها و آلومینیوسیلیکاتها هستند که دارای رنگهای متنوعی بوده و به عنوان مواد ایجاد کننده رنگ در صنایع سرامیک، پلاستیک، سفال، رنگهای صنعتی، جوهر، کاغذ و غیره استفاده مي شود. اين رنگدانهها معمولاً داراي حلاليت اندکی در آب بوده و از پایداری شیمیایی خوبی برخوردارند [۴]. رنگدانههای مشکی یکی از پر کاربرد ترین رنگدانهها در صنعت هستند. بخش مهمی از نیاز به این رنگدانه از تركيباتي مانند دوده و كربن سياه تامين مي گردد كه معمولا از این مواد در چاپهای دما پایین استفاده می شود. این رنگدانهها به مرور زمان خواص نوری خود ا از دست میدهند و پایداری دمایی کمی دارند، به همین منظور لزوم سنتز رنگدانههای مشکی بر پایه سرامیکی ضروری میباشد. فرمول کلی اسپینل ها را به صورت A_iB_{2-i}]O₄ فرمول مینویسند که پرانتز نشانگر کاتیون های موجود در چهاروجهیها و کروشه نمایشگر کاتیونهای موجود در هشتوجهیها میباشند. i درجهی معکوس پذیری میباشد که در اسپینل نرمال برابر صفر و در اسپینل کاملاً معکوس برابر یک می باشد. یون های (Cr^{3+}) و (Mn^{3+}) و (Cr^{3+}) (Fe²⁺) و (Fe³⁺) به ترتیب تمایل به حضور در مواضع هشتوجهی، مواضع چهاروجهی و در هـر دو موضع را دارند. رنگدانه مشکی اسپینل آهن، کبالت و کروم یکی از رنگدانههای پر کاربرد در صنعت سرامیک است. در برخی سیستمها این رنگدانه به سسبب وجود کروم تهرنگ سبز پیدا میکند. برای یک رنگدانه مشکی با تهرنگ بـسیار کـم آبی، از سیستم اسپینل بر پایه آهن، کبالت، کروم و مقداری

منگنز و درصد بالای کبالت استفاده می شود. همچنین برای رنگ مشکی با تەرنگ قرمـز کـه سیـستم عـاری از کبالـت است، اسپینل مس، کروم به کار میرود [۵–۷]. متداول ترین سیستم رنگ، سیستم استاندارد شناخته شده CMYK است. این سیستم مخفف رنگهای سیان (Cyan)، مجنتا (Magneta)، زرد (Yellow) و مــشکی (Black) است. البته در مورد مشکی به جای واژهی B از K استفاده شده است تا با آبی (Blue) اشتباه گرفته نشود. برخی از رنگهای تجاری شامل CoAl₂O₄ برای سیان، Au برای مجنتا، ZrSiO₄:Pr برای زرد و اسپینل های حاوی Cu-Cr-Fe-Mn برای رنگ مشکی مییاشد[۳و۸]. سیان، مجنتا و زرد با درصدهای مختلف بر روی هم نـشانده می شوند تا بدین وسیله رنگهای مختلف پدید آید، هنگامی که این رنگها به طور ۱۰۰ درصد همیوشانی کنند، رنگ قهوهای تیرہ پدید میآیاد باہ همین دلیال جاوهر ماشکی بهصورت جداگانه مورد نیاز میباشد.

در رنگدانههای سرامیکی زیر میکرونی با کاهش اندازه ذرات دو پدیدهی کلی رخ میدهد که یکی مربوط به تغییر خواص نوری و دیگری مربوط به رفتار پخت آن میباشد. با کاهش اندازه ذرات رنگدانه، جذب و پخش نور تا حدی افزایش مییابد و سپس ثابت میماند یا کاهش میپذیرد. از طرف دیگر با کاهش اندازه ذرات احتمال انحلال و یا واکنش رنگدانهها با لعاب یا بدنه به شدت افزایش مییابد که میتواند موجب تغییر شیمیایی یا مینرالی رنگدانه گردد.

از مهم ترین رنگدانه های اسپینلی می توان به اکسید مس دوپ شده با منگنز و رنگدانه کرومیت کبالت اشاره نمود.


روش های سنتز این رنگدانه ها جهت مصارف تجاری عموما بر اساس روش های تر میباشد. برای سنتز رنگدانه کرومیت کبالت از روش های متداول مانند هم رسوبی، هیدروتر مال و سل ژل استفاده می شود. در این بین سنتز احتراقی محلول یکی از روش های کارامد برای سنتز این رنگدانه ها به شمار می رود [۹]. سنتز احتراقی شامل یک واکنش گرمازا بین اکسید کننده هایی مانند نیتراته ای فلزی و سوختهای آلی نظیر: اوره (CH4N2O)، گلایسین (2H5NO2)، گلو کوز نظیر: اوره (CH4N2O)، گلایسین (2CH5NO2)، گلو کوز کربوهیدرازید (CH6N4O2)، اسید سیتریک (C6H8O7) و کربوهیدرازید (C6H8O7)، اسید سیتریک (C6H8O7) و اتیلن گلیکول (C2H6N4O2) است. از مزایای ایس روش اتیلن گلیکول (C166V4O2) است. از مزایای ایس روش می توان به سنتز ذرات در اندازه نانو و زیرمیکرونی با خلوص بالا با قابلیت تولید انبوه اشاره کرد[-10-11].

جوهرهای سرامیکی مورد استفاده در صنعت سرامیک از دو بخش اصلی تشکیل شدهاند: رنگدانه و محمل آلی. در این بین رنگدانه نقش اصلی را دارد و از مهمترین ویژگیهای

آن می توان به اندازه ذرات زیر میکرونی، رنگ مناسب و پایداری حرارتی اشاره کرد. در این پژوهش رنگدانه مشکی کرومیت کبالت به روش احتراقی سنتز شد تا اندازه ذرات نسبت به روش حالت جامد کاهش قابل توجهی داشته باشند. همچنین خواص رنگی رنگدانه با افزودن منگنز مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیتهای تجربی

۲–۱– مواد اوليه

سنتز رنگدانههای مشکی کرومیت کبالت حاوی یونهای منگنز از حساسیت بالایی برخوردار است به همین منظور در کلیه آزمایشها از مواد با خلوص بالا و ساخت شرکتهای معتبر استفاده شد. همچنین برای ساخت محلولها از آب دییونیزه با ۲/۶ =pH استفاده گردید. مواد اولیهی استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

شرکت سازنده	فرمول شيميايي	نام شیمیایی	نام ماده
Merck	Cr(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	Chromium nitrate	نيترات كروم
Merck	Co(NO ₃) ₂ *6 H ₂ O	Cobalt(II) nitrate	نيترات كبالت
Merck	Mn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Magnesium nitrate	نيترات منگنز
Merck	CH ₄ N ₂ O	Urea	اوره

جدول ۱ – مواد اولیه مورد مصرف

۲-۲- روش سنتز رنگدانهها

برای سنتز ۱ گرم از رنگدانه با پایه کرومیت کبالت، ابتـدا ۱ گرم نیترات کبالت و ۳ گرم نیترات کروم به همراه ۱/۵ گـرم

سوخت اوره در ۲۰۰ cc آب دیونیزه حل شد. سپس محلول به دست آمده بر روی هیتر در دمای ۲۰۰۵ قرار داده شد. با شروع تبخیر آب غلظت محلول بالا رفته و ژلی تیـره رنـگ سنتز احتراقی رنگدانه مشکی با اندازه ذرات زیر میکرون بر پایه کرومیت کبالت ...

بررسیهای ریزساختاری در این پژوهش با استفاده از م میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شرکت LEO مدل له Uk 1445VP صورت گرفت. برای بررسی فازی از دستگاه پراش اشعه X (XRD) مدل Siemense D500 استفاده گردید. خواص رنگ سنجی نمونههای سنتز شده با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر ساخت شرکت Perkin-Elmer بررسی شد.

۳ – نتایج و بحث ۳ – ۱ – ترمودینامیک واکنش برای محاسبه دمای احتراق واکنش در شرایط آدیاباتیک و

استوکیومتری میتوان از رابطـه (۱) اسـتفاده نمـود. بنـابراین دمای آدیاباتیک واکنش توسط رابطه (۱) قابل محاسبه است. $\Delta H^{r}_{T^{0}} = \int_{T^{0}}^{Tad} \Delta CpdT$ (۱)

 $3Co(NO_3)_2*6H_2O+6Cr(NO_3)_3*9H_2O+20(NH_2)_2$ $CO = 3CoCr_2O_4 + 32 N_2 + 20 CO_2 + 112 H_2O$ $Cp(CoCr_2O_4) = 167.7+0.0177T-1.40*10^6 T^{-2}$

 T_{ad} که در این رابط ه $\Delta H^{T}{}_{T0}$ آنت الپی واکنش سوختن در T_{ad} است که با استفاده از قانون هس حساب می شود، و C_{p} تغییر ظرفیت حرارتی محصولات واکنش می باشد. ابتدا آنت الپی محصولات توسط اطلاعات موجود در مراجع بدست آمد که در آن ضریب مواد گازی صفر در نظر گرفت ه شد. در مرحله بعد آنتالپی مواد واکنشگر مورد محاسبه قرار گرفت و با توجه به رابط و زیر از تفریق آنت الپی محصولات و واکنشگرها، آنتالپی واکنش سوختن بدست می آید که به دلیل گرما زا بودن واکنش می باشد [۱۳].

ایجاد گردید. با افزایش دما تا ۵°۳۰۰ ژل حاصل به صورت همگن و یکنواخت محترق گردید. محصول واکنش، فوم متخلخل سبز رنگ بود. در ادامه برای تغییر رنگ سبز به مشکی درصدهای مختلف از نیترات منگنز به مواد اولیه طبق جدول ۲ اضافه شد.

فرمول رنگدانه	مقدار مول	مقادیر x
CoCr ₂ O ₄	Mn =٠ Cr =٠/٠٠٧۴٩	X = •
Mn _{0.3} CoCr _{1.7} O ₄	$Mn = \cdot / \cdot \cdot)) \Upsilon$ $Cr = \cdot / \cdot \cdot \beta \Upsilon \Upsilon$	$X = \cdot / r$
Mn _{0.5} CoCr _{1.5} O ₄	$Mn = \cdot / \cdot \cdot \lambda Y$ $Cr = \cdot / \cdot \cdot \Delta \mathcal{F} Y$	$X = \cdot / \Delta$
Mn _{0.7} CoCr _{1.3} O ₄	$Mn = \cdot / \cdot \cdot \tau \varsigma \tau$ $Cr = \cdot / \cdot \cdot \tau \land \tau$	$X = \cdot / Y$
Mn _{0.9} CoCr _{1.1} O ₄	$Mn = \cdot / \cdot \cdot \tau \tau \tau$ $Cr = \cdot / \cdot \cdot \tau \tau$	$X = \cdot / 9$
MnCoCrO ₄	$Mn = \cdot / \cdot \cdot \tau \forall \beta$ $Cr = \cdot / \cdot \cdot \tau \forall \Delta$	X =1
Mn _{1.5} CoCr _{0.5} O ₄	$Mn = \cdot / \cdot \cdot FTT$ $Cr = \cdot / \cdot \cdot TT$	$X = 1/\Delta$

جدول ۲- فرمول استوکیومتری نمونهها

برای تشکیل بهتر فاز اسپینل و قرارگیری یونهای منگنز در شبکهی میزبان و خروج کربن بجای مانده از سنتز احتراقی، همه نمونهها در دمای ۲۵۰۰۰ به مدت یک ساعت با نـرخ ۲۰۰۲ بر دقیقـه حـرارت داده شـدند. در ایـن مرحلـه همـه نمونهها پس از یک آسیاب نرم از مش ۳۲۵ عبورداده شـدند تا رنگدانههای بـا انـدازه یکـسان و عـاری از ذرات درشت بدست آید.

۳۴ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶





 $\Delta H = H$ واكنشگرها – محصولات – $\Delta H = -144318.7 - (-14477.6) = (-4877.6) = -139441.1 KJ/mol$

در این حالت دمای شعله احتراق حاصل از سوخت یک مول اوره طبق موازنه استوکیومتری در حدود ۲۰۸۸ است. این دمای احتارق مربوط به احتاراق خاشک و به ناسبت استوکیومتری است. اما با توجه به وجود مقاداری آب در ژل درحال احتراق و حضور نمکهای نیتارات کبالت و نیتارات کروم، قسمتی از گرمای حاصل از احتراق صارف تبخیار آب میشود. از طرفی گازهای زیادی حین واکنش تولید میشوند، لذا دمای احتراق پس از گذشت مادت زمان کوتاهی افت می کند. این دما انرژی لازم جهات تا شکیل فاوم کرومیات کبالت را به راحتی دارا می اشد. ناسبت ساوخت با اکسید

کننده در این نمونه ها در حدود ۲/۱۲ می باشد که این امر نشان دهنده بازده بالای فرایند احتراق و دمای شعله بالا است. شکل ۱ (الف) نمایی از روند احتراق و شعله آن را نشان می دهد. روند گرم شدن در این نمونه ابتدا از بیرون ظرف به داخل می باشد و پس از تامین انرژی اکتیواسیون و ایجاد احتراق، روند انتقال گرما از داخل به سمت بیرون تغییر می کند. این روند باعث رشد جهت دار ذرات در بستر احتراق می گردد. شکل ۱ (ب) نمایی از رشد شاخهای ذرات را در بستر احتراق انجام شده را نشان می دهد.



شکل ۱ – الف) نمایی از شعلهی احتراق، ب) نمایی از رشد شاخهای ذرات

۲-۲- شناسایی ساختار

شکل (۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونههای سنتز شده را با درصدهای مختلف منگنز نشان میدهد. رنگدانه CoCr₂O4 به رنگ سبز است که با جایگزینی منگنز با کروم رنگدانه سنتز شده به رنگ مشکی تبدیل خواهد

شد. برای جایگزین کردن منگنز در سیستم اسپینلی درصد مولی کبالت در همه نمونهها ثابت نگه داشته شد و با کاهش میزان کروم درصد منگنز افزایش پیدا کرد. بر این اساس در نمونه پایه پیکهای شاخص کرومیت کبالت با شماره کارت (0711-087-01) به وضوح دیده میشوند. سنتز احتراقی رنگدانه مشکی با اندازه ذرات زیر میکرون بر پایه کرومیت کبالت ...

پیک شاخص در محدوده ۳۵/۴۳ درجه با ورود دوپنت منگنز به ساختار به سمت درجههای بالاتر جابجا شده است و به ۳۶/۰۶ درجه رسیده است. فرمول اسپینل مورد نظر به صورت ۵4/_{(x-cocr} در نظر گرفته شد که X درصد مولی منگنز است. با افزایش یونهای منگنز از ۳/۳=X تا ۲۳/۳ نانومتر به ۳/۳۳ تانومتر به ۳/۳۳ نانومتر افزایش یافته است. این افزایش را میتوان به تنش داخلی و در نتیجه کرنش شبکه کریستالی پایه در اثر ورود یون منگنز در فضاهای خالی شبکه میزبان نسبت داد. پیکهای بدست آمده در این نمونهها بدون داشتن ناخالصیهای اکسیدی حضور منگنز در ساختار اسپینلی را

• CoCr₂O₄. JCPDS.NO: (01-006-0694)

نشان می دهند. با توجه به شرایط پیکها و حضور منگنز می توان نتیجه گرفت که میزان منگنز در محدوده حساسیت دستگاه پراش اشعه ایکس (بالاتر از ۵ درصد وزنی) بوده است. با افزایش مول منگنز تا ۱ = X شاهد کاهش شدت پیکهای ساختار کرومیت کبالت با منگنز هستیم. در این نمونه میزان کروم زیر ۵ درصد وزنی بوده و در محدوده حساسیت دستگاه پراش اشعه ایکس نمی باشد. اندازه شبکه کریستالی در این دسته از نمونه ها ابتدا کاهش و سپس افزایش داشت که این امر به تغییر فاز نسبت داده می شود. این اندازه در کمترین میزان خود در حدود ۲۸/۳ نانومتر و در بیشینه خود در محدوده ۳۴ نانومتر بود.

 $\blacktriangle MnCoCrO_{4}. JCPDS.No:(01-077-0471)$



شکل ۲ – الگوی پراش اشعه ایکس نمونههای سنتز شده کرومیت کبالت حاوی منگنز کلسینه شده در $^{\circ}$

۳۶ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



۳-۳- شناسایی مورفولوژی ذرات کرومیت کبالت

شکل(۳–الف) مورفولوژی نمونه کرومیت کبالت سنتز شده به وسیله سنتز احتراقی را قبل از انجام عملیات حرارتی نـشان میدهد. این شکل بیانگر تجمعی از ذرات زیر میکرون است که به یکدیگر متصل هستند و ساختاری متخلخل را تـشکیل

میدهند. این تخلخلها را میتوان به ماهیت سنتز احتراقی و خروج گازهای ناشی از احتاراق نظیار CO₂,H₂O و NO_x نسبت داد [۱۴]. میانگین اندازه ذرات در این نمونه در حدود ۲۰۰ نانومتر میباشد. در شکل ۳–ب نیز مشاهده میشود با انجام عملیات حرارتی، رشد ذرات صورت گرفته است. اندازه ذرات بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر تخمین زده میشود.



شکل ۳– الف) مورفولوژی نمونه کرومیت کبالت سنتز شده بدون منگنز بعد از احتراق، ب) مورفولوژی نمونهی کرومیت کبالت سنتز شده بدون منگنز بعد از کلسیناسیون در دمای ℃ ۱۰۰۰

> شکل (۴) مورفولوژی نمونههای سنتز شده با افزودن منگنز را نشان میدهد. تفاوت چندانی از نظر شکل ذرات بین نمونههای با و بدون منگنز دیده نمی شود. در نمونههای دارای منگنز به نظر میرسد اندازه ذرات کمتر از نمونههای بدون منگنز میباشد. این موضوع میتواند ناشی از کاهش

بخشی از پیش ماده نیترات کروم و افزایش نیترات منگنز باشد. با توجه به تفاوت در مقدار گرمایی که این دو پیش ماده ایجاد میکنند، تغییرات جزئی در اندازه ذرات دور از انتظار نخواهد بود [۱۵]. اندازه ذرات رنگدانه حاوی منگنز حدود ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر تخمین زده می شود.





شکل ۴– ب مورفولوژی نمونههای سنتز شده با دوپنت منگنز پس از کلسیناسیون در دمای ℃۱۰۰۰ در اتمسفر معمولی

مقدار منفی رنگ آبی را نشان میدهد. پارامتر L* روشنایی رنگ را بیان میکند که بین عدد ۱۰۰- تغییر میکند. عدد صفر تاریکی محض و عدد صد روشنایی مطلق را نشان میدهد. نتیجه آزمون رنگ سنجی نمونهها در جدول ۳ آورده شده است. نقطه سفید در

۳-۴- رنگ سنجی نمونههای مشکی کرومیت کبالت در آزمون CILAB سه پارامتر وجود دارد. پارامتر a* با مقدار مثبت، رنگ قرمز و با مقدار منفی رنگ سبز را نشان میدهد. پارامتر b* با مقدار مثبت رنگ زرد و با

👫 دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



منگنز را نشان میدهد. بر این اساس با توجه به خروج از منطقه مرکزی به رنگهای مشکی با خلوص و فام بیشتر میرسیم. با نگاهی دقیق تر به ترتیب بیشترین شدت و خلوص رنگ مشکی متعلق به نمونه ۲/۹ =X درصد مولی از منگنز (Mn_{0.9}CoCr_(1.1)O4) میباشد.

