



شیرینی  
(علمی - پژوهشی)

دوره‌ی ششم شماره‌ی ۳ پاییز ۱۳۹۶

ISSN: 2322-2352

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

**صاحب امتیاز:**

انجمن سرامیک ایران

**مدیر مسئول:**

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

**سر دبیر:**

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

**هیئت تحریریه:**

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادی‌پور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساچ، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

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

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

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

## گروه مشاوران:

- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ◀ دکتر سیروس جوادپور - دانشگاه شیراز
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر عبدالرضا سیم‌چی - دانشگاه صنعتی شریف
- ◀ دکتر تورج عبادزاده - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر ابوالقاسم عطایی - دانشگاه تهران
- ◀ دکتر پروین عزیزاده - دانشگاه تربیت مدرس
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ مهندس حسین قصابی - 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 هاجر قنبری - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سید محمد میرکازمی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ مهندس محمود سالاریه - شرکت چینی بهداشتی آرمیتاژ
- ◀ دکتر سمیه اعلم الهدی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر ابراهیم قاسمی - پژوهشگاه صنایع رنگ
- ◀ دکتر مجید مرکزی - پژوهشگاه صنایع رنگ
- ◀ دکتر حمیدرضا بهاروندی - دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مهدی شاهی اصل - دانشگاه محقق اردبیلی
- ◀ دکتر سید امید گشتی - دانشگاه بوعلی سینا همدان
- ◀ دکتر سهیل مهدوی - دانشگاه صنعتی سهند

## فهرست مقالات

- ۱ بررسی تاثیر نوع مینرال، کلسیناسیون و افزودنی کربنات کلسیم بر خواص جذب کاتیون نیکل  
رس‌ها  
الهه سواد کوهی، رحیم نقی‌زاده، حمیدرضا رضایی
- ۱۳ سنتز و مشخصه‌یابی نانوساختار سه لایه جاذب امواج مایکروویو در محدوده فرکانسی Ku  
فرهود حیدری، مهرداد منطقیان، سید سلمان سید افقهی، محمد جواد تقی زاده
- ۲۵ اعمال، مشخصه‌یابی، بررسی ریزساختاری و مقایسه رفتار شوک حرارتی پوشش‌های سد  
حرارتی دو لایه و درجه بندی شده حاصل از تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی لایه‌های  
فلز/سرامیک  
نسیم نایب پاشایی، سید حسین سیدین، محمدرضا ابوطالبی، حسین سرپولکی، سید محمد مهدی  
هادوی
- ۵۳ امکان‌سنجی بهبود کیفیت فلدسپات‌های استان اصفهان به منظور استفاده در صنایع کاشی و  
سرامیک  
سیدمحمدرئوف حسینی، محمدرضا عزیزی‌نیا، ابراهیم عظیمی، علی احمدی عامله
- ۶۷ بررسی خواص مغناطیسی و توانایی تولید گرما توسط نانوذرات  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  تهیه شده به  
روش هم‌رسوبی  
لیلا رخشا، سید مرتضی مسعودپناه، مرتضی تمیزی فر
- ۷۹ سنتز دما پایین کاربید سیلیسیم نانو سایز به روش منیزوترمال با استفاده از پیش سازه‌های نانو  
لوله کربنی و نانو لوله کربنی عامل دار شده  
دانیال دانایی، امیرعباس نوربخش، پروانه عسگریان
- ۹۱ بررسی تاثیر دانسیته جریان اعمالی بر روی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش اکسید تیتانیوم  
ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی  
حسن بختیاری‌زمانی، احسان صائب‌نوری، سید علی حسن‌زاده تبریزی



## بررسی تاثیر نوع مینرال، کلسیناسیون و افزودنی کربنات کلسیم بر خواص جذب کاتیون نیکل رس‌ها

الهه سوادکوهی، رحیم نقی‌زاده\*، حمیدرضا رضایی

دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

\*rnaghizadeh@just.ac.ir

### چکیده:

برای جذب نیکل از پساب‌های صنعتی، مواد مختلف مانند رس‌ها، سیلیکات‌های کلسیم و زئولیت‌ها پیشنهاد شده است که در این تحقیق از کائولن تایوان، کائولن زنوز و بنتونیت چاه طالب به صورت خام، کلسینه شده و حاوی افزودنی اکسید کلسیم استفاده شده است. برای بررسی کلسیناسیون، آنالیز حرارتی افتراقی و افت وزنی (DTA+TG)، سه نمونه رس فوق تهیه شد. دمای  $700^{\circ}\text{C}$  برای کائولن‌ها و دمای  $800^{\circ}\text{C}$  برای بنتونیت به عنوان دمای مناسب کلسیناسیون انتخاب گردید. به نمونه‌های کلسینه شده  $10\%$  کلسیا اضافه شد و پس از پخت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$ ، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از آنها تهیه شد که نمایشگر وجود احتمالاً فاز آمورف به همراه مقداری آنورتیت و ولاستونیت بود. برای بررسی جذب نیکل یک گرم از مواد جذب مختلف شامل رس‌های خام و کلسینه شده و حاوی افزودنی کلسیا به طور جداگانه در محلول  $50\text{mg/L}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. پس از آن میزان نیکل باقی‌مانده توسط دستگاه پلاسما جفت شده القایی (ICP) تعیین شد. نتایج نشان داد که در حالت خام، کائولن ایرانی و در حالت استفاده از کلسیا، متاکائولن خارجی دارای  $10\%$  اکسید کلسیم بهترین جذب‌ها بودند و اینکه افزودن مقادیر بیشتر از  $10\%$  وزنی اکسید کلسیم به کائولن ایرانی تاثیر منفی بر جذب داشت. بنتونیت خام و حاوی  $10\%$  وزنی کلسیا از بنتونیت کلسینه شده جذب نیکل بهتری داشت.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ اسفند ۱۳۹۵