مرکز نمودار، با مقادیر x=۰/۳۳ و y=۰/۳۳ قرار دارد. هـر رنگی را میتوان توسط مقادیر x و y و با طول موج حاکم و خلوص آن در منحنی رسم نمود. در این منحنی خـروج از مرکز به منزله ورود به محدوده مشکی است. شکل (۵) نمودار CIE نمونههای کرومیت کبالت دوپ شده با



شکل ۵– نمودار CIE نمونههای کرومیت کبالت دوپ شده با منگنز

نمونه کمتر باشد به مشکی ایدهآل نزدیک تر است. نمونه ی مشکی ایدهآل C^* و L^* صفر دارند. نمونه هایی که دارای C^* و L^* کمتری هستند در اولویت انتخاب قرار می گیرند و به عنوان مشکی ترجیح داده شده میباشند. با توجه به نتایج مندرج در شکل C^* در اینجا هم نمونه $Mn_{0.9}\text{CoCr}_{(1.1)}$ اما بهترین روش برای درک بهتر تغییرات بین نمونههای سنتز شده استفاده از مفهوم خلوص یا اشباع رنگ (*C) و محدوده رنگی (h) است. نکته قالب توجه در این نمونهها تغییر کم محدوده رنگی است. در فضا رنگ h*C* مختصات رنگی نمونهها زیر منبع نوری D65 و مشاهده کننده C*۵ انجام می گیرد. طبق مبانی تئوری هر چقدر اندازه *C و *L یک



شکل ۶- نمودار L^* بر حسب C^* برای نمونههای سنتز شده

جدول ۳– اطلاعات بدست آمده از نمونههای سنتز شده به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر

	L*	a *	b*	c*	h
X=0.3	28.0913	-2.615	1.4931	3.0112	150.2744
X=0.5	28.3031	-1.5975	0.7658	1.7716	154.3892
X=0.7	24.3252	-1.2116	0.6495	1.3747	151.8052
X=0.9	22.4041	-0.9992	-0.0919	1.0034	185.2555
X=1	22.8834	-0.988	0.1783	1.0039	169.7722
X=1.5	21.4683	-1.1808	-0.8737	1.4689	216.5001

مشکی مربوط به نمونه
ی $Mn_{0.9}CoCr_{(1.1)}O_4$ بود. رنگدانه

سنتز شده مناسب برای جوهرهای سرامیکی است.

مراجع

- Ceramic Pigments for Digital Decoration Inks: an Overview. Process Engineering. cfi/Ber. DKG, Vol. 89, pp. 8-9, 2012
- [2] M. Mott a, J. R. G. Evans. Zirconia: alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing. Materials Science and Engineering A271, pp. 344–352, 1999.
- [3] Alexander M. The Xaar guide to single pass printing, Technical White

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش رنگدانههای مشکی کرومیت کبالت دوپ شده با منگنز به وسیله سنتز احتراقی سنتز شدند. نتایج بدست آمده از الگوی پراش اشه ایکس نمونههای سنتز شده نشان دهنده تشکیل ساختار اسپینل است. با افزایش مقدار منگنز رنگ پودر بدست آمده مشکی با خلوص رنگ مناسب میدند تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه نشان میدهد که اندازه ذرات بین ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر هستند. بر اساس اطلاعات بدست از رنگ سنجی، بهترین نمونه



[15] M Ghahari, AR Naeimi, Electrophoretic Deposition and an Investigation of Co-Dopants Effect on Luminescence Property of Mg₂SiO₄: Eu³⁺ Phosphors, Journal of Rare Earths, 2017, article in press. Paper, Xaar plc, UK, 2008.

- [4] Burzacchini B. and Zannini P, Digital ceramic decoration: development of nonimpact inkjet decoration systems, in Digital decoration of ceramic tiles, ACIMAC, Italia, pp. 6-12, 2009.
- [5] Taylor, J. R., Bull, A. C., "Ceramic Glaze Technology", Pergamon Press, pp. 39-47 & 138, 1986.
- [6] Sh. Salem, S. H. Jazayeri, F. Bondioli, Effect of pH on Characteristics of CoAl₂O₄ Nano Pigment Obtained by Combustion Synthesis. Journal of color Science and Technology.Vol 5, pp. 345-352, 2012.
- [7] S. Ahmadi, A. Aghaee, B. Eftekhari Yekta, Synthesis of Red Pigment by Solution Combustion Method. Journal of color Science and Technology, Vol. 2, pp. 77-85, 2008.
- [8] Baker R. and Chrusciel E. Single-pass digital production printing and deposition, SGIA Journal 1st quarter 2008, pp. 31-34, 2008.
- [9] Newyork, F. A., Kenneth Shaw, "Ceramic Colours and Pottery Decoration", Newyork, F. A., Praeger, p. 155, 1968.
- [10] Werner F. Votava, Gray and Black Stains in Whiteware Glazes, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol 40, No. 1, p. 17, 1961.
- [11] Kingery, W., "Introduction to Ceramics", 2nd Edition, John Wiley & Sons, pp. 64 & 991, 1976.
- [12] Richard A. Eppler, Cobalt-Free Black Pigment, Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 60, No. 5, p. 562, 1981.
- [13] K C Patil. M S Hegde. CHEMISTRY OF NANOCRYSTALLINE OXIDE MATERIALS Combustion Synthesis, Properties and Applications. 2008 by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- [14] K Mostafavi, M Ghahari, S Baghshahi, AM Arabi, Synthesis of Mg 2 SiO 4: Eu 3+ by combustion method and investigating its luminescence properties, Journal of Alloys and Compounds 555, pp 62-67.

دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶ 🕴



سنتز و مشخصهیابی پودر قالب بدون فلورین حاوی ترکیبات سرامیکی نظیر اکسیدهای تیتانیوم، بور، روی و سدیم

احمدرضا عارف پور*، احمد منشی، ابراهیم کرمیان، اکبر چمی

مركز تحقيقات مواد پيشرفته، دانشكده مهندسي مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامي، نجف آباد، ايران

* arefpour.a@gmail.com

چکیده:	اطلاعات مقاله:
در این تحقیق هدف سنتز و مشخصه یابی یک پودر قالب بدون فلورین با استفاده از ترکیبات سرامیکی نظیر	دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶
اکسیدهای تیتانیوم، بور، روی و سدیم میباشد. بدین منظور در این تحقیق، ۱۲ نمونه پودری بــا اســتفاده از	پذیرش: ۵ آذر ۱۳۹۶
تركیباتی نظیر اكسیدهای تیتانیوم، بور، سیلیسیم، سدیم، روی، لیتیم، كلسیم، منیزیم، منگنز، پتاسیم، فلورین	
و کلینکر سیمان پرتلند تهیه گردید. به منظـور مشخـصهیـابی نمونـههـای آزمایـشگاهی از آزمـایشهـای	·a÷la 1.15
ویسکومتر شیاری، الگوی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز حرارتی هم زمان در این	فيين وارق.
تحقیق استفاده گردید. نتایج مطالعات نشان داد که بـا تـشکیل فازهـایی نظیـر ژلنیـت، آکرمانیـت، نفلـین،	پودر قالب بدون فلورین، گرانـروی،
پروسکایت، A₂ZnSiO₄ و B₂SiO₅ تشکیل ذرات کریستالی در زمینه شیشه و مطابقـت دماهـای ذوب و	دمای ذوب، دمای تبلـور، ترکیبـات
تبلور نمونه بدون فلورین با پودر اصلی، یک پودر قالب بدون فلورین با استفاده از اکسیدهای تیتانیوم، بـور،	سرامیکی
روی و سدیم سنتز و مشخصه یابی گردید. این پودر در مقیاس آزمایشگاهی سـاخته شــد و دارای گرانـروی،	
تبلور، بسیار مشابهی با پودر اصلی بود. این نمونه از پودر قالب بدون فلورین میتواند جایگزین مناسبی برای	
پودر قالب اصلی باشد.	

۱– مقدمه

در صنعت ریخته گری مداوم فولاد به منظور تولید محصولات بهینه، پودرهای قالب کاربرد زیادی دارند. مهمترین وظیفه پودرهای قالب روانسازی بین دیوارههای قالب و پوسته منجمد شده فولادی میباشد که فلورین در این مورد نقش مهمی را ایفا مینماید. از طرفی نشر مواد فرار شامل ترکیبهای فلورایددار باعث آلودگی محیط زیست میشود [۱].

پودرهای قالب به طور عمده از اکسیدهای سرامیکی نظیر اکسید کلسیم، سیلیسیم، آلومینیوم و سدیم با مقدار کمی فلورین و کربن تشکیل شدهاند [۱]. این پودرها در فرآیند ریخته گری مداوم تختالهای فولادی به منظور حفاظت فلز مذاب از اکسیداسیون، جلوگیری از اتلاف حرارت، روانسازی مذاب از اکسیداسیون، جلوگیری از اتلاف حرارت، روانسازی و ... کاربرد دارند [۵–۲]. بسیاری از خواص فیزیکی این پودرها نظیر گرانروی، دمای تبلور و دمای ذوب وابسته به ترکیب شیمیایی آنها میباشد. در میان تمامی ترکیبهای سنتز و مشخصهیابی پودر قالب بدون فلورین حاوی ترکیبات سرامیکی ...



تشکیل دهنده پودرهای قالب، فلورین به دلایل تکنیکی خاصی نظیر تاثیر بر کاهش دمای ذوب، گرانروی و ایجاد ذرات کریستالی فاز کاسپیدین در فیلم سرباره مذاب جریان یافته در فضای میان پوسته فولادی منجمد شده و قالب مسی، مورد استفاده قرار می گیرد[۱۰–۶]. اما انتشار ترکیبهای سمی نظیر HF به دلیل حضور فلوئور و خوردگی تجهیزات و اسیدی شدن آبهای سرد کننده، یک معضل زیست محیطی بوده و این امر سبب شده است تا جایگزین ساختن فلوئور با ترکیبهای غیر مضر نظیر اکسید تیتانیوم یکی از موضوعهای مورد توجه در زمینه پودرهای قالب در سالهای اخیر باشد [۱۵–۱۱].

بر اساس تحقیقات انجام شده در سالهای اخیر توسط ون و همکارانش با افزودن ۶–۱ درصد وزنی اکسید تیتانیوم به ترکیب شیمیایی پودر قالب باعث کاهش گرانروی و در مقادیر بالاتر باعث افزایش گرانروی پودر قالب می گردد. همچنین اکسید لیتیم در مقادیر کمتر از ۲ درصد وزنی باعث کاهش گرانروی می گردد. افزودن مقادیر بین ۱۰–۲ درصد وزنی اکسید بور، باعث کاهش گرانروی پودرهای قالب می شود. تحقیقات در سالهای اخیر نشان داد که استفاده از مقادیر کمتر از ۲ درصد وزنی اکسید بور در ترکیب شیمیایی پودر قالب باعث ایجاد یک گرانروی اپتیمم و قابل قبول پودر قالب شده و استفاده از مقادیر بالاتر از ۱۰ درصد وزنی اکسید بور

در این پژوهش، هدف سنتز و مشخصهیابی یک نمونه آزمایشگاهی از پودر قالب بدون فلورین با استفاده از تلفیقی از ترکیبات اکسید تیتانیوم (TiO₂)، اکسید بور (B₂O₃)، اکسید روی (ZnO) و اکسید سدیم (Na₂O) بود. بدین

منظور در این تحقیق از آزمایش های ویسکومتر شیاری، الگوی پراش پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون حرارتی همزمان (STA) استفاده گردید و نتایج بهینه ارائه شد.

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- مواد اوليه

در این تحقیق از کلینکر سیمان پرتلند به دلیل میزان پایین تر بودن درصد گوگرد موجود در آن به عنوان ترکیب پایه در ساخت نمونههای آزمایشگاهی استفاده شد. سایر مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش ترکیباتی نظیر سیلیس (SiO2)، کربنات سدیم (Na₂CO₃)، فلورین سیلیس (SiO₂)، کربنات سدیم (TiO₂)، اکسید روی (CaF₂)، اکسید منیزیم (MgO)، اکسید منگنز (MnO) و کربنات کلسیم (CaCO₃) بودند.

۲-۲- روشهای انجام آزمایش

در این تحقیق از یک نوع پودر قالب سرعت بالا مورد استفاده در فرآیند ریخته گری مداوم فولاد ساخت کشور ایتالیا به عنوان مرجع استفاده گردید. (جدول ۱). از آنجایی که کربن در این پودر تأثیری بر روی گرانروی و تبلور پودر قالب ندارد، به منظور بررسی دقیق تر و بهینه تر گرانروی و تبلور نمونه های آزمایشگاهی، پودر قالب ذکر شده در دمای تبلور نمونه های آزمایشگاهی، پودر قالب ذکر شده در دمای آنالیز XRF آن مطابق با جدول ۲ می باشد. با توجه به

انالیر ۸۸۲ آن مطابق با جـدول ۲ میباسد. با توجه به نسبت اکسید کلسیم به اکسید سیلیسیم پودر قالب که برابر ۱۹۹۴ است (۹۴ = caO/SiO_2) و با توجه به مقادیر جداول ۱ و ۲، ۱۲ نمونه پودری بر اساس مواد اولیه ذکـر



اساس چند دقیقه آسیاب کاری (حدود ۳ دقیقه) مخلوط و آماده سازی شدند

شده ساخته شد. ترکیب شیمیایی ایـن نمونـههـا بـر اسـاس اساس چند دقیقه آر درصد وزنی در جـدول ۳ آورده شـده اسـت. مـواد اولیـه بـر آماده سازی شدند.

بعدوه بالعربية سينتيايي پودر اعتلى				
Chemical composition	Weight percentage			
LOI	15-18			
C _(total)	7-9			
C _(free)	4.5 - 6.5			
SiO ₂	28 - 29.5			
Fe ₂ O ₃	1 – 2.5			
Al ₂ O ₃	3 – 5			
CaO	26 - 28			
MgO	5 - 6			
$Na_2O + K_2O$	6 - 8			
MnO	4 - 6			
F -	3 - 4			
S	< 0.3			
H ₂ O (120°C)	< 0.8			

ل ۱ – ترکیب شیمیایی یودر اصلی	جدو
-------------------------------	-----

Chemical composition	Weight percentage
CaO	35.99
SiO ₂	31.06
Na ₂ O	8.78
MnO	5.95
Al ₂ O ₃	5.59
MgO	5.58
F	4.50
Fe ₂ O ₃	2.67
SO ₃	0.387
TiO ₂	0.275
K ₂ O	0.199
LOI*	0.63

جدول ۲ – آنالیز XRF پودر اصلی دکربوره شده





جدول ۳– ترکیب شیمیایی نمونههای آزمایشگاهی ساخته شده بر اساس درصد وزنی.

در شـکل ۱ تـصاویر میکروسـکوپ الکترونـی روبـشی (SEM) از پودر شاهد و پودرهـای تحقیقـاتی آورده شـده است که مورفولـوژی و میـانگین انـدازه ذرات پودرهـا ار نشان میدهد.

۲-۳- بررسی مقایسه گرانروی

این آزمون با استفاده از کوره دما بالا و ویسکومترهای شیاری به منظور مقایسه گرانروی نمونههای آزمایشگاهی با گرانروی پودر شاهد انجام شد؛ بدین ترتیب که نمونهها به صورت قرص شکل در ویسکومتر شیاری قرار داده شد و ویسکومتر درون کوره قرار داده شد.

دمای کوره ابتدا در دمای ۲۰۰° پیشگرم شد و نمونهها ۱ ساعت در این دما پیشگرم گردید. در نهایت دمای کوره تا دمای ۲۰۰°C افزایش داده شد. در این دما نمونهها بر روی ویسکومتر شیاری ذوب شدند و گرانروی آنها با همدیگر قابل مقایسه بود.

۲-۴- بررسی تبلور

در این تحقیق به منظور مشخصهیابی و بررسی تبلور نمونهها از الگوی پراش پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون حرارتی هم زمان (STA) استفاده گردید.

> ۳- نتایج و بحث ۳-۱- مقایسه گرانروی

(CaO) المات المات (CaO) المات المات (CaO) المات المات المات المات المات (CaO) المات المات المات المات المات الم

به منظور بررسی اثر اکسید کلسیم بر گرانروی پودر قالب با استفاده از کربنات کلسیم در این تحقیق نمونههای ۷₁0، V₁₂، V₁₁ هدف کاهش و حذف فلورین و افزایش و جایگزینی کربنات کلسیم به جای فلورین آماده گردید. نمونه V₁₀ شامل ۴ گرم فلورین و ۴ گرم کربنات کلسیم بود.



نمونه V₁₁ شامل ۲ گرم فلورین و ۵ گرم کربنات کلسیم بود. نمونه V₁₂ شامل ۶ گرم کربنات کلسیم بود و حذف فلورین در این نمونه انجام گردید. درصد وزنی این سه نمونه

در جدول ۳ آورده شده است و با مقادیر فوق تطابق دارد. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می شود، گرانروی هر سه نمونه در مقایسه با گرانروی پودر شاهد افزایش یافته است.



شكل ۱ – (الف) تصاوير ميكروسكوپ الكتروني از پودر شاهد، (ب) تصوير ميكروسكوپ الكتروني از پورهاي تحقيقاتي.

به عبارت دیگر افزودن کربنات کلسیم به نمونه ها باعث ویسکوز شدن آنها شده است. کربنات کلسیم در اثر حرارت به اکسید کلسیم و دی اکسید کربن تجزیه شده است و با خروج گاز دی اکسید کربن، اکسید کلسیم در سیستم باقی مانده است. شواهد نشان میدهد که با کاهش فلورین که یک ترکیب روانساز قدرتمند است و جایگزینی اکسید یک ترکیب روانساز قدرتمند است و جایگزینی اکسید کلسیم، سیالیت کم شده و دلیل آن دیرگداز بودن اکسید کلسیم است که نقطه ذوبی حدود ۲۰۰۰ دارد. این مسئله باعث دیرگداز شدن نمونه ها میشود. به عبارت دیگر بیش تر از آنکه اکسید کلسیم نقش پیوند شکنی در سیلیس را ایجاد نماید، خاصیت دیرگدازی خود را ارائه میده. از طرفی نماید، کلسیم و فلورین نیز در یکدیگر حل نمیشوند

ویوتکتیکی را در دمای ۵°۲۳۰ ایجاد مینمایند (شکل ۲). وجود فلورین در کنار اکسید کلسیم، نقطه ذوب اکسید کلسیم را به حوالی دمای ۵°۲۳۰ و نقطه یوتکتیک میرساند و مقادیر کمی از فلورین در کنار اکسید کلسیم نیز قادر است منطقه خمیری ایجاد نماید (شکل ۲). دلیل این موضوع که فلورین در اکسید کلسیم حل نمی گردد این است که اکسید کلسیم ساختاری نظیر نمک طعام دارد که اکسیژن در موقعیت STC نشسته و کلسیم در موقعیت اکسیژن در موقعیت نظیر STC نشسته و کلسیم در موقعیت کلسیم از موقعیت نظیر STC در فلورین به محل اکتاهدرال در ساختار اکسید کلسیم امکان پذیر نیست. در فلورین هر در ساختار اکسید کلسیم امکان پذیر نیست. در فلورین هر



انرژی آزاد صورت گرفته است. در حالیکه در اکسید کلـسیم عدد همسایگی ۶ برای کلسیم وجود دارد. اخـتلاف در عـدد

همسایگی مانع دیگری برای هر گونه جابه جایی کلسیم در دو ساختار میباشد.



شکل ۲- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونههای گروه V.