پذیرش: ۱۹ دی ۱۳۹۶

### کلید واژه:

رس، جذب نیکل، کلسیناسیون، آنورتیت، کائولن زنوز، کربنات کلسیم

## ۱- مقدمه

مختلف، اسمز معکوس و جذب سطحی و تعویض یونی استفاده می‌گردد که روش جذب و تعویض یونی در بیشتر تحقیقات و کارهای صنعتی، به دلیل قابلیت کاربرد این روش برای انواع آلاینده‌ها، ظرفیت بالای تصفیه، سینتیک سریع و امکان بازیابی یون‌های فلزات سنگین با ارزش به کار رفته است [۲۰]. از رس‌ها، سیلیکات‌های کلسیم، زئولیت‌ها،

وجود فلزات سنگین در پساب‌های صنعتی حاصل از معدن کاری، صنایع فلزی و سایر فعالیت‌های صنعتی مشکل جدی محیط زیستی در قرن حاضر است. برای رفع مشکل فوق از روش‌های مختلفی مانند رسوب شیمیایی، فیلتراسیون‌های



شده است. کار مقایسه‌ای فوق و همچنین کامپوزیت حاوی متاکائولینیت و آلومینوسیلیکات‌های کلسیمی کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه مابین جذب کاتیونی یک ساختمان دولایه‌ای (کائولینیت) با یک ساختمان سه لایه‌ای (مونت موری لونیت) نیز اهمیت خاصی دارد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

بتونیت چاه طالب استان خراسان جنوبی شهرستان فردوس بخش سرایان، کائولن ایرانی زنوز شرکت صنایع خاک چینی ایران کد ZWMK1 و کائولن خارجی تایوان (NC35) بعنوان مواد اولیه رسی انتخاب گردید. همچنین از کربنات کلسیم تجاری و با خلوص ۹۹/۵٪ به عنوان منبع تامین اکسید کلسیم استفاده شد. برای تهیه محلول نیکل برای آزمایش جذب از سولفات نیکل شش آبه  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  تجاری با خلوص ۹۹/۵٪ استفاده شد. جدول یک آنالیز شیمیایی رس‌های مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد که آنالیز شیمیایی رس‌های کائولنی توسط شرکت‌های عرضه کننده داده شده و آنالیز بتونیت توسط دستگاه XRF ساخت کمپانی PHILIPS مدل PW1480 به دست آمده است.

سه نمونه رس مورد نظر شامل بتونیت، کائولن ایرانی و کائولن خارجی پس از آسیاب از الک مش ۲۰۰ ( $75\mu\text{m}$ ) عبور داده شد. سپس هر سه نوع رس در خشک کن  $110^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا رطوبت آنها از بین برود. جهت تعیین دماهای عملیات حرارتی هریک از رس‌ها، آنالیز حرارتی با استفاده از دستگاه DTA<sup>۱</sup> و TG<sup>۲</sup> مدل

هیدروکسی‌آپاتیت، کربن فعال بعنوان مواد جاذب استفاده شده است که به رس‌های کائولنی و بتونیتی به دلیل ظرفیت تعویض کاتیونی بالا توجه ویژه‌ای شده است [۳و۲].

رس‌ها، آلومینوسیلیکات‌های آبداری هستند که به دلیل جایگزینی ایزومورفیسم دارای سطوح باردار منفی می‌باشند که کاتیون‌های مختلفی مثل  $\text{Na}^+$  و  $\text{K}^+$  برای جبران بار در سطح آنها جذب شده‌اند. حذف آلاینده‌ها توسط رس‌ها از طریق تعویض یونی و یا جذب و یا هر دو انجام می‌پذیرد. بنابراین رس‌ها همواره دارای کاتیون‌ها و آنیون‌های قابل تعویض در سطح و لبه خود هستند. این یون‌ها می‌توانند بدون تاثیر بر ساختار مینرال‌های رسی با یون‌های دیگر تعویض شوند. سطح مخصوص بزرگ، پایداری شیمیایی و مکانیکی، ساختار لایه لایه، ظرفیت تعویض کاتیونی بالا، رس‌ها را به عنوان مواد جاذب بسیار عالی مطرح کرده است [۴].