۲-۱-۳ بررسی اثر تلفیقی از اکسیدهای سدیم، لیتیم، تیتانیوم، بور، روی و پتاسیم

با توجه به شکل ۳ میتوان اینگونه استنباط نمود که نمونههای $S_5 e S_6 e_6 S$ دارای گرانروی قابل مقایسهای با پودر شاهد میباشند و نمونه S_4 با مقدار کمی افزایش سیالیت همراه است که قابل قیاس با پودر شاهد نیست. شکل ۳ بیانگر این موضوع میباشد. در نمونههای $S_5 e$ شکل ۳ بیانگر این موضوع میباشد. در نمونههای $S_5 e$ م $S_6 اکسیدهای روی و بور در کنار اکسید تیتانیوم نقش$ ترکیبات پیوندشکن را ایفا نموده و باعث ایجاد $روانسازی مناسب گردیده است. در نمونه <math>V_{13}$ درصد وزنی $S_7 C$

اکسید پتاسیم و ۱/۰۴ درصد وزنی فلوئور است، میتوان با توجه به شکل ۴ اینگونه توضیح داد که اکسید پتاسیم در کنار اکسید تیتانیوم و فلوئور یک مجموعهای از ترکیب پیوندشکن تشکیل داده است که گرانروی قابل مقایسه و مناسبی با گرانروی پودر شاهد ایجاد نموده است. اما در نمونههای پا۷ و ۱۵ استفاده از اکسیدهای روی و لیتیم در کنار اکسید تیتانیوم و فلوئور مجموعهای از یک ترکیب شیشهساز ایجاد نموده است که باعث ویسکوز شدن نمونههای پا۷ و ۱۶ گردیده

شکل ۴ مقایسه گرانروی نمونههای V₁₄ ، V₁₅ و V₁₅ با پودر شاهد را نشان میدهد.

۴۸ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶





شکل ۳- دیاگرام CaF₂ – CaO.



شکل ۴- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونههای گروه S.

سنتز و مشخصهیابی پودر قالب بدون فلورین حاوی ترکیبات سرامیکی ...



مقایسهای با گرانروی پودر شاهد حاصل نموده است. نمونههای ۱۱ و W₁₂ و W₁₂ به طور کامل ویسکوز شدهاند. میتوان این گونه استنباط نمود که استفاده از حدود ۴ درصد وزنی اکسید تیتانیوم در ترکیب شیمیایی پودر قالب به عنوان عامل جوانهزا در کنار اکسیدهای سرامیکی میتواند روانسازی مناسبی برای پودر قالب حاصل نماید. از طرف دیگر افزودن اکسیدهای سرامیکی نظیر اکسید روی با مقادیر بالای ۴–۳ درصد وزنی به عنوان یک ترکیب شیشه ساز عمل مینماید و باعث ویسکوز شدن پودر قالب می گردد. در نمونه ۱۵، ۵۰، ۲۱۱، ۲۱۵، فلورین از ترکیب نمونهها به طور کامل حذف شده است و از ترکیبی از اکسیدهای تیتانیوم، سدیم، بور و روی به عنوان جایگزین فلورین استفاده شده است. همانطور که در شکل ۵ و جدول ۳ مشاهده میشود، مقادیر اکسید بور و اکسید سدیم در این مشاهده میشود، مقادیر اکسید بور و اکسید سدیم در این نمونهها ثابت در نظر گرفته شده است. به علاوه مقدار اکسید تیتانیوم و اکسید روی به ترتیب در نمونههای ۱۵ ایل، ۲۱۵ کاهش و افزایش یافته است.

بدون فلورین است که گراندوی بسیار مناسبی و قابل



شکل ۵- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونههای گروه ۷.

۲-۲- بررسی آنالیز فازی

در این تحقیق از پودر قالب اصلی الگوی پراش پرتو ایکس تهیه گردید (شکل ۶). الگوی پراش پرتو ایکس این پودر فازهای ولاستونیت (CaSiO₃)، سیلیکا (SiO₂)،

فلورین (CaF₂)، کوراندوم (Al₂O₃)، سیلیکات منگنز (MnSiO₃)، کربنیات سیدیم (Na₂CO₃)، CaMg(SiO₃)₂ و CaAl₂O₄ را نیشان داد. پیس از دکربوره کردن این پودر و حرارت دادن آن تا دمای



است. به عـلاوه فـاز CaMg(SiO₃)₂ بـا ولاسـتونیت واکنش نموده و فاز آکرمانیت (Ca₂MgSi₂O₇) بـهدست آمـده است. در نهایـت فـاز سـیلیکات منگنـز در اثـر حرارتدهی و فعل و انفعالات واکـنشهـای زیـر بـه فـاز Mn₃O₄ تبدیل شده است.

$$\begin{split} 3\mathrm{MnSiO}_3 &\to 3\mathrm{MnO} + 3\mathrm{SiO}_2 \\ 2\mathrm{MnO} + 1/2 \ \mathrm{O}_2 \to \ \mathrm{Mn}_2\mathrm{O}_3 \\ \mathrm{MnO} + \mathrm{Mn}_2\mathrm{O}_3 \to \mathrm{Mn}_3\mathrm{O}_4 \\ \mathrm{lj} & \text{det} \ \mathrm{cull} \ \mathrm{cu$$

^Ο°C ۱۲۰۰٬ این پودر، پودر شاهد نام گذاری و از آن الگوی پراش پرتو ایکس تهیه گردید. شکل ۷ الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد را نشان می دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس این پودر، میتوان نتیجه گرفت که در اثر حرارت دادن پودر اصلی، واکنشهایی بین ترکیبات آن صورت گرفت و فازهای جدید در پودر شاهد حاصل گردیده است. در اثر حرارت، فازهای کوراندوم و ولاستونیت با هم واکنش نموده و فاز جدید ژلنیت ولاستونیت با هم واکنش نموده و فاز جدید ژلنیت (Ca₂Al₂SiO₇) حاصل گردید. فلورین نیز با ولاستونیت واکنش نموده و فاز جدید کاسپیدین (Ca₄F₂Si₂O₇) واکنش نموده و فاز جدید نهیم با کوراندم و سیلیکا واکنش کرده و فاز جدید نفلین (NaAISiO₄) ایجاد شده



شکل ۶- طرحواره ویسکومتر شیاری نمونههای گروه W.



در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S₅ (شکل ۸) که در آن نمونه، مقدار فلورین کاهش یافته است، فازهای ژلنیت، آکرمانیت، نفلین، کاسپیدین و Mn₃O₄ همانند فازهای الگوی پراش پرتوایکس پودر شاهد یافت شد که پیکهای این فازها تطابق قابل قبولی با پیکهای فازهای پودر شاهد داشت. از طرف دیگر با افزودن اکسیدهای تیتانیوم، لیتیم و روی به این نمونه، فازهای جدید در اثر واکنشهای زیر حاصل گردید:

TiO₂ + CaSiO₃ → CaTiO₃ (پروسكايت) + SiO₂

ZnO +Na₂CO₃+SiO₂→Na₂ZnSiO₄+CO₂↑

 $Li_2CO_3 + 3TiO_2 \rightarrow Li_2Ti_3O_7 + CO_2 \uparrow$

با تشکیل فازهایی نظیر پروسکایت، Na₂ZnSiO₄ و Li₂Ti₃O₇ و Li₂Ti₃O₇ می توان این گونه استنباط نمود که فاز پروسکایت در بررسی تبلور پودرهای قالب به عنوان عامل جوانهزا عمل نموده و باعث بهینه سازی تبلور این پودرها می گردد. از طرف دیگر با تشکیل

دو فاز Na₂ZnSiO₄ و Li₂Ti₃O₇ در کریستالیزاسیون این پودرها، این فازها زود ذوب محسوب می گردند و باعث ایجاد یک گرانروی و تبلور بهینه برای پودر قالب می شوند.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه V₁₃ در شکل ۹ فازهایی نظیر پودر شاهد و پروسکایت را نشان داد که با مقایسه این الگو با الگو پراش پرتو ایکس پودر شاهد میتوان نتیجه گرفت که این نمونه رفتار کریستالی مشابهی با پودر شاهد دارد.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه W₁₀ در شکل ۱۰ که نمونه بدون فلورین است، فازهای ژلنیت، نفلین، آکرمانیت، Mn₃O4، پروسکایت، Ma₂ZnSiO₄ و B₂SiO₅ را نشان داد که با ایجاد فازهای جدید در این نمونه و تطابق اکثریت پیکها در این الگو با الگوی پراش پرتو ایکس پودر شاهد میتوان نتیجه گرفت که تبلور این نمونه بسیار مشابه تبلور پودر شاهد است و میتواند جایگزین مناسبی برای پودر شاهد در مقیاس آزمایشگاهی باشد.







شکل ۸– الگوی پراش پر تو ایکس پودر شاهد.





۳–۳– بررسی ریز ساختار نمونهها در این تحقیق از پودر شاهد، نمونههای S₅، V₁₃ و W₁₀ و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنماییهای ۱۰۰۰، ۹۰۰۰ و ۱۶۰۰۰ تهیه گردید. همان گونه در شکلهای ۱۱ تا ۱۴ مشاهده می شود، از مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر شاهد با تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونههای S₅، V₁₃ و W₁₀، می توان

نتیجه گرفت که در همه تصاویر، ذرات کریستالی سفید رنگ در هر سه نمونه و پودر شاهد در زمینه شیشه تشکیل شده است که با تشکیل شدن ذرات کریستالی در زمینه شیشه، به گرانروی و تبلور پودرهای قالب کمک مینماید. شایان ذکر است که ذرات کریستالی سفید رنگ در زمینه شیشه هنگام ذوب نمونهها در دمای ۲۰۰۲ با نطفهسازی اکسیدهای سرامیکی نظیر اکسید تیتانیوم اتفاق افتاده است.







SEM MAG: 9.00 kx b^{sem hv: 15.00 kv}

Det: SE Detector WD: 22.5830 mm

VEGAN TESCAN SEM MAG: 1.00 kx SEM HV: 15.00 kV 5 µm

Det: SE Detector WD: 22.5830 mm

20 µm

а



شکل ۱۲– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر شاهد.



а



SEM MAG: 9.00 kx Det: SE Detector VEGAN TESCAN SEM MAG: 1.00 kx Det: SE Detector SEM HV: 15.00 kV WD: 22.3850 mm 5 µm SEM HV: 15.00 kV WD: 22.3510 mm 20 µm



.S $_{5}$ شكل ۱۳- تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي نمونه S $_{5}$.

دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶







شكل ۱۴ – تصاوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي نمونه V_{13}

در کاهش وزن را نشان داد که به نظر می رسد به علّت خروج گاز دی اکسید کربن (CO_2) و یا سوختن کربن باشد. زیرا کربن مستقل بوده و ترشوندگی نداشته و با خروج گاز از سیستم خارج می شود. به عبارت دیگر کربن با اکسیدها پیوند اشتراکی (C - C) ندارد.

۳-۴- بررسی دماهای ذوب و تبلور

در این تحقیق از پودر اصلی و نمونه W₁₀ که نمونه بدون فلورین است، آنالیز حرارتی همزمان (STA) تهیه گردید. شکل ۱۵ آنالیز حرارتی همزمان پودر اصلی را نشان میدهد. آنالیز TGA پودر اصلی از دمای ۲۰۰° تا ۲۰۰۰° تداوم



а





SEM MAG: 9.00 kx WD: 14.03 mm L_____ VEGAN TESCAN SEM MAG: 1.00 kx WD: 14.01 mm L_____ VEG SEM HV: 15.00 kV Det: SE Detector 5 μm SEM HV: 15.00 kV Det: SE Detector 20 μm b

شكل ۱۵ – تصاوير ميكروسكوپ الكترونى روبشى نمونه W₁₀.

آنالیز DTA پودر اصلی به هنگام گرم شدن، یک پیک گرمازا در حوالی دمای ۵۵۰°۵ را نشان داده است که به احتمال زیاد به علّت سوختن کربن است. در دمای ۲۰۰° نیز یک پیک گرماگیر مشاهده گردید که به نظر میرسد، مربوط به آزاد شدن گاز دی اکسید کربن و

مونو اکسید کربن باشد. در دمای ۲۵۰۵۲ نیز یک پیک گرماگیر دیگر مشاهده گردید که دمای ذوب پودر اصلی را نشان داده است. به عبارت دیگر در این دما کل پودر، ذوب گردیده است.

پس از رسیدن به دمای ۲۵۰°۲۵، در ادامه به هنگام سرد



شدن، در حوالی دمای ۲۵۰°۲۵ یک پیک گرماگیر را نشان داده که دمای تبلور پودر اصلی میباشد. این دما آغاز کریستالی شدن فازها بوده است.

> شکل ۱۶ آنالیز حرارتی همزمان نمونه W₁₀ را نشان میدهد. نتایج آنالیز حرارتی همزمان نمونه W₁₀ نسان داد که آنالیز TGA در حوالی دمای C°۲۰۰ به احتمال زیاد خروج گاز دی اکسید کربن را نشان داده است که البته این امر با کاهش وزن همراه است و در حوالی دمای C°۲۰۰ متوقف شده است. به دلیل آنکه با استفاده از کلینکر سیمان پرتلند تمامی عناصر لازم داده شده است که این موضوع در ریخته گری مداوم نکته مثبتی محسوب میشود و میزان خروج گاز دی اکسید کربن را به حداقل میرساند با توجه به رابطه زیر که رابطه مربوط به اتلاف حرارتی است، میزان کاهش وزن در این نمونه ۲/۶ میلی گرم و وزن کل نمونه ۸/۳ میلی گرم بوده است. درصد اتلاف حرارتی در این نمونه ۵/۷ بوده است که به مراتب از یودر شاهد کمتر میباشد.

آنالیز DTA این نمونه به هنگام گرم شدن برای سوختن کربن پیکی دیده نشد. اما به نظر می سد برای آزاد شدن گاز دی اکسید کربن در حوالی دمای ۲۰۵۲ یک پیک بسیار کوچک ظاهر گردیده است. در دمای ۲۰۵۲ یک پیک گرماگیر دیگر مشاهده گردید که دمای ذوب نمونه است که این پیک مشابه با پیک دمای ذوب پودر اصلی است. به هنگام سرد شدن نمونه در حوالی دمای ۲۵۰۰ یک پیک گرماگیر مشاهده گردید که دمای تبلور نمونه است. با توجه به مشابهت پیکهای دمای ذوب و برون و است. با توجه به مشابهت پیکهای دمای ذوب و نمونه و ساز پودر اصلی و نمونه اس می توان نتیجه گرفت که نمونه اس به لحاظ بررسی رفتار کریستالی می تواند جایگزین مناسبی برای پودر اصلی باشد.





شکل ۱۷- آنالیز حرارتی همزمان W₁₀.

مراجع

۴- نتیجهگیری

با استفاده از اکسیدهایی نظیر اکسیدهای تیتانیوم، سدیم، بور و روی، یک نمونه بدون فلورین از پودرهای قالب ریخته گری مداوم فولاد در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد که دارای گرانروی، تبلور، دماهای ذوب و تبلور بسیار مشابهی با پودر اصلی بود. این نمونه میتواند جایگزین مناسبی برای پودر قالب اصلی باشد. به علاوه با استفاده از اکسیدهای پتاسیم، تیتانیوم و لیتیم، یک نمونه از پودر قالب کم فلورین (V1) تهیه گردید که میتواند جایگزین مناسبی برای پودر قالب اصلی فلوریندار باشد. زیرا گرانروی و تبلور این دو نمونه کم فلورین قابل مقایسه با گرانروی و تبلور پودر اصلی بود.

[1] A. B. Fox, K. C. Mills, D. Lever, M. C. Bezerra, C. Valadares, I. Inamuno, J. J. Laraudogoitia and J. Gisby, "Development of fluoride-free mould fluxes for billet casting", ISIJ International, Vol. 45, No. 7, pp. 1051-1058, 2005. K. C. Mills, A. B. Fox, R. P. Thackray [2]

- [2] K. C. MIIIS, A. B. FOX, R. P. Thackray and Z. Li, "The performance and properties of mould fluxes", Proceeding of 7th International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- [3] K. C. Mills and A. B. Fox, "The Role of Mould Fluxes in Continuous Casting-So Simple yet So Complex", ISIJ International, Vol. 43, No. 10, pp. 1479-1486, 2003.



pp. 354-362, 2005.

- [13] A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak, "Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al₂O₃-CaO-FeO-MgO-SiO₂ System. Part 1. Description of the Model and Its Application to the MgO, MgO₂, Al₂O₃-MgO and CaO-MgO Subsystems", ISIJ International, Vol. 46, No. 3, pp.359-367, 2006.
- [14] A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak, "Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al₂O₃-CaO-FeO-MgO-SiO₂ System. Part 2. A Review of the Experimental Data and the Model Predictions for the Al₂O₃-CaO-MgO-CaO-MgO-SiO₂ and Al₂O₃-MgO-SiO₂ Systems", ISIJ International, Vol. 46, No. 3, pp. 368-374, 2006.
- [15] A. Kondratiev, P. C. Hayes and E. Jak, "Development of a Quasi-chemical Viscosity Model for Fully Liquid Slags in the Al₂O₃-CaO-FeO-MgO-SiO₂ System. Part 3. Summary of the Model Predicitons for the Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ System and Its Sub-systems", ISIJ International, Vol. 46, No. 3, pp. 375-384, 2006.
- [16] G. Wen, S. Sridhar, P. Tang, X. Qi and Y. Liu, "Development of Fluoride-free Mold Powders for Peritectic Steel Slab Casting", ISIJ International, Vol. 47, pp. 1117-1125, 2007.
- [17] X. Qi, G. H. Wen and P. Tang, "Investigation on heat transfer performance of fluoride-free and titanium-bearing mold fluxes", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, pp. 5444-5452, 2008.
- [18] A. Arefpour, A. monshi, A. Saidi, "Effects of Replacing Fluorine with Sodium and Titanium Oxides on Mold Powders Lubrication in Continuous Casting of Steel", J. Advanced Materials and Processing, Vol.3, No. 1, pp. 59-66, 2015.