علاوه بر رس‌های خام، رس‌های کلسینه شده به‌ویژه متاکائولن، رس‌های عملیات شیمیایی شده با اسیدها نیز در تصفیه پساب‌های صنعتی بررسی شده است. کاربرد آلومینوسیلیکات‌های کلسیمی حاصل از سنتز مخلوط کائولن و کربنات کلسیم در دمای بالای  $900^\circ\text{C}$  مثل آنورتیت،  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  و ژلیت  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  در جذب کاتیون‌ها به‌ویژه  $\text{Ni}^{2+}$  بررسی شده‌اند [۵، ۶]. این آلومینوسیلیکات‌ها از طریق روش‌های شیمیایی نیز تهیه شده‌اند [۲]. آلومینوسیلیکات‌های فوق به‌صورت بلورین داربستی، لایه‌ای و آمورف سنتز شده‌اند.

در این تحقیق روی جذب  $\text{Ni}^{2+}$  با دو نوع کائولن و یک نوع بتونیت به‌صورت خام و کلسینه شده و همچنین مخلوط پخت شده آن‌ها با ۱۰ درصد وزنی  $\text{CaO}$  در  $900^\circ\text{C}$  کار

<sup>1</sup> Differential Thermal Analysis

<sup>2</sup> Thermogravimetry



رس‌های موردنظر، ۹۰٪ وزنی رس کلسینه شده با مقدار مناسب کربنات کلسیم برای رسیدن به ۱۰٪ وزنی CaO مخلوط گردید و درون کوره الکتریکی با سرعت ۱۰°C/min در دمای ۹۰۰°C به مدت سه ساعت قرار گرفت و کامپوزیت‌های حاصله نیز به مدت یک ساعت در آسیاب ماهواره‌ای آسیاب گردید. جهت شناسایی فازها از پراش اشعه ایکس (XRD) دستگاه JEOL-JDX8030 با تشعشع CuK $\alpha$  استفاده شد. همچنین از نرم افزار High XPert Score Plus برای جستجوی فازها استفاده گردید.

STA504 ساخت کشور آلمان با سرعت ۱۰°C/min در اتمسفر هوا از دمای محیط تا ۱۲۰۰°C انجام گرفت و سپس دمای کلسیناسیون هریک از رس‌ها مشخص گردید. هریک از رس‌ها به طور جداگانه در بوته آزمایشگاهی ریخته شد و در دمای مورد نظر به دست آمده از DTA+TG در کوره مدل AZAR F11L به مدت سه ساعت و با سرعت ۱۰°C/min قرار داده شد. پس از کلسیناسیون هر سه نوع رس به مدت یک ساعت در آسیاب ماهواره‌ای آسیاب شدند. برای بررسی تاثیر CaO بر جذب کاتیون نیکل توسط

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مواد اولیه مصرفی

کد رس	محل معدن	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	L.O.I
K1	خاک چینی ایران	۶۵	۲۲	۱/۵	۰/۳۵	۰/۷۵	۰/۳۵	۰/۲۵	۰/۰۴	۸/۵
K2	تایوان	۴۷/۸	۳۶/۶	۰/۱	۰/۲	۰/۹	۰/۱	۱/۴	۰/۱	۱۲/۸
B	چاه طالب	۶۷/۲۴	۱۵/۴۸	۲/۹۹	۴/۵۴	۱/۹۲	۰/۹۸	۰/۴۰	۰/۲۱	۵/۴۶

اندازه گیری شد. با توجه به این میزان نیکل باقی مانده در محلول اولیه (۵۰mg/l)، می‌توان غلظت نیکل تعادلی در هر محلول را به دست آورد و بنابراین میزان نیکل جذب شده توسط هر نمونه رسی مشخص می‌گردد.

### ۳- نتایج و بحث

آنالیز فازی از هریک از مواد اولیه مصرفی شامل بنتونیت، کائولن ایرانی و کائولن خارجی توسط الگوی پراش اشعه ایکس انجام شد تا فازهای موجود در هریک از مواد رسی شناسایی شود که در شکل ۱ مشاهده می‌شود. K1 نشان دهنده کائولن ایرانی، K2 کائولن خارجی و B بنتونیت است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد کائولن ایرانی و خارجی

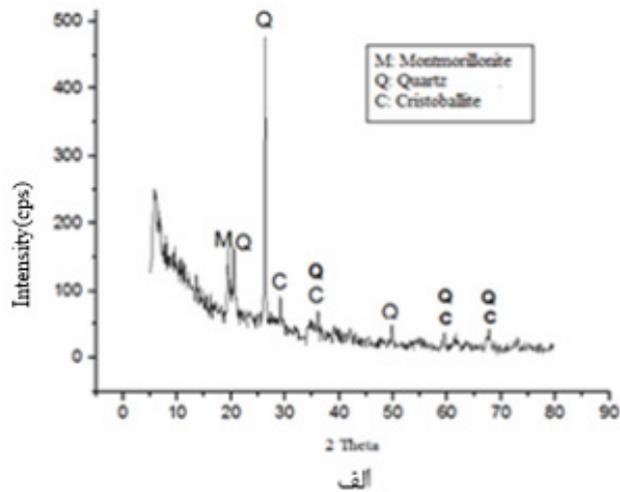
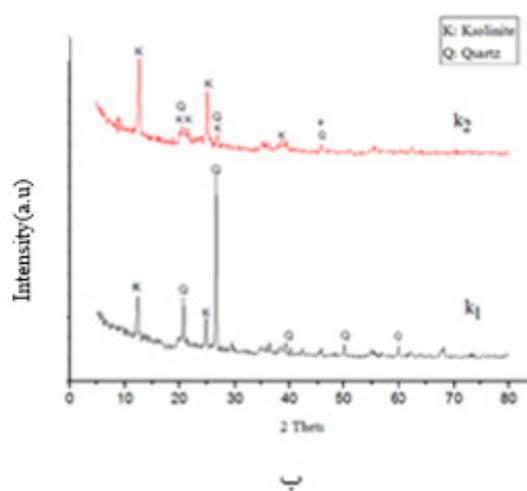
محلول استاندارد نیکل، از انحلال نمک سولفات نیکل شش آبه ساخت شرکت Merck در آب دیونیزه با روش ذکر شده توسط برخی محققین [۷] به دست آمد. به منظور بررسی جذب، یک گرم از جاذب‌های مورد نظر مورد استفاده در این پژوهش به طور جداگانه درون بشر حاوی ۱۰۰ml از محلول ۵۰mg/l ریخته شد و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰rpm در دمای محیط (۲۵°C) قرار داده شد. بعد از ۲۴ ساعت هم خوردن، محلول توسط دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰rpm و مدت زمان ۱۰ دقیقه از جاذب جدا شد و میزان نیکل باقی مانده درون محلول با استفاده از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی<sup>۱</sup> مدل ICPS-7000 ver.2