- [4] P. Scheller, "Mass exchange at the metalslag interface in the continuous casting process", Proceeding of VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, pp.411-415, 2004.
- [5] K. C. Mills and A. B. Fox, "Review of Mold Flux Performance and Properties", Dept. of Materials, Imperial College, 2002.
- [6] A. Yamauchi, K. Sorimachi and T. Sakuraya, "Effect of solidus temperature and crystalline phase of mould flux on heat transfer in countinuous casting mould", Ironmaking and Steelmaking, Vol. 29, No. 3, pp. 203-207, 2002.
- [7] A. Nowak and R. A. Bialecki, "The influence of liquid steel level fluctuations on the formation of oscillation marks", Institute of Fluid Mechanics and Heat Transfer EUROTHERM 82, Gliwice-Cracow, 2005.
- [8] S. Y. Choi, D. H. Lee, D. W. Shin, J. W. Cho and J. M. Park, "Properties of F-free glass system as a mold flux: viscosity, thermal conductivity and crystallization behavior", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 345&346, pp. 157-160, 2004.
- [9] C. A. Pinherio, I. V. Samarasekera, J. K. Brimacombe, "Mold flux for continuous casting", Iron and Steelmaker, pp. 56-60, 2004.
- [10] M. Nakamoto, Y. Miyabayashi, L. Holappa and T. Tanaka, "A Model for Estimating Viscosities of Aluminosilicate Melts Containing Alkali Oxides", ISIJ International, Vol. 47, No. 10, pp. 1409-1415, 2007.
- [11] M. Nakamoto, J. Lee and T. Tanaka, "A Model for Estimation of Molten Silicate Slag", ISIJ International, Vol. 45, No. 5, pp. 651-656, 2005.
- [12] R. F. Brooks, A. T. Dinsdale and P. N. Quested, "The measurement of viscosity of alloys –a review of methods, data and models", Meas. Sci. Technol., Vol. 16,

دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶ 🔰



بررسی اثر افزودن نشاسته بر ریخته گری ژلی بدنههای متخلخل آلومینایی

محسن توحيدنژاد، حسين سرپولکی*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* hsarpoolaky@iust.ac.ir

چکیده:	اطلاعات مقاله:
هدف تحقیق حاضر، بررسی اثر مقدار نشاسته ی ذرت و دمای زینتر بر ریزساختار، خواص فیزیک ی و مکانیکی	دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶
بدنههای متخلخل آلومینایی تولید شده به روش ریخته گری ژلی میباشد. نمونههای حاوی ۲۰/۵۶ و ۵/۵۶٪ وزنی آلومینا (به ترتیب حاوی ۲/۵، ۵ و ۲/۵٪ نشاستهی ذرت) به مدت ۳ ساعت در بال میل آسیا شدند، سپس	پذیرش: ۱ مهر ۱۳۹۶
درون قالبهای پلیمری ریخته شده و ۲ ساعت در خشک کن با دمای ۵°۶۶ قرار داده شده تا ژلـهای شوند. نمونههای خشک شده به مدت ۱ ساعت در دماهای ۱۴۰۰°۲ و ۱۴۵۰ و ۱۹۰۰ زینت شدند. بس از زینت د	کلید واژه:
دماهای مختلف، نمونه ها چگالی کلی ³ ۲۰۰۲ می عن ۱/۶۸ – ۱/۶۱، تخلخل باز ۲۰۲۹–۶۲/۹۲ و استحکام فیشاری سرد ۲/۸۲–۸۹۸ مگاپاسکال را نشان دادند. بررسیهای فازی نشان میدهند که پیکهای به وجود آمـده در دمای ۱۵۰۰°C مربوط به فاز ۵-آلومینا میباشد. هم چنین از لحاظ ریزساختاری، تخلخلهای بـزرگ ناشـی از سوختن نشاسته در نمونهها مشاهده میشود که به وسیلهی گردنههای کوچکی به یکدیگر متصل شدهاند که	آلومینا، ریخته گری ژلی، نــشاستهی ذرت، مواد متخلخل
این موجب به هم پیوستگی تخلخلها و افزایش گذردهی آنها می شود.	

۱– مقدمه

سرامیکهای متخلخل، به دلیل ویژگیهای منحصر به فردی همچون چگالی پایین، سطح ویژهی بالا، گرمای ویژهی پایین، هدایت حرارتی پایین، مقاومت دمایی بالا، مقاومت به شوک حرارتی بالا، استحکام ویژهی بالا، جرم حرارتی^۱ پایین، گذردهی بالا و... توجه زیادی را به خود

^۱ thermal mass: توانایی ماده به جذب و ذخیرهی انرژی حرارتی، جرم حرارتی گفته میشود. برای تفییر دمای مواد با چگالی بالا همچون بتن، آجرها و کاشیها، به انرژی حرارتی بالایی نیاز میباشد. بنابراین، آنها جرم حرارتی بالایی دارند. مواد سبک وزن و با چگالی پایین هم چون چوب، جرم حرارتی پایینی دارند.

جلب کردهاند [۳–۱]. به دلیل این خواص منحصر به فرد، سرامیکهای متخلخل در ساخت فیلترها، ممبرانها، پایهی ممبرانها، پایهی کاتالیستها، مشعلهای سوخت، پوششهای سد حرارتی، آستری کورههای دیرگداز، عایقهای حرارتی دما بالا، مبدلهای حرارتی، مواد ساختمانی، بیوسرامیکها و غیره مورد استفاده قرار می گیرند [۲–۴]. روشهای مختلفی هم چون المثنای فوم پلیمری^۲

^۲ Polymeric foam replication^۲ روشی که در آن پس از غوطهور کردن اسفنج پلیمری (معمولا پلی اورتان) درون دوغاب، رول کردن دوغاب، خشک کردن اسفنج و سوختن آن و سپس زینتر نمونه، نمونهای با اندازه و شکل تخلخل مشابه با تخلخلهای اسفنج به دست آورده می شود.

(اسفنج پلیمری)، فوم، ریخته گری انجمادی، ریخته گری ژلی، استفاده از عوامل تخلخل ساز و غیره برای ساخت سرامیکهای متخلخل گسترش پیدا کردهاند. استفاده از عوامل تخلخل ساز، یکی از رایج ترین روش های مورد استفاده برای تولید سرامیکهای متخلخل با ریزساختار (از نظر تخلخل و اندازه تخلخل) کنترل شده میباشد [۷]. عوامل تخلخل ساز معمولا میتوانند به سه گروه (الف) مواد آلی سنتزی (مهرههای پلیمری، الیاف آلی و...)، (ب) مواد آلی طبیعی (نشاستهی سیب زمینی، سلولز، پنبه و...) و (پ) مواد فلزی و معدنی (نیکل، کربن، خاکستر بادی، ذرات شیشه و...) و مایعها (آب، ژل، امولسیون و...) طبقهبندی شوند [۸]. این عوامل تخلخل ساز در طول حرارتدهی تا دمای پخت نهایی سرامیکها، سوخته و تخلخلهایی را

در میان عوامل تخلخل ساز مختلف با منشا بیولوژیکی، نشاسته به طور خاص موقعیت برجستهای را به دست آورده است [۶]. بیشتر نشاسته ها شامل مخلوطی از دو نوع پلی ساکارید، نوع خطی، آمیلوز و نوع با تعداد زنجیره ی بالا، آمیلوپکتین، می باشد [۶]. بلورینگی آن ها منحصرا مرتبط با ترکیب آمیلوپکتین است، در حالی که مناطق آمورف عمدتا مطابق با آمیلوز است [۹]. نشاسته ها، ارزان، غیرسمی و دوستدار محیط زیست بوده و با سوختن بین دمای تقریبا دوستدار می دانه ای فاقد عیب را نشان می دهند [۶].

روش های مختلف فر آوری بر اساس ریخت ه گری مستقیم سوسپانسیون های سرامیکی درون قالب های غیرمتخلخل، با هدف آماده سازی سرامیک های متخلخل توسعه یافتهاند. در میان آن ها، روش متصل سازی تمیز و ارزان به نام ریخته گری

اتصالی نےشاستہ (SCC) یکے از مےشہورترین روش ہای فرآوری سرامیکهای متخلخل میباشد [۱۰]. این روش برای اولین بار در سال ۱۹۹۸ توسط لیکفلد و همکاران صورت یذیرفت [۱۱]. در این روش، نمونههای خام سرامیکی می توانند به وسيلهي دوغابها درون قالبهاي نفوذنايذير (معمولا قالبهای فلزی) شکل داده شوند [۶]. زمانی که دوغاب حاوی نشاسته در دمایی بین C۰۸۰–۵۵ (بسته به نوع و غلظت نشاسته) حرارت داده می شود پیوندهای بین مولکولی که گرانول ها را کنار یکدیگر نگه میدارد، تضعیف می گردد. در طول این فرآیند، گرانول ها متحمل تورم سریع و برگشت ناپذیر به وسیله ی جذب آب شده که منجر به افزایش اندازه ی گرانول تا چند برابر اندازهی اصلی آن می شود [۱۲]. این تورم گرانول های نشاسته که به وسیله ی حرارت القا شده و پس از آن ژلهای شدن صورت می بذیرد، موجب کاهش مقدار آب دوغاب شده و ذرات یودر سرامیکی (که معمولا بسیار کوچکتر از گرانول های نشاسته است) را در کنار یکدیگر در مکان های بین نشین گرانول های نشاسته فشرده مینماید؛ در نتیجه، ویسکوزیتهی دوغاب سرامیکی (در ابتدا ویسکوز) افزایش و تبدیل به رفتار ویسکوالاستیک صورت پذیرفته و تشکیل ژل الاستیک بین دمای ℃۸۵–۵۵ (بسته به نوع نشاسته و عوامل دیگر) اتفاق می افتد که باعث متصل سازی ذرات سرامیکی به شکل بدنهی مستحکم می شود. پس از شکل دهی نمونه ها، بدنهها خشک شده و سیس نشاسته سوخته تا فضاهای تخلخل را در زمینهی سرامیکی به وسیلهی حرارت دادن درون اتمـسفر اکسیدی ایجاد نمایند [۱۱]. پس از سوختن نشاسته و زینتر زمینهی سرامیکی، مادهای متخلخل مطابق با مقدار، شکل و

¹ Starch Consolidation Casting



اندازه ی اصلی ذرات نشاسته به دست آورده می شود [۶]. مزایای اصلی این روش، سادگی فرآیند، امکان شکل دهی شکل های پیچیده با استفاده از مواد قالب گیری مختلف و هزینه ی پایین تجهیزات/مواد مورد نیاز برای فرآوری می باشد [۱۲]. این روش به طور موفقیت آمیزی در ساخت بدنههای آلومینایی، زیر کونیایی، مولایتی، هیدروکسی آپاتیت و سایر بدنه ها مورد استفاده قرار گرفته شده است [۱۳].

هدف از این مقاله، بررسی اثر مقدار نشاسته و دمای زینتر بر ریخته گری ژلی بدنه های متخلخل آلومینایی به کمک نشاسته یذرت و بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی، فازی و ریزساختاری آن ها می باشد.

۲- فعالیتهای تجربی

۲–۱– مواد اوليه

مواد اولیه مورد استفاده در ساخت نمونه های متخلخل آلومینایی عبارت است از:

- ۱- آلومینا: پودر α-آلومینا با اندازهی بین ۱۰μm-۶ در ایـن
 آزمایش مورد استفاده قرار گرفته شده است کـه ترکیـب
 شیمیایی و چگالی آن در جدول ۱ ارایه شده است.
- ۲- تری پلی فسفات: نوع صنعتی آن به عنوان روانساز مورد
 استفاده قرار گرفت.
 - ۳– نشاستهی ذرت طبیعی: از نوع خوراکی استفاده شد. جدول ۱– ترکیب شیمیایی (بر حسب درصد وزنی) و

چگالی پودر آلومینا

ماده اوليه	خلوص شیمیایی (٪)	چگالی (g.cm ⁻³)
α-آلومينا	'/.٩٩/Δ Al ₂ O ₃	۳/۸۵

۲-۲- روشهای آزمایشگاهی

فرمولاسيون دوغابها به صورت جدول ۲ میباشد. برای آماده سازی دوغابها (بر اساس جدول ۲)، ابتدا محلول آب مقطر دیونیزه و تری پلی فسفات (که از قبل آماده شده است) و α-آلومینا به مدت ۲ ساعت در روی بال میل آسیا شده تا دوغاب روان و پایدار به دست آید. سپس، نشاسته به دوغابها افزوده شده و دوغابها به مدت ۱ ساعت دیگر در بال ميل آسيا شدند. دوغابهاي آماده شده هوازدايي شدند. پس از هوازدایی، دوغاب ها درون قالب ریخته شده و به مدت ۲ ساعت درون خشک کن با دمای ۲۰۵۲ قرار داده شده تا عمل ژلهای شدن صورت پذیرد. پس از ژلهای شدن، نمونه ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط و سپس ۴۸ ساعت در دمای ℃۱۱۰ خشک شدند. پس از خشک کردن، نمونه ها بر اساس برنامیه ی حرارتی مقابل (با سرعت حـرارتدهـی ۳۰C/min بـه مـدت ۱ سـاعت در دمـای °C و سپس به مدت ۱ ساعت در دماهای °C۰۰°C و ۱۴۵۰ و ۱۵۰۰) زینتر شدند. چگالی کلی نمونه ها به روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM-C20 اندازه گیری گردید. الگوی پراش اشعه ی ایکس (XRD) نمونه ها به وسیلهی دستگاه (JEOL) مورد بررسی قرار گرفت. ریزساختار نمونههای مانت شده به وسیلهی دستگاه SEM, Tescan Vega) SEM) مورد مشاهده قرار گرفت. استحکام فشاری سرد (CCS) نمونه ها نیز به وسیلهی دستگاه تـست استحکام فـشاری مـدل SCHENCK اندازه گیری شده است.



ترکيب	α-آلومينا (٪)	نشاستهی ذرت (٪)	آب مقطر ديونيزه (٪)	تری پلی فسفات (٪)	
А	۶۵/۵	۲/۵	۳۱/۵	• /۵	
В	۶۳	۵	۳۱/۵	• /۵	
С	۶۰/۵	V/Δ	۳١/۵	• /۵	

جدول ۲- ترکیب شیمیایی دوغابها (بر حسب درصد وزنی دوغاب)

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تخلخل باز و چگالی کلی

شکلهای ۱ و ۲، تاثیر مقدار نشاسته و دمای زینتر بر تخلخل باز و چگالی کلی نمونهها را نشان میدهند. با افزایش مقدار نشاسته در دمای زینتر ثابت، چگالی کلی نمونهها کاهش و درصد تخلخل باز نمونهها افزایش پیدا می کند؛ زیرا، با افزایش مقدار نشاسته، به دلیل این که اندازهی تخلخلهای ناشی از سوختن نشاسته (که بزرگ و محدبی شکل بوده و انحنای سطحی آنها پایین است و همچنین تمایل به انقباض این تخلخلها پایین میباشد)، افزایش پیدا کرده و در نتیجه، چگالی کلی نمونهها کاهش و

درصد تخلخل باز نمونه ها افزایش پیدا می کند [۱۵و۱۶]. هم چنین، با افزایش مقدار نشاسته، بار جامد (آلومینا) کاهش پیدا کرده و فشردگی میان ذره های آلومینا کاهش پیدا می کند، در نتیجه، فضای خالی میان این ذره ها افزایش یافته و چگالی کلی نمونه ها کاهش و درصد تخلخل باز آن ها افزایش پیدا می کند [۱۶۶]. با افزایش دمای زینتر در مقدار نشاسته ی ثابت، چگالی کلی نمونه ها افزایش و درصد تخلخل باز نمونه ها کاهش پیدا می کند؛ زیرا با افزایش دمای زینتر، رشد ذره های آلومینایی موجب کاهش تخلخلهای میان ذره های آلومینایی موجب کاهش تخلخلهای شده و در نتیجه، چگالی کلی نمونه ها افزایش و درصد شده و در نتیجه، چگالی کلی نمونه ها افزایش و درصد



شکل ۱ – چگالی کلی بر حسب مقدار نشاسته





شکل ۲ – درصد تخلخل باز بر حسب مقدار نشاسته

۲-۳- بررسی فازی (XRD)

شکل ۳، نمودار الگوی پراش اشعهی ایکس (XRD) نمونهی B را که در دمای C°۱۵۰۰ زینتر شده است، نشان میدهد. همان طور که در الگوی پراش اشعهی ایکس این نمونه مشاهده می گردد، پیکهای اصلی نشان دهندهی پیک فاز α-آلومینا است، اما، زمینهی آمورفی در زاویههای کمتر از ۲۵⁰ مشاهده می شود که این ممکن است به دلیل نوع دستگاه XRD، زاویهی تابش اشعهی ایکس به نمونهها، نحوهی آماده سازی پودرها، اندازهی ذرات و ...

۳-۳- بررسی ریزساختاری (SEM)

شکل ۴، تصاویر SEM سطوح مانت شده نمونه های زینتر شده در دمای ۲۵۰۰۵ را نشان می دهد. با توجه به شکل ۴، با افزایش مقدار نشاسته، درصد تخلخل نمونه ها افزایش پیدا می کند، زیرا با افزایش مقدار نشاسته، به دلیل افزایش تماس میان ذره های نشاسته و تورم گرانول های نشاسته، درصد تخلخل های ناشی از سوختن نشاسته افزایش پیدا

کرده و در نتیجه، درصد تخلخل نمونه افزایش پیدا می کند [18و16]. هم چنین، با افزایش مقدار نشاسته، مقدار آلومینا کاهش پیدا کرده و در نتیجه فشردگی میان ذرههای الومینایی موجود در زمینهی الومینایی کاهش پیدا میکند. به همین دلیل، درصد تخلخل نمونه ها با کاهش مقدار آلومینا افزایش پیدا می کند [۱،۶]. با افزایش مقدار نشاسته، به دلیل افزایش تماس بین ذرات نشاسته، اندازهی گردنهی ایجاد شده بین ذرههای نشاسته افزایش پیدا می کند [۱۶]. هم چنین، با افزایش مقدار نشاسته، به دلیل افزایش گردنهی ایجاد شده میان ذرهها، اندازهی تخلخل نمونهها نیز افزایش پیدا می کند [۱۶]. از تصاویر می توان مشاهده نمود که میان تخلخ لهای ناشی از سوختن نشاسته (اتصال تخلخلهای بزرگ به وسیلهی گردنههای کوچک میان آنها)، به هم پیوستگی سه بعدی (حتی در مقادیر کم نشاسته) وجود دارد که همین عامل موجب افزایش درصد تخلخل، اندازهی تخلخل و اندازهی گردنه ی ایجاد شده میان تخلخلها می شود [۱۷].



شکل ۳– الگوی پراش اشعهی ایکس نمونهی B زینتر شده در دمای ۱۵۰۰°C (▲ نشان دهندهی پیک فاز α–آلومینا است.)





الف شکل ۴– تصاویر SEM - نمونههای (الف) A، (ب) B، (پ) C زینتر شده در دمای C° ۱۵۰۰ (تصاویر نمونهها از سطح مانت شده و در دو بزرگنمایی ۲۰۰× و ۴۵۰۰× گرفته شده است).

🗚 دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶


۳-۴- استحکام فشاری سرد (CCS)

تاثیر مقدار نشاسته و دمای زینتر بر استحکام فشاری سرد نمونهها در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۵، با افزایش مقدار نشاسته در دمای زینتر ثابت، استحکام نمونهها کاهش پیدا می کند، زیرا، با افزایش مقدار نشاسته، تخلخلهای ناشی از سوختن نشاسته افزایش پیدا کرده و در نتیجه استحکام نمونهها کاهش می یابد. از آن جایی که با افزایش مقدار نشاسته، اندازهی تخلخلهای ناشی از سوختن نشاسته که بزرگ و محدبی شکل بوده و انحنای سطحی آنها پایین است، افزایش پیدا می کند؛ در نتیجه، درصد تخلخل باز نمونهها افزایش پیدا می کند؛ در نتیجه، درصد سرد نمونهها کاهش پیدا می کند [۱۹و۷]. همچنین، با افزایش مقدار نشاسته، مقدار بار جامد (آلومینا) کاهش و

فشردگی میان ذرمهای آلومینا کاهش یافته و تخلخلهای میان این ذرمها افزایش پیدا میکند؛ به همین دلیل، درصد تخلخل باز نمونهها افزایش و استحکام فشاری نمونهها کاهش پیدا میکند [۶].

با افزایش دمای زینتر در مقدار نشاسته یثابت، استحکام نمونهها افزایش مییابد، زیرا، با افزایش دمای زینتر، رشد ذرههای آلومینا که در تماس با هم دیگر هستند، موجب کاهش تخلخلهای میان ذرههای آلومینا شده و در نتیجه، استحکام فشاری نمونهها افزایش پیدا می کند [۶]. همچنین، در دمای ۲۰۵۰، استحکام نمونهها رشد بیش تری داشته است که این می تواند به دلیل افزایش زینتر پذیری نمونهها و رشد بیش تر ذرهها و کاهش تخلخلهای نمونهها در این دما باشد.



شکل ۵- استحکام فشاری نمونهها بر حسب مقدار نشاسته

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق، بدنههای متخلخل آلومینایی با استفاده از نشاستهی ذرت به عنوان چسب و عامل تخلخل ساز آماده

گردیدند. همچنین، تاثیر مقدار نشاسته و دمای زینتر بر خواص فیزیکی، مکانیکی، فازی و ریزساختاری نمونهها مورد بررسی قرار گرفت. نمونهها، درصد تخلخل بالا را در



- [4] O. Lyckfeldt, J. M. F. Ferreira, "Processing of Porous Ceramic by Sarch Consolidation", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, pp. 131-140, 1997.
- [5] E. Gregorova, W. Pabst, M. Chmelíckova, "Layered Alumina Ceramics Porosity Steps", Advances in Science and Technology, Vol. 63, pp. 364-369, 2010.
- [6] W. Pabst, E. Gregorova, I. Sedlarova, M. Cerny, "Preparation and Characterization of Porous Alumina Ceramics Through Starch Consolidation Casting Technique", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 38, pp. 2721-2731, 2011.
- [7] M. Xiao-jian, W. Shi-weia, S. Shun-zo, "Preparation of Porous Silica Ceramics with Low Dielectric Constant", Chinese Journal of Aeronautics, Vol. 19, pp. 5239-5243, 2006.
- [8] T. T. Dele-Afolabia, M. A. Azmah Hanima, M. Norkhairunnisab, S. Sobric, R. Calin, "Research trend in the development of macroporous ceramic components by pore forming additives from natural organic matters: A short review", Journal of Ceramics International, Vol. 43, pp. 1633-1649, 2017.
- [9] R. L. Menchavez, M. Fuji, T. Shirai, T. Kumazawa, "Electrically Conductive Porous Alumina/Graphite Composite Synthesized by Starch Consolidation with Reductive sintering", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, pp. 717-729, 2013.
- [10] M. H. Talou, M. A. Camerucci, "Processing of porous mullite ceramics using novel routs by starch consolidation casting", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 35, pp. 1021-1030, 2015.
- [11] M. L. Sandoval, M. A. Camerucci, A. G. Tomba Martinez, "High-Temperature Mechanical Behavior of Cordierite-based Porous Ceramics Prepared by Modified

مقادیر پایین نشاسته نشان دادند که این به دلیل به هـم پیوستگی تخلخلها در سه بعد میباشد. این روش، بر پایهی توانایی ژلهای شدن نشاسته در محیط آبی در دمای ۵۵۰۸–۵۵ درون خشک کن است. نمونههای زینتر شده در دماهای ۲۰۰۵، ۱۴۰۰ و ۱۹۰۰ نشان دادند که چگالی کلی، تخلخل باز، اندازهی تخلخل و استحکام فشاری آنها فازی نشان میدهد که در دمای زینتر میباشد. بررسیهای فازی نشان میدهد که در دمای ۲۰۰۵، پیکهای به وجود آمده مربوط به فاز ۵–آلومینا است. هم چنین از لحاظ ریزساختاری، تخلخلهای بزرگ ناشی از سوختن نشاسته که به وسیلهی گردنههای کوچکی به یکدیگر متصل شدهاند، مشاهده میشود که این موجب به هم پیوستگی تخلخلها و افزایش گذردهی آنها میشود.

مراجع

- [1] D. Jiang, Y. Zeng, M. Singh, J. Heinrich, "Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications, A Collection of Papers Presented at the 9th International Symposium on Ceramic Materials for Energy and Environmental Applications and the Fourth Laser Ceramics Symposium, Vol. 210, Shanghai, Chaina" John Wiley Sons, Inc., Publication, Hoboken, New Jersey, 2010.
- [2] M. H. Talou, MA. Camerucci, "Tow Alternative Routes for Starch Consolidation of Mullite Green Bodies", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 2881-2887, 2010.
- [3] K. Mohanta, A. Kumar, O. Parkash, D. Kumar, "Processing and Properties of Low Cost Macroporous Alumina Ceramics with Tailored Porosity and Pore Size Fabricated Using Rice Husk and Sucrose", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, pp. 2401-2412, 2014.

۷ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



Cassava Starch Thermogelation", Journal of Materials Science, Vol. 47, pp. 8013-8021, 2012.

- [12] E. Gregorova, W. Pabst, "Process Control and Optimized Preparation of Porous Alumina", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, pp. 2073-2081, 2011.
- [13] G. Xu, Zh. Chen, X. Zhang, H. Cui, Z. Zhang, X. Zhan, "Preparation of porous Al₂TiO₅-Mullite ceramic by starch consolidation casting and its corrosion resistance characterization", Journal of Ceramics International, Vol. 42, pp. 14107-14112, 2016.
- [14] C. Galassi, "Processing of Porous Ceramics: Piezoelectric Materials", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, pp. 2951-2958, 2006.
- [15] Z. Zivcova, E. Gregorova, W. Pabst, "Low- and High-Temperature Processes and Mechanism in the Preparation of Porous Ceramics via Starch Consolidation Casting", Starch/Stärke, Vol. 62, pp. 3-10, 2010.
- [16] E. Gregorova, Z. Zivcova, W. Pabst, "Starch as a Pore-forming and Bodyforming Agent in Ceramic Technology", Starch/Stärke, Vol. 61, No. 9, pp. 495-502, 2009.
- [17] E. Gregorova, Z. Zivcova, W. Pabst, "Porosity and Pore space Characteristics of Starch-processed Porous Ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 41, No, 18, pp. 6119-6122, 2006.



بررسی تاثیر میزان SiC و B₄C و دمای زینتر بدون فشار بر خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون ایزوترم نانو کامپوزیتهای ZrB₂-SiC-B₄C

علی رزمجو*، مهری مشهدی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* razmjoo_a@yahoo.com

اطلاعات مقاله:	چکيده:
دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶	ZrB ₂ از جمله سرامیکهای دما بالا با دمای ذوب بسیار بالای ۲۰۴۰ میباشد که خـواص منحـصر بـه
پذیرش: ۳ دی ۱۳۹۶	فردی دارد. از مشکلات عمده ZrB ₂ زینتر پذیری ضعیف آن است که در ایــن تحقیـق بــا افــزودن SiC در
	ابعاد میکرون و نانومتر، به عنوان فاز ثانویه و B ₄ C به عنوان افزودنـی سـعی در رفـع ایـن مـشکل گردیـد.
· 0 : 10 . 1.15	مطالعات منظمی بر روی زینتر بدون فشار نانوکامپوزیـت ZrB ₂ - SiC صـورت پـذیرفت. ابتـد <i>ا</i> بـه بررسـی
	تغییرات اندازه ذرات در نتیجه زمانهای مختلف آسیاب و بهینه سازی این زمـان پرداختـه شـد. سـپس اثـر
نانوکامپوزیت، زینتـر بـدون فـشار،	درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون و نانو به همراه افزودنی B ₄ C مورد بررسی قرار گرفت. نمونـه هـا در
ديبوريد زيركونيـوم، B ₄ C، خـواص	دماهای ۲۰۵۰°، ۲۱۰۰°، ۲۱۵۰° و ۲۲۰۰° به روش بدون فشار به مدت یک ساعت، زینتـر شـدند.
مکانیکی	نانوکامپوزیت ZrB2-SiC با ۱۰ درصـد وزنـی SiC نـانو و ۳ درصـد وزنـی B4C دارای سـختی میـانگین
	۱۴/۸۵±۰/۵GPa و تافنس ۳/۸ MPam ^{1/2} است. در مرحله نهایی نمونهها در دمای C°۱۵۰۰ در اتمـسفر
	هوا اکسید گردیدند و شکل ظاهری و تغییرات وزنی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن
	B4C نه تنها برای زینتر پذیری مفید است بلکه برای مقاومت به اکسیداسیون نیز سودمند است.

۱– مقدمه

سرامیکهای دما بالا^۱ یک گروه از مواد دیرگداز شامل بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزی میباشند. از این میان، بوریدهای نسوز مانند ZrB₂ دارای دمای ذوب بسیار بالایی (ZrB₂ با دمای ذوب C^o ۳۰۴۰) هستند. این مواد دارای خواصی از قبیل استحکام در حالت جامد، خاصیت خوب

¹ Ultra High Temperature Ceramics (UHTC)

ترموشیمیایی و ترمومکانیکی، سختی بالای GPa ۲۰، مقاومت خوردگی عالی در برابر آهن مذاب و سربارهها و مقاومت به شوک حرارتی خوب، میباشند [۱]. کاربردهای عمده این مواد در هوافضا خصوصا در تولید ساختارهای تیز که در سرعتهای بالا بسیار داغ می گردند مانند لبههای جلویی بالها و دماغه – کلاهکهایی میباشد که در نسلهای آینده حاملهای سوپرسونیک قابلیت تحمل



به صورت ویژه ZrB₂ دارای کمترین دانسیته تئوری در بین سرامیکهای دما بالاست که آنرا برای کاربردهای فضایی گزینهای مناسب مینماید. ولی به هر حال استفاده از این مواد به صورت تک فاز برای ساختارهایی با کاربرد دما بالا به دلیل مقاومت اکسایشی و سایشی کم، محدودیت دارد [عولا]. در تحقیقات انجام شده، جهت افزایش زینترپذیری از SiC به عنوان تقویت کننده و از B₄C به عنوان افزودنی استفاده شده است. روشهای متنوعی برای ساخت این مواد وجود دارد [۸، ۹ و ۱۰] که از بین آنها روش زینتر بدون فشار به دلیل ساخت نمونههایی با ابعاد نزدیک به نهایی و با فشار به دلیل ساخت نمونههایی با ابعاد نزدیک به نهایی و با

بر اساس تحقیقات انجام گرفته با به کارگیری B₄C در نانوکامپوزیتهای ZrB₂-SiC، ذرات B₄C به همراه نانو

ذرات SiC در زمینه ZrB₂ پراکنده شده و به کامپوزیت خواص مکانیکی بهتری نسبت به کامپوزیت ZrB₂–SiC میکرون و ZrB₂ یکپارچه می بخشند. خصوصا تافنس شکست و استحکام خمشی در دمای اتاق افزایش می یابد. انجام آزمونهای مقاومت به اکسیداسیون، نشان می دهد که در کامپوزیتهایی که B₄C به همراه SiC نانو به عنوان فاز ثانویه به کار رفته است، مقاومت به اکسیداسیون، به دلیل تشکیل محصولات اکسیدی یکپارچه محافظ در سطح، بالاست.

۲- فعالیتهای تجربی

مواد اولیه مصرفی شامل پودر ZrB₂ با انـدازه دانـه زیـر ۱۰ میکرون و خلوص در حدود ۹۹٪، پودر SiC با اندازه دانـه ۹ میکرون و خلوص در حدود ۹۹٪، پودر نانو SiC با اندازه دانه ۴۰ نانومتر و خلوص در حدود ۹۹٪، پودر B₄C با انـدازه دانه ۱۵ میکرون و خلوص در حدود ۹۹٪ تهیه شده از کشور روسیه (ناخالصیها عمدتا کربن هستند) و رزین فنولیک به میزان ۵/۰ درصد به عنوان چسب برای مواد خام که در اثر حرارت ۳۰ درصد وزنی آن به کربن تبدیل شده و نقش کمک زینتر را دارد و اتانول به عنوان محیط آسیاب بود. برای بهبود عملیات زینترپذیری پودر ZrB₂ به مدت دو ساعت آسیاب گردید (Z2). جهت خردایش پودرها از آسیاب سیارهای در محیط اتانول و از جنس کاربید تنگستن با گلولههایی از همین جنس و با سرعت چرخش ۱۵۰rpm استفاده شد. نسبت وزن گلولهها به پودر ۱۹ در نظر گرفته شد. تصویر SEM از اندازه دانه ZrB₂ پس از دو ساعت آسیاب در شکل ۱ آمده است.





شکل ۱ – تصویر SEM از اندازه دانه ZrB₂ پس از دو

ساعت آسیاب

در ابتدای تحقیق نمونههایی از یودر ZrB₂ که قبلا به مدت دو ساعت آسیاب شده بود (\mathbb{Z}_2) ، به همراه درصدهای مختلف SiC (شامل ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) شامل نانو و میکرون تهیه گردید [۶] که در نهایت نتایج نشان از دانسیته نسبی بهتر ۱۵٪ SiC میکرون و ۱۰٪ SiC نانو داشت. و در انتها از مقادیر مختلفی از B_4C به عنوان افزودنی به شرح جـدول ۱ استفاده گردید [۱۱ و ۱۲]. در مورد نمونههای نانو برای جلوگیری از آگلومره شدن ذرات، ابتدا پودر نانو SiC مورد نیاز در الکل به مدت دو ساعت در حمام آلتراسونیک پراکنده گردیده و سپس وارد محیط آسیاب شد.

مواد بعد از عبور از الک با مش ۷۰ گرانوله گردید. در مرحله بعدی مواد گرانوله در داخل قالب پرس تک محوره قرار گرفت. نمونهها به شکل استوانههایی با قطر ۱۰mm و ارتفاع ۵mm تشکیل شدند. فشار اعمالی بر نمونه ۸۰ MPa بود. سپس نمونهها تحت فشار MPa وارد محیط CIP گردید.

درجه سلسيوس		
کد نمونه	تركيب	
ZSB1	ZrB2-15%SiC-1%B4C	
ZSB3	ZrB2-15%SiC-3%B4C	
ZSB5	ZrB2-15%SiC-5%B4C	
ZSB7	ZrB2-15%SiC-7%B4C	
ZSB9	ZrB2-15%SiC-9%B4C	
ZSNB1	ZrB2-10%SiCnano-1%B4C	
ZSNB3	ZrB2-10%SiCnano-3%B4C	
ZSNB5	ZrB2-10%SiCnano-5%B4C	
ZSNB7	ZrB2-10%SiCnano-7%B4C	
ZSNB9	ZrB2-10%SiCnano-9%B4C	

پیرولز در دو مرحله مجزا انجام گرفت که اولی برای یافتن دمای مناسب خروج بایندر و دومی جزء مراحل عملیات زینتر بود. در پیرولیز مرحله اول، برای اطمینان از صحت پیرولیز و خروج بایندر، مواد برای آنالیز TGA ارسال گردید که نتایج نشان از خروج مواد بایندرتا دمای ℃ ۹۰۰ دارد [۱۱ و ۱۲]. فرایند پیرولیز در دمای ۲۰۹۵ و با سرعت گرمایش ۱°C/min در اتمسفر آرگون به مدت زمان ۶ ساعت انجام گردیـد. فراینـد زینتـر بـدون فـشار بـا سـرعت گرمـایش ۲۲۰۰°C در دمای ℃۲۲۰۰ به مدت زمان یک ساعت، تحت خلاء و آرگون انجام می شود. به منظور اطمینان از حذف مواد فرار، یک توقف به مدت یک ساعت در دمای ۹۰۰°C اعمال می شود. سرعت گرمایش کوره از دمای محیط تا دمای ۹۰۰ درجه برابر ۶°C/min می باشد [۱۳ و ١٤]. به منظور انجام واكنش هاى حذف ناخالصي هاى اکسیدی حاضر در سطح مواد اولیه (مانند ZrO₂)، که مانع از تراکمپذیری می گردند، کوره از دمای ۹۰۰ تا C°۱۶۵۰ با سرعت ۷°C/min گرم شده و به مدت ۳ ساعت در این دمـا

بررسی تاثیر میزان SíC و B₄C و دمای زینتر بدون فشار بر خواص مکانیکی و ...



نگه داشته می شود. به دلیل تشکیل محصولات گازی ناشی از حذف مواد فرار از قبیل 320، CO و غیره، تا دمای ۱۶۵۰ کوره تحت خلا خواهد بود. از دمای ۱۶۵۰ تا دمای نهایی زینتر کوره تحت اتمسفر آرگون گرم می شود [۱۵، ۱۶ نهایی زینتر کوره تحت اتمسفر آرگون گرم می شود ۱۷۰ - ۲۱۵۰ و ۲۵۰۰۵ و ۲۲۰۰۰ به مدت یک ساعت، صورت پذیرفت.

در پایان مراحل پیرولیز و زینتر، ابعاد نمونهها اندازه گیری شد و تغییرات حجم ثبت گردید.

اندازه گیری دانسیته نمونه ها با استفاده از روش ارشمیدس بر اساس استاندارد ASTM C373 انجام گرفت.

سختی نمونهها با روش ویکرز براساس استاندارد ASTM محاسبه شد [۱۸].

میزان تافنس، با استفاده از استاندارد ASTM C1421-16 تعیین گردید [۱۹].

در زمینه اکسیداسیون تحقیقات فراوانی صورت گرفته است.

این خاصیت با اعمال تغییرات در دمای اکسیداسیون یا بررسی اثر نوع افزودنی مورد تحقیق قرار گرفته است [۲۰ و ۲۱]. نمونههای زینتر شده در دو دمای ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ در کوره اکسیداسیون با نرخ حرارتی ۲۰۰۰ به مدت نیم ساعت به دمای ۲۵۰۰۰ رسیدند و سپس به مدت نیم ساعت در این دما نگهداری گردیدند. در تمامی مراحل ساعت در این دما نگهداری گردیدند. در تمامی مراحل نمونهها در جریان هوا قرار داشتند. پس از انجام فرایند نمونهها از نظر ظاهری و تغییرات وزنی مورد بررسی قرار گرفتند.

نتایج حاصل از اندازه گیری داندسیته، سختی و اندازه دانه نمونههای دارای درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون و نانو که در دمای ۲۰۰۰° زینتر گردیدند، در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲– دانسیته، سختی و اندازه دانه نمونههای دارای درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون و نانو که در دمای C°۲۲۰۰ زینتر گردیدند.

کد نمونه	اندازه دانه زمينه micron	اندازه دانه تقويت كننده micron	سختی GPa	دانسیته نسبی
Z2	$1 \cdot /\Delta$	-	13/4±•/8	91/84
ZS5	10/4	٨/٣٧	۱۳/۶±•/۲	٩٢/٩۵
ZS10	15/15	٨/١۵	۱۳/۸±۰/۴	94/91
ZS15	$1 \cdot /\Delta$	٨	14十・14	98/24
ZS20	۱۰/٨	17/47	۱۳/۹±•/۵	۹۵/۰۳
ZSn5	1 Y/&Y	۶/۶۵	13/9±•/7	94/19
ZSn10	۱.	۵/۲۷	۱۵±۰/۴	٩٨/١٢
ZSn15	۱۵/۳۸	٨/٢٨	14/7±•/٣	٩٧/١۵
ZSn20	۱۵/۳۸	٩	۱۳/۶±۰/۴	94/80

۲۶ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



نتایج جدول ۲ حاکی از آن است که در نمونههای نانو بیشترین دانسیته نسبی و کمترین میزان تخلخل در ۱۰ درصد وزنی افزودنی SiC، و در نمونههای میکرون ۱۵ درصد وزنی میباشد. این نتایج با برخی از تحقیقات صورت گرفته تطابق دارد [۳]. در مورد نمونههای نانو به نظر میرسد توزیع ذرات در نمونهها تا ۱۰ درصد وزنی مناسب است اما با افزایش میزان پودر نانو، پدیده آگلومراسیون ذرات مشاهده می شود که سبب کاهش دانسیته نسبی و افزایش تخلخل می گردد. همچنین در مورد ذرات میکرون با افزایش بیش از ۱۵ درصدی ذرات، مورد ذرات میکرون با افزایش بیش از ۱۵ درصدی ذرات، مورد ذرات میکرون با افزایش بیش از ۱۵ درصدی ذرات، مشاهده می شود.

بر اساس نتایج جدول۲، در ۲۰ درصد وزنی از پودر SiC دانسیته نسبی نمونههای نانو از نمونههای میکرون کاهش بیشتری را نشان میدهند که احتمالا به دلیل تشدید پدیده آگلومراسیون در این مقدار از افزودنی و در نتیجه سبب کاهش دانسیته نسبی در درصدهای وزنی بالاتری از SiC میباشد.