<sup>۱</sup> Inductively Coupled Plasma



می‌باشد. بنتونیت چاه طالب حاوی مینرال‌های مونتموریلونیت، کوارتز و کریستوبالیت است.

حاوی مینرال‌های اصلی کائولینیت و کوارتز است. در برگه مشخصات کائولن ZWMK1 میزان کوارتز ۳۱٪ گزارش شده است که XRD آن نیز نمایشگر مقدار بالای آن

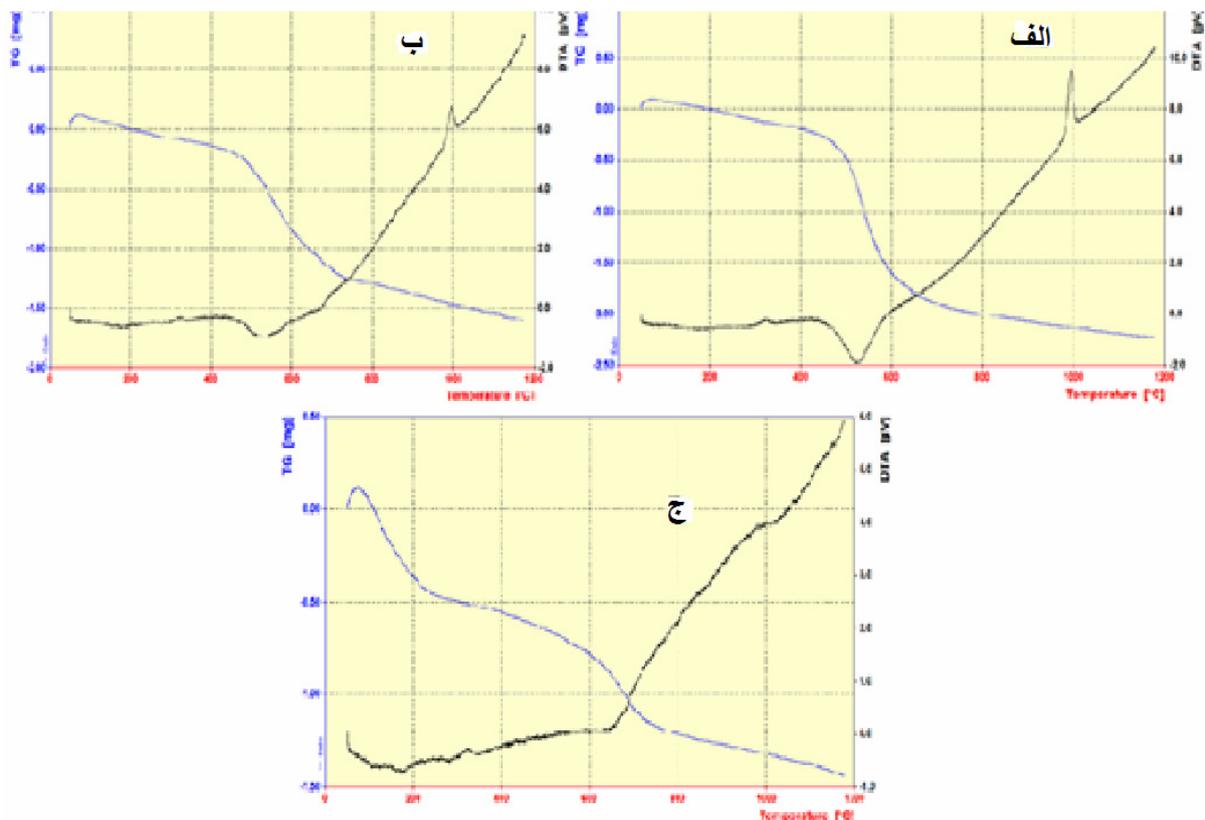


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های رسی خام: الف) بنتونیت، ب) کائولن ایرانی و خارجی

دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  و مرحله دوم در دمای حدود  $600^{\circ}\text{C}$  تا  $720^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. این کاهش وزن‌ها مربوط به خروج آب جذب شده بین ورقه‌های سیلیکات و دهیدروکسیل شدن مونتموریلونیت است. جهت انتخاب دمای کلسیناسیون در هر یک از این نمونه‌ها از مشتق نمودار حاصل از آنالیز حرارتی نمونه‌ها استفاده می‌شود. طبق نمودار در جایی که پیک گرماگیر پایان می‌یابد، دمای آن مکان دمای مورد نیاز جهت کلسیناسیون کائولن محسوب می‌شود. دمای مطلوب جهت کلسیناسیون هر دو نوع کائولن، دمای حدود  $700^{\circ}\text{C}$  و بنتونیت دمای  $800^{\circ}\text{C}$  انتخاب گردید و زمان کافی سه ساعت برای کلسیناسیون نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

### ۳-۱- بررسی رفتار حرارتی و انتخاب دمای کلسیناسیون نمونه‌ها

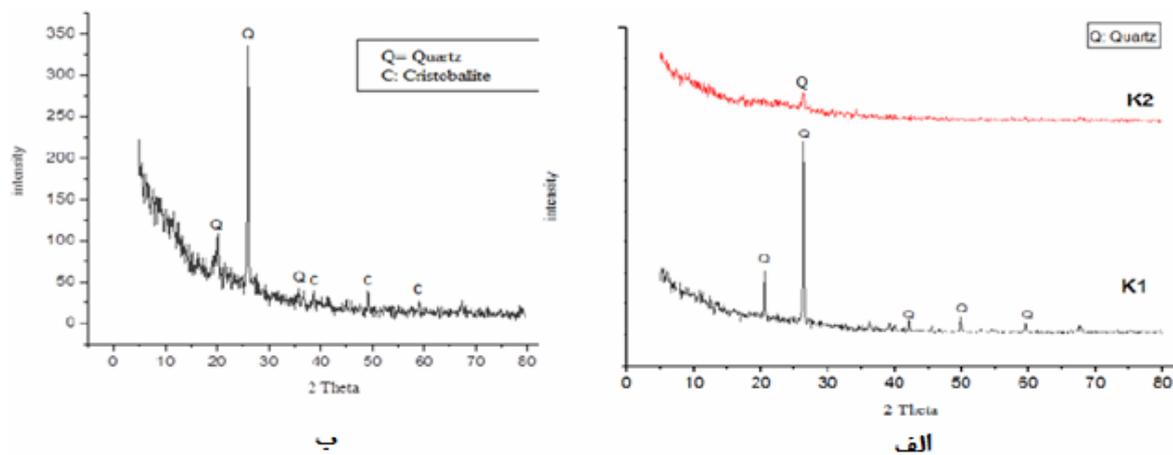
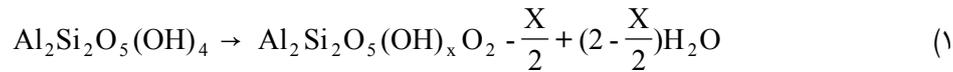
منحنی‌های DTA-TG نمونه کائولن ایرانی و خارجی و بنتونیت تا دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  در شکل دو آمده است. در منحنی DTA-TG هر دو نمونه K1 و K2، یک پیک گرماگیر در محدوده دمای  $450^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که مرکز پیک گرماگیر در دمای حدود  $530^{\circ}\text{C}$  واقع است و مربوط به خروج آب ساختاری کائولن و دهیدروکسیل شدن مینرال کائولینیت و تشکیل فاز متاکائولن می‌باشد. پیک گرمازای اصلی برای این دو نوع کائولن در دمای حدود  $995^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که مربوط به تشکیل فاز اسپینلی است که از متاکائولینیت متبلور می‌شود. منحنی DTA-TG نمونه بنتونیت دو مرحله کاهش وزن را در



شکل ۲- منحنی‌های DTA-TG (الف) نمونه کائولن خارجی (ب) کائولن ایرانی (ج) بنتونیت

دهنده فاز آمورف می‌باشد. با توجه به ساختمان کائولینیت و وجود OHهایی که به Al در هشت وجهی اتصال دارند و موضع OHها که با روش اسپکترومتری مادون قرمز انتقالی فوریه (FTIR) معلوم می‌شود، می‌توان حدس زد که در حین کلسیناسیون، خروج OHها در یک دما صورت نمی‌گیرد و در محدوده دمایی که وسعت آن بستگی به میزان جایگزینی ایزومورفیسم در کائولینیت یا به عبارتی نظم و بی نظمی کائولینیت دارد، رخ می‌دهد [۹] به طوری که این محدوده بین  $400-650^{\circ}\text{C}$  و  $500-650^{\circ}\text{C}$  متغیر است. خروج آب نیز در فرمولاسیون به صورت زیر نشان داده شده است [۹] و [۱۰].