شکل ۲ تصویر SEM از نمونه ZrB₂-10wt% nanoSiC شکل ۲ تصویر می اشد که در دمای ۲۲۰۰° زینتر گردیده است.

همان گونه که در شکل ۲ ملاحظه می گردد چهار فاز قابل تشخیص است که با نامهای M، S، A و W نامگذاری گردیده است. آنالیز EDS از این فازها نشان میدهد که M فاز زمینه شامل دانههای 2rB₂ است. بخشهای خاکستری رنگ F حاوی ترکیبات بین فازی C(Zr,W) است که از ترکیب فازهای 2rB₂ و WC میباشد. فاز سیاه رنگ S شامل دانههای SiC میباشد. و در نهایت بخشهای سفید

رنگ W حاوی ذرات WC می باشد که از محیط آسیاب وارد گردیده است.

قسمتی که با P نشان داده شده تخلخل میباشد. همان گونه که انتظار میرود فازهای سنگین تر به دلیل بازتابش بهتر الکترونها، دارای رنگهای روشن تری هستند. بررسی تغییرات سختی در دماهای مختلف نیز در شکل ۳ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده با افزایش دمای زینتر سختی افزایش یافته است.



ZrB₂-10wt% nanoSiC شکل ۲– تصویر SEM از نمونه را ۲۰۰۶ زینتر شده در دمای ۲۲۰۰^oC

سختی نمونههای نانو نیز بیشتر از نمونههای میکرون میباشد. افزایش سختی رابطه مستقیمی با افزایش دانسیته نسبی دارد. از طرفی با کوچکتر شدن ابعاد ذرات SiC از میکرون به نانو، احتمالا توزیع ذرات نانو در زمینه سبب افزایش سختی می گردد. بررسی تاثیر میزان SíC و B₄C و دمای زینتر بدون فشار بر خواص مکانیکی و ...



شکل ۳– تغییرات سختی در دماهای مختلف

روند تغییرات دانسیته نسبی با تغییرات دما نیز در شکل ۵ قابل مشاهده است. همانگونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، با افزایش دما تراکم پذیری بهبود یافته است. به نظر میرسد با افزایش دما، به دلیل رشد دانهها و بهبود تراکمپذیری، سختی و دانسیته نسبی افزایش یافته است. این موضوع در تصاویر SEM قابل مشاهده است. نتایج حاصل از اندازه گیری دانسیته، سختی، تافنس و اندازه دانه نمونههای اندازه گیری دانسیته، سختی، تافنس و اندازه دانه نمونههای دارای درصدهای مختلف وزنی B₄C به همراه ۱۵ درصد وزنی SiC میکرون و ۱۰ درصد وزنی SiC نانو که در دمای



شکل ۴– تغییرات دانسیته نسبی با تغییرات دما

بر اساس اطلاعات جدول ۳ در سه درصد وزنی از افزودنی B_4C در هر دو نمونه میکرون و نانو بالاترین دانسیته نسبی، B_4C در هر دو نمونه میکرون و نانو بالاترین دانسیته نسبی، سختی و تافنس حاصل گردیده است. جهت توجیه این Fahrenholtz و میتوان به تحقیقی که توسط ZrB با افزودنی دو همکارانش، بر روی زینتر بدون فشار ZrB_2 با افزودنی دو درصد وزنی کربن انجام گرفت، اشاره نمود [۱۱]. این تحقیق نشان داد که B_4C و کربن با دفاره نمود [۱۱]. این تحقیق نشان داد که B_4C و کربن با رتفاء دف ناخالصیهای سطحی ZrO_2 و ZrO_2 سبب ارتفاء رزین ریز ریز ریز رو دانهها نیز جلوگیری در می نمایند.

واکنشهایی که در این رابطه انجام می گیرند به صورت ذیل میباشند.

- $7ZrO_2+5B_4C \rightarrow 7ZrB_2+5CO(g)+3B_2O_3(l) \quad (1)$
- $2ZrO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2ZrB_2 + 4CO(g) \tag{2}$
- $ZrO_2+B_2O_3(l)+5C \rightarrow ZrB_2+5CO(g)$ (3)

با توجه به وجود خلا در دمای زیر ℃ ۱۶۰۰ گاز CO از محیط خارج می گردد. محاسبات ترمودینامیکی نشان میدهد که واکنشهای ۱ تا ۳ به ترتیب در دماهای ۲۵۹۵، ℃ ۲۰۰۰ و ℃ ۱۰۴۴۰ با فرض فشار جزئی ۲۵۹۵ برای گاز CO صورت می پذیرد. از نظر ترمودینامیکی واکنش ۱ بیشترین نیروی محرکه را دارا می باشد و واکنش ۱ بیشترین نیروی محرکه را دارا می باشد و مدهترین واکنش پاسخگو در قبال زینتر 2rB₂ به همراه B₄C می باشد. این واکنش منجر به ایجاد 2sO مایع می گردد که باعث رشد دانه ها شده و در صورت عدم حذف ۱۲۰۰۰ می بادی از تراکم پذیری می گردد. بالای ℃ ۱۲۰۰۰ مدی تر زیادی دارد ولی حتی تا دمای ℃

🗚 دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶





واکنشهای ۲ و ۳ نشان میدهد که ZrO₂ و B₂O₃ مایع میتوانند با حضور B₄C و کربن، حذف گردند.

نیز بدون حضور افزودنی واکنش دهنده، حدود ۱۰ درصـد از B₂O₃ ممکن است در بـین دانـههـای ZrB₂ بمانـد. آنـالیز

.: :	دانسیته اندازه دانه B ₄ C اندازه دانه SiC بخت CPa		تافنس	درصد تغيير وزن		
دد نمونه	ميكرون	ميكرون	درصد	شحنی Gra	MPam ^{1/2}	اكسيداسيون
ZSB0	۴/۷	-	۹۱/۵	۱ • /۲± • /۲	١/۶٨	١/۵٣
ZSB1	۶/۲	۵	94/54	17/08+1/4	7/74	٠/٨٣
ZSB3	٧/۶٧	۶/۲	۹۵/۴	۱۴/۵۹±۰/۳	٣/١۶	•/۵
ZSB5	14/2	17/1	94/11	۱۳/۸۵±۰/۵	1/97	۰/۲۵
ZSB7	۱۷/۶	1 1/1	۹۳/۲۳	۱۲/YA±•/۲	١/٧٧	-•/1۴
ZSB9	۲١/۶	۱۸/۵	97/18	۱۲/۲۵±۰/۴	١/۶٨	-•/ \ ۵
ZSNB0	۴/۱	-	λλ/۵γ	۱ • /۴۶± • /۲	١/٧۴	١/٨۵
ZSNB1	۵/۱	۴/۹	۹۵/۳۳	17/97±•/1	۲/۷۹	• /YY
ZSNB3	•/۵	١	۹۷/۰۶	۱۴/۸۵±۰/۵	٣/٨	•/۴۲
ZSNB5	١٢	11	٩۶/٠٣	ヽ ۴/٣⋏±・/٣	۲/۹۸	• /٣٢
ZSNB7	۱۵	18	94/90	۱۳/۷۴±۰/۴	۲/۴۲	-•/YY
ZSNB9	١٧	۱٧/۵	٩۴/۰۸	۱۲/۹۳±•/۲	۲/۲۳	-•/۲٩

جدول ۳- خواص مکانیکی نمونههای زینتر شده میکرون و نانو در دمای ^C

۲۱۰۰۰ ۲ که در دمای ۲۰۰۰ میباشد که در دمای ۲۰۰۰ ۲ زینتر گردیده است. همانگونه که در شکل ۵ ملاحظه می گردد چهار فاز قابل تشخیص است که با نامهای M، S، A و W چهار فاز قابل تشخیص است که با نامهای M، S، A و W نامگذاری گردیده است. آنالیز EDS از این فازها نشان میدهد که M فاز زمینه شامل دانههای 2rB میباشد. فاز بخشهای سیاه رنگ A شامل دانههای B₄C میباشد. فاز تیره رنگ S شامل دانههای SiC میباشد. و در نهایت بخشهای سفید رنگ W حاوی ذرات W میباشد که از محیط آسیاب وارد گردیده است. قسمتی که با P نشان داده شده تخلخل میباشد. مقایسه دو تصویر SEM (شکل ۲ و شکل ۵) نشان میدهد که اندازه دانهها در شکل ۵ به میزان

نتایج نشان دهنده بالاترین میزان دانسیته نسبی در سه درصد وزنی از افزودنی B₄C میباشد. عوامل واکنشی به واسطه واکنش با ناخالصیهای اکسیدی حاضر در سطح مواد اولیه (مانند 2rO₂ و B₂O₃)، که مانع از تراکم پذیری می گردند، باعث ارتقاء تراکم پذیری می گردند. مهمترین عوامل واکنشی که اخیرا مورد استفاده قرار گرفتهاند شامل B₄C و یا WC که اخیرا مورد استفاده قرار گرفتهاند شامل B₄C و یا WC میباشد [۱۱و۲۲]. وجود این عوامل سبب تراکم پذیری بهتر نمونهها گردیده است. از طرفی افزودن بیش از حد B₄C سبب پدیده درشت شدن دانه و رشد دانه گردیده و در نتیجه زینتر پذیری را مشکل می سازد [۱۱].

شــکل ۵ تــصوير SEM از نمونــه % ZrB₂-10 wt

بررسی تاثیر میزان SíC و B₄C و دمای زینتر بدون فشار بر خواص مکانیکی و ...





ZrB2-10 wt % nanoSiC- شکل ۵– تصویر SEM از نمونه 3 wt % B4C

پس از انجام اکسیداسیون در دمای $^{\circ}$ ۱۵۰۰ و به مدت نیم ساعت، نمونهها از لحاظ ظاهری تغییرات چندانی نشان ندادند که احتمالا با افزایش زمان اکسیداسیون، به دلیل نرخ بالای تبخیر B_2O_3 نتایج آزمایش تغییر خواهد نمود. بر اساس نتایج بدست آمده، کمترین تغییرات وزن در محدوده ۱ تا ۵ درصد بدست آمده، کمترین تغییرات وزن در محدوده ۱ تا ۵ درصد پرکونیا باعث افزایش وزن و در درصدهای بالای B_4C خروج B_2O_3 سبب کاهش وزن و در درصدهای بالای B_4C خروج B_2O_3 سبب کاهش وزن زیادی از آن اکسید می گردد و به صورت سبلای B_4C از محیط خارج می گردد که سبب ایجاد حفرات در سطح کامپوزیت می گردد. موضوع کاهش وزن در برخی از منابع به وضوح مورد اشاره قرار گرفته است [۲۲].

همانگونه که در برخی از منابع اشاره گردیده است به نظر می رسد در نمونه نانو، حضور یک لایه اکسید نازک بر روی سطح مى تواند عيوب سطحى را بدون أنكه سبب ايجاد ترکها یا عیوب جدید بر سطح اکسیدی گردد، ترمیم نماید. و در نتيجه با قرار گرفتن در محيط اکسيدي، وجود اين لايه نقش به سزایی در افزایش استحکام ایفا مینماید. در مقابل در مورد نمونه حاوی SiC در ابعاد میکرون، به دلیل تشکیل یک لایه شیشهای ضخیم و وجود عیوب بین لایه اکسیدی و خود کامپوزیت (بالک)، با قرار گرفتن این کامپوزیت در محیطهای اکسیدی کاهش استحکام را خواهیم داشت [۶]. در شکل ۶ تصویر SEM از مسیر حرکت تـرک در یکـی از گوشههای فرو رونده سختی سنج ویکرز آورده شده است. این تصویر مربوط بـه نمونـه SiC-3 wt % SiC-3 wt این تصویر مربوط بـه نمونـه B4C % زینتر شده در دمای ۲۱۰۰° میباشد. با توجه به تصویر، عبور ترک از دانههای فاز ثانویه سبب انحراف تـرک و افزایش تافنس می گردد.



شکل ۶- تصویر SEM از مسیر حرکت ترک در نمونه ZrB₂-15 wt % SiC-3 wt % B₄C

♦♦ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



مقاومت به اکسیداسیون نمونههای زینتر شده در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۵۰۵۲ به ترتیب در تصاویر ۷ و ۸ قابل مشاهده است.



شکل ۷– مقایسه تغییرات وزن نمونههای نانو و میکرون زینتر شده در دمای ۲۱۰۰°۲ در دمای اکسیدی ۲۵۰۰°



شکل ۸– مقایسه تغییرات وزن نمونههای نانو و میکرون زینتر شده در دمای ℃۲۱۵۰ در دمای اکسیدی ℃۱۵۰۰

کمترین تغییرات وزن در محدوده ۱ تا ۵ درصد وزنی کاربید بور رخ داده است. در موارد بدون افزودنی اکسید شدن زیرکونیا باعث افزایش وزن و در درصدهای بالای B₄C خروج B₂O₃ سبب کاهش وزن شده است.

۴- نتیجهگیری

- بررسی اثر افزودن درصدهای مختلف وزنی SiC میکرون
 و نانو به عنوان فاز ثانویه نشان دهنده تاثیرات مثبت و
 خواص مناسب تر به کارگیری پودر نانو در مقایسه با
 میکرون میباشد که این موضوع در نتایج دانسیته و
 تصاویر MES قابل ملاحظه میباشد. در نهایت نتایج
 SiC تشان داد که بالاترین خواص نانو در ۱۰ درصد وزنی SiC
 و ۳ درصد وزنی B₄C، شامل دانسیته نسبی ۹۷٪، سختی
 و ۳ درصد وزنی ۱۸۶۸ می باشد.
- افزودن B₄C سبب تسهیل در امر زینتر می گردد.
 همچنین جلوگیری از رشد دانه در درصدهای وزنی
 پایین، خصوصا در سه درصد وزنی سبب کمک به فرایند
 زینتر پذیری گردید.
- به نظر میرسد که با افزودن یک تا پنج درصد وزنی B₄C، مقاومت به اکسیداسیون افزایش مییابد. تشکیل فاز مایع B₂O₃ بر روی سطح تا دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس نقش محافظ اکسایشی را ایفا مینماید. با توجه به تمایل B₄C به اکسید شدن قبال از ZrB₂ این ماده کمتر اکسید می گردد.

مراجع

- Sigrun N. Karlsdottir "Oxidation Behavior of Zirconium Diboride-Silicon Carbide Composites at High Temperatures" Materials Science and Engineering in the University of Michigan, 2007.
- [2] F. Monteverde, A. Bellosi and Luigi Scatteia "Processing and Properties of Ultra-High Temperature Ceramics for Space Applications" Materials Science and Engineering A 485, pp. 415–421, 2008.

بررسی تاثیر میزان StC و B₄C و دمای زینتر بدون فشار بر خواص مکانیکی و ...

Gregory E. Hilmas, and Shi C. Zhang "Pressureless Sintering of Zirconium Diboride Using Boron Carbide and Carbon Additions" Department of Materials Science and Engineering, University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri 65409, The American Ceramic Society, 2007.

- [12] Hui Zhang, Yongjie Yan, Zhengren Huang, Xuejian Liua and Dongliang Jianga "Pressureless sintering of ZrB₂-SiC ceramics: the effect of B₄C content" Scripta Materialia, Vol. 60, pp. 559–562, 2009.
- [13] Otojiro Kida and Yutaka Segawa, "ZrB₂ composite sintered material" U.S.PATENT, N: 4, 636, 481 Jan. 13, 1987
- [14] Otojiro Kida and Yutaka Segawa, "ZrB₂ composite sintered material" U.S.PATENT, N: 4, 668, 643 May.26, 1987.
- [15] Shi C. Zhang, Gregory E.Hilmas and William G.Fahrenholtz, "Pressurelessly sintered zirconium diboride/silicon carbide composite bodies and a method for producing the same" U.S.PATENT, N: US 2007/0270302 A1, Nov.22, 2007.
- [16] Shi C. Zhang, Gregory E. Hilmas and William G.Fahrenholtz, "method for Pressurelessly sintering zirconium diboride/silicon carbide composite bodies to high densities" U.S.PATENT, N: US 2008/0227619 A1, Sep.18,2008.
- [17] Shi C. Zhang, Gregory E. Hilmas and William G.Fahrenholtz, "High-density pressurelessly sintered zirconium diboride/silicon carbide composite bodies and a method for producing the same" U.S.PATENT, N: US 2009/0048087 A1, Feb.19, 2009.
- [18] "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics" ASTM C1327 Reapproved 2003.
- [19] ASTM C1421-16, Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at

- [3] Ronald Loehman, Erica Corral, Hans Peter Dumm, Paul Kotula, and Rajan Tandon "Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications" Sandia Report, Sand, pp. 2006-2925.
- [4] Stanley R Levine, Mrityunjay (Jay) Singh and Elizabeth J. Opila "Robust UHTC for Passive Sharp Leading Edge Applications" NASA Glenn Research Center Cleveland, Ohio 44135 January 27-31, 2003.
- [5] Ing Arturo Francese "Numerical and Experimental Study of UHTC Materials for Atmospheric Re-entry" Universita' Degli Studi Di Napoli "Federico II" 2006.
- [6] Shu-Qi Guo "Densification of ZrB₂-based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 29, pp. 995–1011, 2009.
- [7] Fei Peng "Pressureless Sintering and Oxidation Resistance of ZrB₂ Based Ceramic Composites" Georgia Institute of Technology, 2009.
- [8] T. Venkateswaran, B. Basu a, G.B. Raju and Doh-Yeon Kim "Densification and properties of transition metal boridesbased cermets via spark plasma sintering" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26, pp. 2431– 2440, 2006.
- [9] James W. Zimmermann, Greg E. Hilmas, William G. Fahrenholtz, Frederic Monteverde and Alida Bellosi "Fabrication and properties of reactively hot pressed ZrB₂–SiC ceramics" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 2729–2736, 2007.
- [10] Qu Qiang, Zhang Xinghong, Meng Songhe, Han Wenbo, Hong Changqing and Han Jiecai "Reactive hot pressing and sintering characterization of ZrB₂– SiC–ZrC composites" Materials Science and Engineering A 491, pp. 117–123, 2008.
- [11] Sumin Zhu, William G. Fahrenholtz,

۲۸ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



Ambient Temperature, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

- [20] Jiecai Han, Ping Hu, Xinghong Zhang, Songhe Meng and Wenbo Han "Oxidation-resistant ZrB₂–SiC composites at 2200°C" Composites Science and Technology, Vol. 68, pp. 799–806, 2008.
- [21] S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas "Oxidation of ZrB₂ and ZrB₂-SiC Ceramics with Tungsten Additions" AIR FORCE RESEARCH LABORATORY, University of Missouri-Rolla, FEBRUARY 2009.
- [22] F. Monteverde, A. Bellosi and S. Guicciardi "Processing and properties of zirconium diboride-based composites" Journal of the European Ceramic Society, Vol. 22, pp. 279–288, 2002.