پس از کلسیناسیون از نمونه‌ها XRD گرفته شد تا تغییرات ایجاد شده در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاصل مورد بررسی قرار گیرد. نتایج الگوی XRD بنتونیت بعد از کلسیناسیون نشان دهنده از بین رفتن فاز مونتموریلونیت در حد شناسایی اشعه ایکس و باقی ماندن فازهای کوارتز و کریستوبالیت است و زمینه الگوی بنتونیت نمایشگر وجود فاز آمورف می‌باشد که به دلیل خروج OHها از ساختار، شبکه بلوری به ویژه در قسمت هشت وجهی‌ها دچار تخریب شده است [۸]. همچنین از دو کائولن کلسینه شده نیز (متاکائولن) XRD گرفته شد که نتایج الگوی XRD هر دو نوع متاکائولن نمایشگر کوارتز و زمینه پیک‌ها نیز نشان



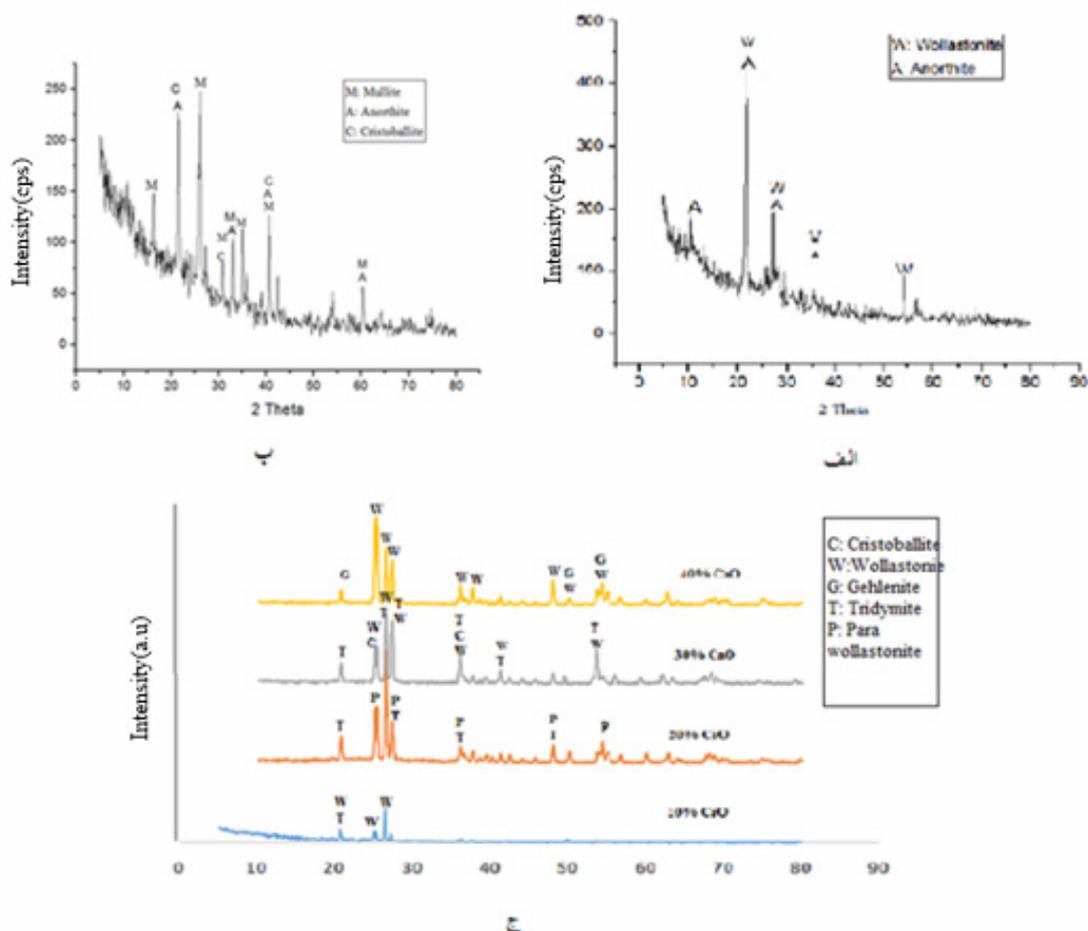
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس

الف) نمونه‌های کائولن ایرانی (K1) و خارجی (K2) کلسینه شده در  $700^\circ\text{C}$  (ب) بنتونیت کلسینه شده در  $800^\circ\text{C}$

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در متاکائولن خارجی حاوی ۱۰ درصد CaO مقداری مولایت مشاهده می‌گردد در حالی که مطابق منابع بایستی احتمال تشکیل مولایت نسبت به فازهای مختلف آلومینوسیلیکات کلسیمی در این سیستم بسیار ناچیز باشد [۶، ۱۱]. این موضوع نشان می‌دهد که این فاز به صورت موضعی تشکیل شده است زیرا که CaO لازم برای تشکیل آنورتیت حدود ۲۰٪ وزنی و برای ژلنیت حدود ۴۰٪ وزنی می‌باشد [۵]. در حالی که میزان CaO افزوده شده ۱۰٪ می‌باشد. دلیل عدم مشاهده مولایت برای کائولن ایرانی زنونز در ۱۰ درصد وزنی کمبود کائولینیت اولیه در آن می‌باشد زیرا که کائولینیت آن حدود ۵۷٪ وزنی گزارش شده است [۱۲].