بررسی خواص نوری نانو سرامیکهای پایه اکسید ایتریوم

سید مهدی رفیعائی^{(*}، محمدرضا شکوهی مهر^۲

^۱ گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، اصفهان ^۲ گروه مهندسی شیمی و بیولوژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه ملی سئول، سئول، کره جنوبی

* rafiaei@gut.ac.ir

اطلاعات مقاله:	چکيده:
دریافت: ۲۲ خرداد ۱۳۹۶	در این تحقیق نانو پودر ⁺² Y2O3: Eu ³⁺ با اندازه تقریبی ذرات ۵۰ nm به روش سنتز احتراقی فرآوری گردید.
پذیرش: ۳ دی ۱۳۹۶	سپس به منظور حذف مواد آلی باقی مانده و همچنین بهبود شبکه بلوری، این مواد در دماهـای ۲۰۰، ۸۰۰ و
	۲۰۰۰° مورد عملیات حرارتی باز پخت قرار گرفته و سپس اندازه ذرات و شکل نانو ساختارهای سنتز شده
كليد واژه:	با استفاده از میکروسکوپهای الکترونی روبشی و عبوری مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین بـرای بررسـی خواص نوری این مواد یک مشخصه باب خواص فته لومینسانس به خدمت گرفته شـد. در ۴ وهش صـورت
ســـنتز احتراقـــى، خـــواص نـــورى، لومينــسانس، نانوســاختارها، مــواد	گر کی ترک پری یکی کر " " " ، ، کر کی کر کی ترکی کی ترکی کی ترکی پس از سنتز اختراقت دارای گرفته مشخص گردید که نوع حلال مصرفی و همچنین دمای عملیات حرارتی پس از سنتز اختراقتی دارای اثرات قابل آمده بر روی شکل زنانو ساختار و خواص اومینسانس این وواد و سفری و ، پاش ند. همچند بن
فسفرى	ا الراب کابل تو بهتی بر روی شدن کانو شدیا کار و خواص توبیستان این مواد اکسید کننده و احیا کننده محاسبه مقادیر استوکیومتری واکنش های احتراق مورد نظر بر حسب ظرفیت مواد اکسید کننده و احیا کننده محاسبه
	مفادیر استو دیومتری وا دنش های احتراق مورد نظر بر حسب طرفیت مواد ا دسید کننده و احیا د گردید.

۱– مقدمه

سنتز و بررسی نانو ذرات نوری توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کردهاند زیرا بسیاری از مطالعات نشان میدهند که ویژگیهای مواد نوری این نانو مواد بسیار متفاوت از مواد مرسوم آنها میباشد [۳–۱]. این مواد دارای کاربردهای بسیار متعددی در صفحات نمایش با وضوح و کارایی بالا، تقویت سلولهای خورشیدی، دیودها، سنسورهای نوری، لیزر و همچنین مواد زیست سازگار باشند. دیود ساطع کننده نور ماوراء بنفش به طور فزایندهای به عنوان یک منبع تحریک

برای طراحی نور سفید استفاده می شود. حال باید دانست که این مواد فسفری دارای طیف گسترده و بسیار متنوعی هستند و در این میان اکسید ایتریوم به دلیل برخورداری از شبکه بلوری مکعبی و خواص منحصر بفردی که در پدیده عبور نور دارد به شدت مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین بسیاری از محققان خواص نوری اکسید ایتریومی که یونهای لانتانید به ساختار آن اضافه شده است را مورد مطالعه قرار دادهاند [۱۰–۴]. زمانی که این فسفر توسط یوروپیم دوپ شود و تحت تابش نور ماورای بنفش قرار گیرد نور قرمز رنگ درخشانی از



و اوره (CH₄N₂O) در بالاترین درجه خلوص ممکن ازشرکت سیگما آلدریچ خریداری شدند. برای سنتز نانو ساختار Y_2O_3 : Eu^{3+} مواد اولیه مورد نیاز در آب دیونیزه حل گردیدند و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق و در یک بوتـه ألومينا هم زده شدند. در يک فرأيند ديگر و به صورت مشابه مقادیر نیتراتهای ایتریم و اروپیم مورد نظر در مخلوط آب و اتانول حل شد. سپس در حالت تلاطم شدید به محلولهای فوق، به اندازه کافی اوره به عنوان سوخت اضافه شده و در نهایت، بوته حاوی محلول به یک کوره الکتریکی منتقل و در دمای ℃۴۰۰ برای حـدود ۱۵ دقیقـه حرارت داده شد. با انجام مراحل فوق فرآیند تبخیر آغاز و احتراق خود به خود منجر به واکنشهایی سریع و سپس توليد پودري غير متراکم با دانسيته کم در بوته آلومينايي می شود. در ادامه به منظور حذف مواد آلی باقی مانده و همچنین رسیدن به یک ساختار بلوری مناسب، محصولات به دست آمده در دماهای ۴۰۰، ۸۰۰ و C°۱۰۰۰ به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد.

۲-۲- آنالیز مواد

(XRD مواد تولید شده توسط پراش اشعه ایک س XRD (XRD ماختار مواد تولید شده توسط پراش اشعه ایک س λ = ۰/۱۵۴ nm با آند دوار و منبع تابش مسی مورد بررسی قرار گرفت. شکل آند دوار و منبع تابش مسی مورد بررسی قرار گرفت. شکل نانو ساختارها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM ،ZEISS SUPRA 55VP, Germany) JEOL ،Japan) مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت نیز طیف (TEM ،3010 PL ،Japan) مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت نیز طیف انتشار با استفاده از یک ماشین فتولومینسانس (Horiba Jobin Yvon Fluorolog-

زمینههای صفحات نمایش و لیزر مناسب میباشد [۱۳–۱۱]. حال باید دانست که ریز ساختار نانو فسفرها و خواص نوری آنها به پارامترهای بسیاری از جمله شرایط فرآیند سنتز و باز يخت أنها بستكي دارد. روش سنتز احتراقي به دليل اقتصادي و سریع بودن به میزان زیادی مورد توجه محققان قرار گرفته است [10-16]. علاوه بر اين، أب و الكل بدليل أنكه غير سمی میباشند غالباً به عنوان حلال های سازگار با محیط زیست در فرایندهای شیمیایی و صنایع در نظر گرفته می شوند. اما مطابق با تحقیقی که قبلا روی این موضوع انجام گرفت مشخص شد که خواص فیزیکی این دو نوع حلال بسیار متفاوت بوده و دارای رفتارهای متفاوتی در طی فرآیند سنتز احتراقی میباشند [۱۶]. درپژوهش حاضر نیز ۲₂O₃: Eu³⁺ با استفاده از روش سنتز احتراقی و به کمک سوخت اوره با استفاده از حلالهای متفاوتی فرآوری و سیس در دماهای مختلف تحت عملیات حرارتی باز پخت قرار گرفت. سپس ریز ساختار این ماده اکسیدی با استفاده از مطالعه دقیق واکنشهای شیمیایی مربوط به سنتز احتراقی و همچنین نتایج مربوط به طیفهای پراش (توسط اشعه ایکس) و همچنین میکروسکوپهای الکترونی مورد ارزیابی و واکاوی قرار گرفت.

خود ساطع می نماید که برای طیف گستردهای از کاربردها در

۲- فعالیتهای تجربی

۲–۱– سنتز نانو مواد

برای تولید نانو پودر (Y_{1.92}Eu_{0.08}) روش سنتز احتراقی مورد استفاده قرار گرفت. مواد اولیه شامل نیترات ایتریم (Eu(NO₃)₃.5H₂O)، نیترات یوروپیم (Y(NO₃)₃.6H₂O)



۳- نتایج و بحث

۳–۱– واکنشهای اکسیداسیون و احیا در واکنشهای مربوط به فرآیند سنتز احتراقی، نیترات های ایتریم و یوروپیم و سوخت مورد استفاده به ترتیب دارای نقشهای اکسید کننده و احیا کننده میباشند. برای محاسبات مربوط به درجه اکسید کنندگی و احیاکنندگی این مواد اکسیژن تنها عنصری است که دارای نقش اکسید کننده میباشد. اما در مقابل کربن و هیدروژن دارای اثر احیاکنندگی بوده و با علامت منفی در نظر گرفته میشوند. لازم به توضیح است که در این محاسبات نیتروژن خنثی بوده و عدد مربوط به آن صفر لحاظ میگردد [۱۷]. حال با توجه به توضیحات داده شده میزان ظرفیت اکسید کنندگی نیتراتها و احیا کنندگی سوخت را میتوان به صورت زیر محاسبه نمود:

 $Y(NO_3)_3: [Y(-3)+3(N(0)+9O(2))] \to 15$

 $(CH_4N_2O): [C(-4)+4H(-1)+2N(0)+O(2)] \to -6$

حال اگر اعداد محاسبه شده فوق را ساده کنیم قدر مطلق نسبت ظرفیت مواد اکسید کننده به احیا کننده برابر ۵ به ۲ میباشد. بنابراین برای رسیدن به ترکیبی استوکیومتری بایستی به ازای دو مول نیترات ایتریم از ۵ مول سوخت اوره استفاده نمود. بصورت جالبی دیده میشود که نسبت محاسبه شده بین مقادیر نیترات ایتریم و اوره دقیقا همان عددی است که در موازنه شیمیایی واکنش احتراق بدست میآید:

 $2Y(NO_3)_3 + 5CH_4N_2O \rightarrow Y_2O_3 + 5 CO_2 + 8 N_2 + 10 H_2O$

 $0.96(2)Y(NO_3)_3 + 0.04(2)Eu(NO_3)_3 + 5CH_4N_2O$ $\rightarrow (Y_{0.96}Eu_{0.04})_2O_3 + 5CO_2 + 8N_2 + 10H_2O$

حال همانطور که در قسمت آزمایشگاهی نیز توضیح داده شد طبق واکنش فوق می توان یافت که به ازای ۵ گرم نیترات ایتریم، ۲۳/۰ گرم نیترات یوروپیم و حدود ۲/۱ گرم اوره بایستی در واکنش احتراق شرکت داده شوند. نتايج حاصل از آناليز XRD نانو پودر ⁺²Y₂O₃:Eu³⁺ در شکل ۱ (الف و ب) نشان داده شده است. اطلاعات ارائه شده در این طيف نشان مىدهد كه تفرق اصلى مربوط به صفحات (٢١١)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۴۰) و (۶۲۲) است. این نتیجـه نـشان دهنـده ساختار بلوری مکعبی (JCPDS: 41-1105) برای مواد با پایه ،No.206 (Ia-3) مىباشد. اين ماده داراى گروه فضايى Y₂O₃ گروه نقطهای m-3 با ۱۶ فرمول و پارامتر شبکه ۱/۰۶۱ nm است. در طيف تفرق اشعه ايكس مربوط به ماده ۲2O3:Eu واضح است که پیکها نه به شکل تیز بلکه به صورت پهن می باشند که این امر نشان دهنده تشکیل موادی با ساختار نانو میباشد. افزایش دمای کلسینه باعـث بهبـود سـاختار بلـوری و همچنین افزایش شدت پیک برای همه نمونهها میگردد. ضمناً بسیار واضح است که در تمام موارد هیچ گونه ناخالصی را نمی توان در طیف XRD مشاهده نمود. همچنین، اندازه دانه را می توان از معادله شیرر (Scherrer)، βcosθ)، D = 0.9λ/βcosθ) محاسبه کرد که در این رابطه D متوسط اندازه دانهها، λ طول موج اشعه ایکس، θ و β به ترتیب زاویه تفرق و عرض پیک در نصف ارتفاع حداکثر پیک مشاهده شده می باشد. بمنظور بررسی اثر نوع حلال روى ساختار بلورى نانو مواد توليد شده مشخصات پیک (۲۲۲) در طیفهای XRD در جدول ۱ نشان داده شده است. در این جدول I،β،d،2θ به ترتیب محل



شدن پارامتر شبکه و انبساط شبکه بلوری می باشد. همچنین

واضح است که با افزایش دمای باز پخت مقدار β و I به ترتیب پیک، فاصله بین صفحات (۲۲۲)، عرض پیک در نصف ارتفاع کاهش و افزایش چشمگیری از خود نشان میدهند که این امـر و شدت پیک میباشند. دیده می شود که برای مواد سنتز شده نیز دلالت بر افزایش اندازه ذرات و تقویت میزان بلوری شدن در مجاورت آب و مخلوطی از آب و الکل با افزایش دمای باز مواد فرآوری شده می باشد. در نهایت نیز مشاهده می گردد که با یخت مقدار d به ترتیب از حدود ۲/۹۹۰ به ۳/۰۱۸ و ۳/۰۱۸ به افزایش دمای باز پخت سایز بلور کها (D) بصورت محسوسی ۳/۰۵۵ نانومتر افزایش یافته است که این امر مبین بزرگتر افزایش یافته است.

(ب) (الف) (222) (222 (440) (311) (411) (400) -(622) (611) (211) (400) (134 (440) (622) أب-اتانول Intensity (a.u) Intensity (a.u) أب-اتانول 20 30 40 50 60 70 80 20 30 40 50 Degree (20) 60 70 80 Degree (20)

شکل ۱- دیاگرامهای XRD نانو ساختارهای Y_2O_3 :Eu³⁺ که در حضور آب و مخلوطی از آب و اتانول سنتز شدهاند: الف) باز پخت شده در دمای $^\circ$ ۴۰۰ ب) باز پخت شده در دمای $^\circ$ ۱۰۰۰.

I (a.u)	β (°)	d (Å)	20 (°)	T (°C)	نمونه
277.07	0.011	2.99057	29.8772	400	آب - Y_2O_3/Eu^{3+}
2447.39	0.009	3.05149	29.2673	1000	آب – Y_2O_3/Eu^{3+}
479.35	0.015	3.01816	29.5979	400	آب / الکل – Y_2O_3/Eu^{3+}
1406.96	0.004	3.05499	29.2330	1000	آب / الکل – Y_2O_3/Eu^{3+}

جدول ۱- مشخصات پیک (۲۲۲) در طیفهای XRD فسفرهای سنتز شده

ویسکوزیته آب کمتر از اتانول است در حالی که هدایت حرارتی و ثابت دی الکتریک آن بسیار بالاتر از اتانول میباشد. در نتيجه، هنگامي که آب در فرآيند سنتز احتراقي به عنوان حلال استفاده می شود، نفوذ و انتشار نرخ یون در محلول سریعتر و

نهایتاً رشد بلورهای ۲₂O₃:Eu³⁺ در مقایسه با مخلوط آب و اتانول تسهیل می گردد [۸]. در حالتی که از آب به عنوان حلال استفاده گردد و البته متعاقبا فرآیند عملیات حرارتی در دماهای بالاتر صورت پذیرد، از آنجا که میزان نرخ نفوذ بستگی به درجه



مخلوط حلالهای آب و اتانول میباشد. در ادامه این تحقیق برای مطالعه دقیق تر تاثیر نوع حلال استفاده شده بر اندازه ذرات فسفر، میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HRTEM) به خدمت گرفته شد. تصاویر نشان داده شده در شکلهای ۴-الف و ۴-ب مربوط به موادی است که به ترتیب شکلهای ۴-الف و ۴-ب مربوط به موادی است که به ترتیب در حضور آب و یا مخلوط آب و اتانول سنتز و سپس در دمای ایک ۱۰۰۰۰ باز پخت گشتهاند. در این تصاویر که از وضوح بسیار بالایی برخوردار میباشند دیده میشود که اندازه متوسط ذرات در این دو حلال مذکور به ترتیب برابر ۱۰۰ و m ۲۰ میباشد. تصاویر HRTEM تایید کرد که استفاده از آب به عنوان حلال، در صورتی که فرآیند کلسینه در دمای بالا انجام گردد آ نانوساختارها را بهبود میبخشد و ذرات بزرگتری تولید می گردند.

حرارت دارد این مکانیزم منجر به تشکیل ذرات بزرگ تر ۲₂O₃:Eu³⁺ می گردد. مطابق با شکلهای ۲ و ۳ دیده می شود که اگر دمای عملیات حرارتی برابر ۲۰۰۵ باشد اندازه دانهها بصورت قابل توجهی بزرگتر از زمانی است که دمای عملیات باز پخت برابر ۴۰۰ و ۲۰۰۰ است. همچنین، نقطه جوش شکل ۲ الف با شکل ۳ الف مشاهده می گردد، در مواردی که نانو ذرات در دمای پایین تری تحت عملیات حرارتی پخت قرار می گیرند، اتانول می تواند سریع تر تبخیر شود و در نتیجه این امر منجر به تسهیل رشد بلور و اندازه بزرگتر ذرات سنتز شده می گردد. مقایسه شکلهای ۲ب با ۳ب و همچنین ۲ج با ۳ج نشان می دهد که اندازه دانههای سنتز و کلسینه شده در



شکل ۲- تصاویر FESEM مربوط به ⁺³Y₂O₃:Eu³⁺ با حلال آب در دماهای بازپخت (الف) ℃۴۰۰، (ب) ℃۴۰۰ و (ج) ℃۱۰۰۰.



شکل ۳- تصاویر FESEM مربوط به ۲₂O3:Eu³⁺ با حلال آب/الکل در دماهای بازپخت

⁽الف) C°۰۰°، (ب) C°۰۰۰ و (ج) C°۰۰۰ .



شکل ۴− تصاویر HRTEM مربوط به مواد فسفری ³⁺Y₂O₃:Eu³⁺ که در حضور حلالهای (الف) آب و (ب) مخلوطی از آب و اتانول سنتز شده و سپس همه آنها در دمای ℃۱۰۰۰ تحت عملیات حرارتی پخت قرار گرفتهاند.

مخلوط آب و اتانول تولید و در ادامه در دمای پایین تری تحت عملیات باز یخت قرار گرفتهاند دارای شدت لومینسانس بالاتری نسبت به مواد مشابه سنتز شده در آب میباشند. نکته قابل توجه آن است که در صورت استفاده از آب به عنوان حلال، مقدار بسیار عظیمی از هیدرو کسیدها را میتوان در ماده سنتز شده یافت نمود و البته پخت در دماهای پایین به اندازه کافی برای از بین بردن همه آنها کافی نیست. بعبارت دیگر عامل O-H به عنوان یک کوئنچ کننده خواص لومینسانس شناخته می شود و زمانی که از آب به عنوان حلال استفاده گردد و سپس دماهای پایین جهت بازپخت این مواد انتخاب شوند مىتوان انتظار خواص لومينسانس ضعيفى را داشت [۶]. اما نانوساختارهای ۲₂O₃:Eu³⁺ که در حضور مخلوطی از آب و اتانول سنتز و در دمای ℃۱۰۰۰ باز پخت شدهاند نشان دهنده شدت کمتری از انتشار نسبت به مورد مشابهی است که تنها با استفاده از آب سنتز شدهاند (شکل ۵ ب). جالب است بدانیم در کار تحقیقاتی دیگری که + Y₂O₃: Eu به روش solvo-thermal سنتز شد، رفتار مشابهی گزارش شده است [۱۸].

در شکل ۵ طیف انتشار مربوط به ماده نانوساختار ۲₂O₃:Eu³⁺ که در حضور حالالها و همچنین دماهای مختلف فرآوری شدهاند نشان داده شده است. همانطور که در این شکل نشان داده شده است این ماده چندین پیک انتشار در محدوده ۵۷۵ تا ۷۰۰ nm از خود بروز میده. قوىترين پيک انتشار در طول موج ۶۱۲nm رخ مےدھـد و متعلق به انتقال دو قطبی الکتریکی ⁵D₀-⁷F₂ و ییکهای نسبتاً ضعیفتری که در ۵۷۸، ۵۹۲، ۶۵۲ و ۶۸۸nm دیده می شوند به انتشار خطوط (J=0,1,3,4 مربوط ⁵D₀-⁷F_J(J=0,1,3,4 مربوط میباشند [۱۹]. هنگامی که یونهای ⁺¹Eu در یک سایت با تقارن پایین قرار گرفته باشد، در طیف انتشار فوتولومينسانس، انتقال دو قطبي الكتريكي ⁵D₀-⁷F₂ غالب است و البته دارای شدت بالاتری نسبت به انتقال دو قطبی مغناطیسی $({}^{5}D_{0}-{}^{7}F_{1})$ میباشند. با این حال در بسیاری از اوقات، تقارن یون های ^{+Eu³⁺ به یک مرکز وارونگی} اختصاص ندارد و انتقال دو قطبی الکتریکی به شکل جزیے مجاز مي باشد [٢٠].