### ۳-۲- اثر افزودن کلسیت به نمونه‌های رسی

الگوی پراش اشعه ایکس مخلوط رس‌های کلسینه شده و کربنات کلسیم پس از پخت در دمای  $900^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در شکل ۴ آورده شده است. هدف از افزودن کربنات کلسیم ایجاد فاز آنورتیت می‌باشد که مطابق کارهای قبلی [۲]، جذب نیکل مناسبی دارد. دلیل انتخاب میزان ۱۰٪ وزنی CaO در ابتدای کار، ایجاد کامپوزیت حاوی متاکائولن و آنورتیت می‌باشد تا هر دو بتوانند با هم جذب مناسبی را ایجاد کنند. دلیل کاربرد متاکائولن و متا بنتونیت به جای مواد خام کائولن و بنتونیت استفاده از بی نظمی در متاکائولن و متا بنتونیت برای انجام سریع‌تر واکنش تشکیل آنورتیت می‌باشد.

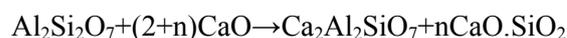


شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های مختلف پس از پخت در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت (الف) متابنتونیت حاوی ۱۰٪ وزنی CaO، (ب) متاکائولن خارجی حاوی ۱۰٪ وزنی CaO، (ج) متاکائولن ایرانی حاوی درصدهای مختلف CaO.

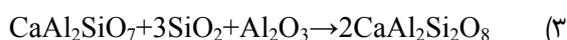
با توجه به دمای پخت در اینجا که  $900^{\circ}\text{C}$  می‌باشد احتمال وجود فاز مایع بسیار اندک است و بنابراین اکثر اتفاقات در حالت جامد رخ می‌دهد. دلیل عدم تشکیل مولایت یکی عدم وجود فاز مایع است که موجب انتقال سریع تر Al و Si گردد و دیگری موضوع ضریب نفوذ بالای کلسیم در متاکائولینیت می‌باشد به طوری که این عامل موجب می‌شود که حتی به صورت نیمه تعادلی فاز ژلینیت  $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$  که درصد CaO بالاتری نسبت به آنورتیت  $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$  دارد، ابتدا تشکیل گردد.

هنگام حرارت دادن متاکائولن یا کائولینیت با کلسیت یا کلسیا مطابق واکنش زیر ابتدا ژلینیت تشکیل می‌گردد [۱۱].

(۲)



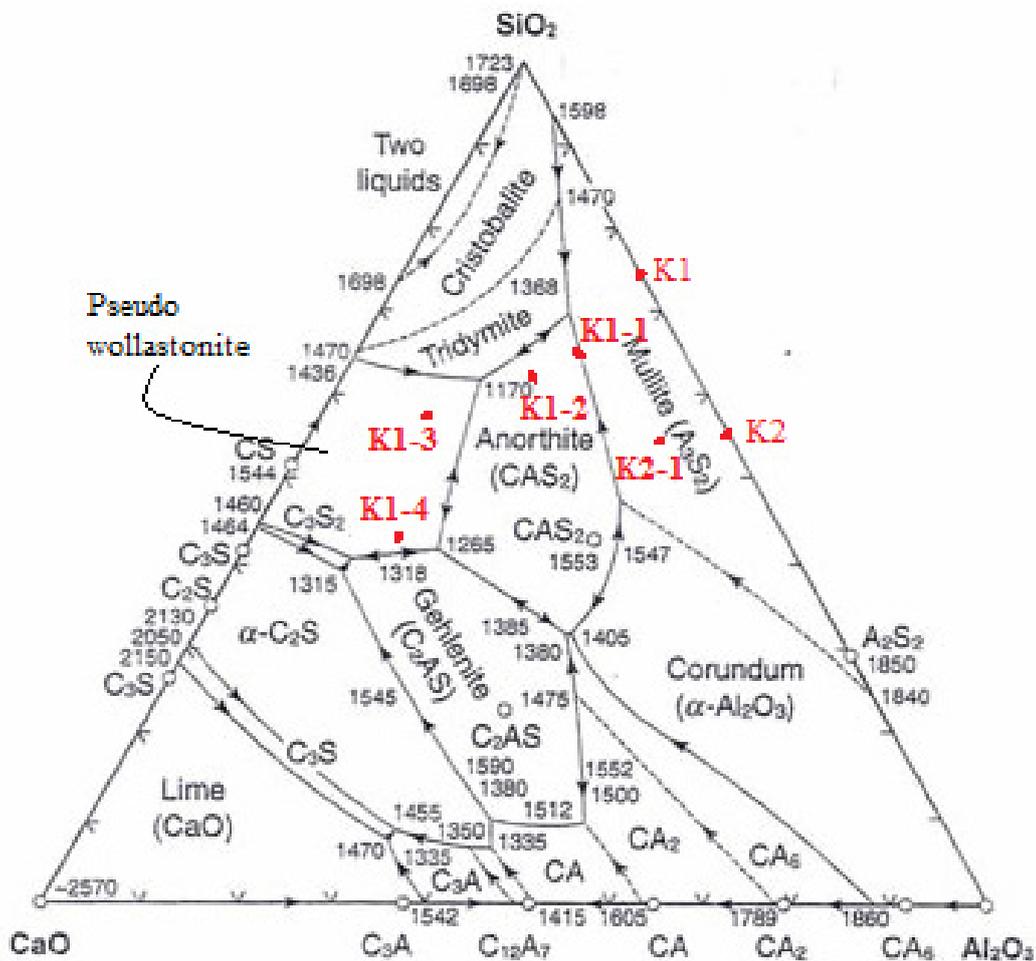
در مرحله بعد، ژلینیت تشکیل شده به دلیل واکنش با متاکائولن باقیمانده و کوارتز باقی مانده به آنورتیت تبدیل می‌گردد.