مطابق با شکل ۵ الف زمانی که این محصولات در حضور



شکل ۵- طیف انتشار نانو مواد⁺³ Y₂O₃: Eu که الف) در دمای ℃۴۰۰ و ب) در دمای ℃۱۰۰۰ مورد عملیات حرارتی کلسینه شدن قرار گرفتهاند. (تحریک تحت طول موج ۲۵۰ نانومتر).

- F. Z. Zhou, S. Pan, T. Zhang, "Preparation and luminescent properties of cubic Eu³⁺:Y₂O₃ nanocrystals and comparison to bulk Eu³⁺:Y₂O₃", *J. Lumin*, vol. 124, pp. 213–216, 2007.
- [2] T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, and M. Senna, "Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer Y₂O₃: Eu phosphor", Appl Phys Lett, vol. 76, pp. 1549-1551, 2000.
- [3] H. Song, B. Chen, H. Peng, J. Zhang, "Light-induced change of charge transfer band in nanocrystalline Y₂O₃: Eu³⁺", Appl Phys Lett, vol. 81, 1776-1778, 2002.
- [4] F. Vetrone1, J. C. Boyer1, J. A. Capobianco1, A. Speghini, M. Bettinelli, "A spectroscopic investigation of trivalent lanthanide doped Y₂O₃ nanocrystals", Nanotechnol, vol. 15, pp. 75–81, 2004.
- [5] S. Som and S. K. Sharma, " Eu^{3+}/Tb^{3+} codoped Y₂O₃ nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization", J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 45, pp. 415102-415112, 2012.
- [6] T. S. Atabaev, Y. H. Hwang and H. K. Kim, "Color-tunable properties of Eu³⁺-

۴- نتیجهگیری

واکنش بین مواد اولیه از دو طریق موازنه شیمیایی و همچنین ظرفیت اکسید کنندگی نیتراتها و ظرفیت احیا کنندگی سوخت بررسی گردید. بصورت جالبی دیدہ می شود که نسبت محاسبه شده بین مقادیر نیترات ایتریم و اوره دقيقا همان عددي است كه در موازنه شيميايي واكنش $Y_2O_3:Eu^{3+}$ احتراق بدست مے آیاد. نانوذرات مواد اندازههایی در محدوده تقریبی ۵۰ nm و به روش احتراقی در حضور آب و یا مخلوطی از آب و اتانول سنتز شدند. نتایج حاصله به خوبی نشان داد که اندازه و شکل ذرات و همچنین خواص لومینسانسی این مواد به شدت تحت تاثیر حلال استفاده شده قرار دارند. نتایج این مطالعه نشان داد که در نانوساختارهای $Y_2O_3:Eu^{3+}$ کیه در حیضور مخلیوطی از آب و اتانول سنتز و در دمای C۰۰۰° باز یخت شدهاند شدت کمتری از انتشار نسبت به حالت مشابهی که تنها آب مورد استفاده قرار گرفته حاصل می گردد. مراجع

دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶ **۹۱**



123, pp. 776-779, 2007.

- [15] S. Som, S. K. Sharma, T. Shripathi, "Influences of Doping and Annealing on the Structural and Photoluminescence Properties of Y₂O₃ Nanophosphors", Journal of. Fluores., Vol. 23, pp. 439– 450, 2013.
- [16] S. M. Rafiaei, A. Kim, M. Shokouhimehr, "Effect of Solvent on Nanostructure and Luminescence properties of combustion synthesized Eu3+ Doped Yttria", Nanoscience and Nanotechnology Letters, Vol. 6, No. 8, pp. 692-696, 2014.
- [17] L. E. Shea, J. Mckittrick, O. A. Lopez, E. Sluzky, "Synthesis of Red-Emitting, Small Particle Size Luminescent Oxides Using an Optimized Combustion Process", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 79, No. 12, pp. 3257 – 3265, 1996.
- [18] S. Yin, M. Shinozaki, T. Sato, "Synthesis and characterization of wire-like and near-spherical Eu₂O₃-doped Y₂O₃ phosphors by solvothermal reaction" J. Lumin, vol. 126, pp. 427–433, 2007.
- [19] A. P. Jadhav, A.U. Pawar, U. Palc and Y. S. Kang, "Red emitting Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors with >80% down conversion efficiency", J. Mater. Chem. C vol. 2, issue 3, pp. 496-500, 2014.
- [20] H. S. Yoo, H. S. Jang, W. B. Im, J. H. Kang, "Particle size control of a monodisperse spherical Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor and its photoluminescence properties", journal of Materials Research, Vol. 22, pp. 2017-2024, 2007.

and Dy^{3+} -codoped Y_2O_3 phosphor particles", Nanoscale Research Letters volume 7 issue 1, pp. 556-562, 2012.

- [7] G. Wakefield, E. Holland, P. J. Dobson, J. L. Hutchison, "Luminescence Properties of Nanocrystalline Y₂O₃:Eu," Adv Mater, Vol. 13, pp. 1557–1560, 2001.
- [8] P. P. Sukul, M. K. Mahata, K. Kumar, "NIR optimized dual mode photoluminescence in Nd doped Y₂O₃ Ceramic phosphor", Journal of Luminescence, Vol. 185, pp. 92–98 2017.
- [9] J. A. Capobianco, F. Vetrone, T. D'Alesio, G. Tessari, A. Speghini, M. Bettinelli, "Optical spectroscopy of nanocrystalline cubic Y₂O₃: Er³⁺. Obtained by combustion synthesis", Phys Chem, vol. 2, pp. 3203-3207, 2000.
- [10] J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, "Enhancement of Red Emission $(4F9/2\rightarrow 4I15/2)$ via Upconversion in Bulk and Nanocrystalline Cubic $Y_2O_3:Er^{3+}$ ", Phys Chem, B, vol. 106, pp. 1181–1187, 2002.
- [11] T. S. Chan, C. C. Kang, R. S. Liu, L. Chen, X. N. Liu, J. J. Ding, J. Bao, and C. Gao, "Combinatorial Study of the Optimization of Y₂O₃:Bi, Eu Red Phosphors", Journal of Combinatorial Chemistry., Vol. 9, No. 3, pp. 343–346, 2007.
- J. A. Nelson, E. L. Brant, and M. J. Wagner, "Nanocrystalline Y₂O₃:Eu Phosphors Prepared by Alkalide Reduction", Chem. Mater., Vol. 15, No. 3, pp. 688–693, 2003.
- [13] G. Jia, M. Yang, Y. Song, H. You and H. Zhang, "General and Facile Method To Prepare Uniform Y2O3:Eu Hollow Microspheres", Cryst. Growth Des, Vol. 9, No. 1, pp. 301–307, 2009.
- [14] N. Vu, T. K. Anh, G. C. Yi, W. Strek, "Photoluminescence and cathodoluminescence properties of Y₂O₃:Eu nanophosphors prepared by combustion synthesis", J. Lumin. 122-

۹۲ دورهی ۶ شمارهی ۲ تابستان ۱۳۹۶



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	۲-۳
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	٧
china clay syn. kaolin	خاک چینی <i>مت</i> . ^{(ک} <i>ائولن</i>	٨
fireclay syn. fireclay refractory	ر <i>ُس</i> ِ دیرگداز	٩
ball clay	سیاہر <i>ُس</i>	١.
whiteware	سپیدافزار، سپیدینه))
alumina whiteware	سپيدينة آلومينى))-)
stoneware	سنگینه، داشخال	١٣

chemical stoneware	سنگینهٔ شیمیایی/داشخال شیمیایی	13-1
earthenware	رئسينه	١۴
sanitary earthenware	رسینهٔ بهداشتی	14-1
vitreous china	چینی شیشهای، چینی زجاجی	18
vitreous china sanitaryware	چینی شیشهای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	18-1
slip	دوغاب	١٧
slip casting	ريختهگرى دوغابى	14-1
drain casting	ريختەگرى 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	لعابدهى	74-1
matt glaze	لعاب مات	74-7
opaque glaze	لعابِ کدر	۳–۲۴
raw glaze	لعاب خام	74-4
glaze firing	پخت لعاب	24-0
crackle glaze	لعابترک	74-8
on-glaze decoration	تزيين رولعابي	۲۵
in-glaze decoration	تزيين تولعابى	75
underglaze decoration	تزيين زيرلعابي	۲۷
enamel	لعاب، لعابفلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۲۸ – ۱
enamel firing	پختِ تزيين	۲۸ –۲
frit ¹	فريت	79
frit ²	فریتسازی	٣٠
fritted glaze	لعاب فريتشده	۳۱
biscuit	بيسكويت	٣٢
biscuit firing	پخت بيسكويت	۳۲-۱



94

furnace	کورہ	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 اتاقكى	۵–۳۳
kiln	كورة پخت، پزاوه	٣۴
kiln furniture	پختاسباب	۳۴-۱
saggar (sagger)	جعبهٔ کوره	۳۵
saggar clay	رس جعبهٔ کوره	۳۵-۱
refractory	دیرگداز	375
refractoriness	دیرگدازی	۳۶-۱
refractory cement	سیمان دیر گداز، سیمان نسوز	78-7
refractory concrete	بتن دیرگداز، بتن نسوز	۳۶–۳
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	78-4
refractory oxide	اکسید دیرگداز	۳۶-۵
refractory sand	ماسهٔ دیرگداز	۳۶-۶
refractory lining	آستری دیرگداز، جدارهٔ دیرگداز	378-V
refractory coating	پوشش دير گداز	۳۶-۸
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۳۶–۹
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی- ریختگی	78-10
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	چگالى تقەاي	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنهٔ خام	۴۴
green strength	استحكام خام	۴۵
glass annealing	تابكارىِ شيشه	۴۷



glass-ceramic	شیشه- سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطهٔ نرمشوندگی شیشه	۴٩
glass refining/ fining	حبابزدايي شيشه	۵۰
sheet glass	شيشهٔ جام	۵۱
container glass	شيشة ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشهای	۵۳
sodalime glass	شیشهٔ 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 شکل ها (فایـل اصـلی جـداول و شکل هـا (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 نویـسندگان، عنـوان و نـام مجلـه یـا کتاب و سال انتشار باشد.

مثال:

- K. A. Maskall and D. White, "Vitreous Enamelling", (Oxford: pregamon Press, 1986) - شيمي تجزيه پيشرفته، دكتر محمد ادريسي، ١٣٨١، انتشارات اميد 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 قـسمت 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.

Study of Optical Properties of Yttrium Oxide Based Nano Ceramics

Seyed Mahdi Rafiaei, Mohammadreza Shokouhimehr

 ¹ Materials Department, Golpayegan University of Technology, Isfahan
 ² Chemistry and Biology Engineering Department, Engineering Faculty, Seoul National University, Seoul, Korea

* rafiaei@gut.ac.ir

Abstract: In this investigation Y_2O_3 :Eu³⁺ nano powders were synthesized via combustion method with the approximate size of 50 nm. Then in order to remove the remained organic materials and also improve the crystal structure, the products were heat treated at 400, 800 and 1000°C. The size and morphology of synthesized nano structures were studied by scanning and transmission electron microscopes. Also, to study the optical properties, a photoluminescence analyzer (PL) machine was employed. In this research, it was found that the type of solvent and the temperature of post heat treatment have significant effects on the morphology and luminescence properties of phosphors. Also, the stoichiometric values of the considered combustion reactions were calculated in the terms of valences of oxidizers and reducers.

Keywords: Combustion Synthesis, Optical Properties, Luminescence, Nano Structure, Phosphor Materials.

Investigating the Effect of SiC and B₄C and Pressureless Sintering Temperature on Mechanical Properties and Isothermal Oxidation Resistance of ZrB₂-SiC-B₄C Nanocomposites

Ali Razmjoo^{*}, Mehri Mashhadia

Department of Materials Manufacturing and processes, Malek Ashtar University of Technology

* razmjoo_a@yahoo.com

Abstract: ZrB_2 is a ultra-high temperature ceramic (UHTC's) with a high melting point of over 3040°C with unique properties. Of the major problems with ZrB_2 is its weakness of sinterability, that in this study adding SiC in micron and nano as a secondary phase and B_4C as an additive tried to overcome this problem. Systematic studies were performed on the pressureless sintering of ZrB_2 -SiC nanocomposites. At first changes in particle size were investigated as a result of different milling times and optimization of this time. Then the effect of different weights of SiC micron and nano with addition of B_4C was investigated. Samples were pressurelessly sintered at 2050°C, 2100°C, 2150°C and 2200°C for one hour. ZrB_2 -SiC nanocomposites with 10%wt nano SiC and 3%wt B_4C have an average hardness of 14.85± 0.5 GPa and toughness around 3.8 MPam^{1/2}. At the final stage, the samples were investigated. The results showed that the addition of B_4C is not only useful for sintering but also useful for oxidation resistance.

Keywords: Nanocomposites, Pressureless Sintering, ZrB₂, B₄C, Mechanical Properties.

Survey on Influence of Starch Addition on Gel Casting of Porous Alumina Bodies

Mohsen Tohidnezhad, Hossein Sarpoolaky

School of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST)

* hsarpoolaky@iust.ac.ir

Abstract: The aim of this research is to study the influence of starch content and sintering temperature on microstructure, physical and mechanical properties of porous alumina bodies prepared by gel casting. Samples with 60.5, 63 and 65.5 wt% alumina and 7.5, 5 and 2.5 wt% corn starch, respectively, were ball milled 3 hours, casted into the molds and heated into drier (86°C, 2 h) to gelatinization process. The dried samples were sintered 1h at 1400, 1450 and 1500°C. After sintering, the samples properties were reported: bulk density 1.41-1.68 g.cm⁻³, open porosity 53.92-62.01% and Cold Crushing Strength (CCS) 0.98-3.82 MPa. Phase Analysis of the samples in 1500°C showed the peaks of α -alumina phase. Also, Microstructural evaluation showed large pores remaining connected by small necks after starch burning out which caused interconnecting porosities and permeability increase.

Keywords: Alumina, Gel Casting, Corn Starch, Porous Materials.

Synthesis and Characterization of Free-CaF₂ Mold Powder Containing Ceramics Compounds as TiO₂, B₂O₃, ZnO and Na₂O

Ahmad reza Arefpour^{*}, Ahmad Monshi, Ebrahim Karamian, Akbar Chami

Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

* arefpour.a@gmail.com

Abstract: In this research, the aim is the synthesis and characterization of a free-CaF₂ mold powder via Ceramics Compounds such as TiO₂, B₂O₃, ZnO and Na₂O. For this purpose, in this research, 12 powder samples were prepared using compounds such as TiO₂, B₂O₃, SiO₂, Na₂O, ZnO, Li₂O, CaO, MgO, MnO, K₂O, CaF₂ and Portland Cement Clinker. To characterize laboratory samples, groove viscometer test, XRD, SEM and STA analyses were used. Results showed that with the formation of phases such as gehlenite, akermanite, nepheline, provskite, Na₂ZnSiO₄ and B₂SiO₅, the formation of crystalline particles in glass matrix, conformity crystallization and melting temperatures of the free-CaF₂ sample with crystallization, and melting temperatures of original mold powder, a free-CaF₂ mold powder was synthesized and characterized via TiO₂, B₂O₃, ZnO and Na₂O. This powder was the same as those of the original powder. This sample of mold powder can be a suitable replacement for the original powder.

Keywords: Free-CaF₂ Mold Powder, Viscosity, Crystallization and Melting Temperatures, Ceramics Compounds.

Combustion Synthesis of Submicron Cobalt Chromite Black Pigment Containing Mn

V. Merajifar¹, M. Ghahari², R. Naghizadeh¹, H. R. Rezaei¹

¹ School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science & Technology
 ² Department of Nanomaterials and Nano coatings, Institute for Color Science and Technology

* maghahari@icrc.ac.ir

Abstract: Black pigment with micron size has been used for ages in ceramic industry. Recently, black submicron pigments have attracted great interest in ceramic industry due to their particle size. This pigment has been distinguished for preparing of ceramic ink suitable for ink-jet technology. In this research, black sub-micron pigments were synthesized by the combustion method based on cobalt chromite ($Mn_xCoCr_{2-x}O_4$) with different amount of manganese. The all samples were calcinated at 1000 °C. Samples were characterized by X-ray diffraction, colorimetry, scanning electron microscopy. The results showed that the optimum amount of manganese was 0.9%mol. In the presence of Manganese as dopant the color of pigment will change from to black. The morphology of the particles indicating that particles were synthesized in sun-micron range mainly 200-400 nm by combustion method.

Keywords: Black pigment, Combustion synthesis, Cobalt chromite, Spinel, Ceramic ink.

The Effect of Sodium Silicate Concentration on the Microstructure and Corrosion Behavior of Ceramic Coating Formed by Plasma Electrolytic Oxidation Method on the 5052 Al Alloy

Azam Khodabndeloie, Arash Fattah-Alhosseini^{*}, Seyed Omid Gashti

Department of Materials Engineering, Bu-Ali Sina University, Hamedan

* a.fattah@basu.ac.ir

Abstract: In this paper, the effect of sodium silicate concentration on microstructure and corrosion behavior of ceramic coating on 5052 Al alloy formed by plasma electrolytic oxidation (PEO) was studied. For this purpose, the electrolytes with 6, 12 and 18 g/l sodium silicate were used. The scanning electron microscope (SEM) was used for investigation of surface and cross section of coating. The phase analyzing of substrate and coated sample were conducted by X-ray diffraction pattern (XRD). Corrosion behavior of coated sample and substrate were investigated with electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization test in 3.5 %wt. sodium chloride corrosive solution. With survey of SEM images was confirmed that, the coated sample with 12 g/l sodium silicate has most uniform and compact structure with finest pores size. Study of XRD pattern illustrated that there are α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃, mullite (3Al₂O₃.2SiO₂) and Mg₂SiO₄ phases in coating. Also, result of corrosion tests proved that the coated sample in 12 g/l sodium silicate has highest corrosion resistance. The corrosion resistance of this coated sample was 1588 K Ω .cm² that was 188 times more than corrosion resistance of 5052 Al alloy substrate.

Keywords: 5052 Al alloy, Ceramic coatings, Plasma electrolytic oxidation, Corrosion.

Investigation of Mechanical Behaviors of Zirconia-Alumina Nanocomposite Coating Applied on Al 2024 by Sol- Gel Method

Ali Shanaghi, Ali Reza Souri^{*}, Mahdi Rafie, Ali Bakhshi

Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

*.arsouri@gmail.com

Abstract: Nanocomposite ceramic-based coatings, due to its high hardness and wear resistance, are improved wear behavior of aluminum and its alloys. In this study, zirconia nanocomposite coating applied on Al 2024 by using sol-gel method and dip coating process with the use of zirconium propoxide and aluminum tri-sec butylate. Then phase, structural and morphology properties of coatings evaluated by using GIXRD, FTIR, FESEM, AFM, as well as nano-mechanical properties of coatings were investigated by using nano-scratch and nano-indentation at two different loads, such as 50 and 60 mN. Results indicated that the formation of a homogeneous, smooth and low cracked ziconia-alumina nanocomposite coating with a thickness of approximately 800 nm. The presence of alumina cause to enhance the mechanical properties such as hardness and elastic modulus to 1.15 and 15 GPa, respectively, resulting in improve the wear behavior of coating with the friction coefficient of 0.51 and dominate the abrasive with shear mechanism.

Keywords: Zirconia-Alumina Nanocomposite Coating, Al 2024, Sol-gel, Mechanical Behavior.
Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 6, No. 2, 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. 2, 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