متاکائولن خارجی حاوی  $SiO_2$  ۵۶/۶۳٪ و  $Al_2O_3$  ۴۳/۳۶٪ در نظر گرفته شده است. با در نظر گرفتن افزودنی‌ها نقاط مربوط به متاکائولن‌ها بدون افزودنی و با افزودنی‌ها در شکل مشخص گردیده است. مطابق پیش بینی دیاگرام فازهای جدول ۲ انتظار می‌رود. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در حالت تعادلی، مولایت بایستی تشکیل گردد ولی به دلایل ذکر شده تشکیل نمی‌شود.

دلیل سوم عدم تشکیل مولایت در حد کافی در سیستم مطالعه شده، شباهت ساختاری متاکائولینیت به ژلینت می‌باشد. شکل ۵ دیاگرام سه جزئی  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$  را به همراه نقاط ۱۰٪ تا ۴۰٪ افزودنی  $CaO$  به متاکائولن ایرانی (K1) تا  $K_{1-4}$  و ۱۰٪ افزودنی  $CaO$  به متاکائولن خارجی (K2) را نشان می‌دهد. فرض گردیده است که متاکائولن‌ها فقط حاوی  $SiO_2$  و  $Al_2O_3$  می‌باشند. بنابراین آنالیز متاکائولن ایرانی  $SiO_2$  ۷۴/۷۱٪ وزنی و  $Al_2O_3$  ۲۵/۲۹٪ و آنالیز



شکل ۵- دیاگرام سه جزئی  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $CaO$  و نقاط ۱۰٪ تا ۴۰٪ افزودنی  $CaO$  به متاکائولن ایرانی (K1, K1-10%CaO (K1-1), K1-20%CaO (K1-2), K1-30%CaO (K1-3), K1-40%CaO (K1-4), K2, K2-10%CaO (K2-1)).

جدول ۲- فازهای پیش‌بینی شده از دیاگرام فاز  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  برای ترکیب‌های مورد مطالعه

کد	فازها
K1	مولایت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-1	مولایت- آنورتیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-2	مولایت- آنورتیت- شبه ولاستونیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-3	آنورتیت- شبه ولاستونیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K1-4	آنورتیت- شبه ولاستونیت- ژلنیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K2	مولایت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)
K2-1	مولایت- آنورتیت- (کریستوبالیت-تریدیمیت)

### ۳-۳- بررسی میزان جذب

میزان نیکل باقی‌مانده پس از انجام آزمایشات جذب در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که از جدول ۳ مشاهده می‌گردد کلسیناسیون کائولن‌ها روی جذب نیکل، به‌ویژه در مورد کائولن خارجی تاثیر مثبت داشته است که احتمالاً به دلیل ایجاد فاز آمورف بیشتر متاکائولینیت در آن به دلیل میزان بالای کائولینیت اولیه کائولن خارجی می‌باشد. افزودن  $\text{CaO}$  به متاکائولن ایرانی به احتمال زیاد به دلیل داشتن سیلیس آزاد زیاد و تشکیل فاز بلورین بیشتر ولاستونیت  $\text{CaO.SiO}_2(\text{CS})$  (مطابق شکل ۴-ج) نسبت به ژلنیت  $(\text{C}_2\text{AS})$  و آنورتیت  $(\text{CAS}_2)$  نتوانسته است نقش مثبتی را داشته باشد این موضوع حتی در درصدهای بالای  $\text{CaO}$  تشدید می‌گردد، زیرا که ساختار ولاستونیت داربستی یا ورقه‌ای نیست تا بتواند از طریق مبادله راحت کاتیونی، نقش مهمی در جذب داشته است [۵]. ولیکن با افزودن  $\text{CaO}$  به متاکائولن خارجی یعنی در نمونه  $\text{K2-10\%CaO}$  همان‌طور که از شکل ۴-ب مشاهده می‌گردد مخلوطی از فازهای

متاکائولن و فاز جدید آنورتیت با زمینه حالت آمورف وجود دارد که نمایشگر کامپوزیتی بودن می‌باشد. هم متاکائولن و هم آنورتیت جاذب‌های خوبی برای  $\text{Ni}^{2+}$  می‌باشند و بدین ترتیب کمترین مقدار باقی‌مانده نیکل در این نمونه به دست آمده است. در برخی از مطالعات درصد جذب کاتیون نیکل توسط آلومینوسیلیکات کلسیمی سنتز شده از روش مخلوط پودرهای کائولن و کلسیت برابر ۷۶٪ و برای آلومینوسیلیکات کلسیمی سنتز شده از طرف روش شیمیایی و با استفاده از مواد اولیه نیترات کلسیم و نیترات آلومینیوم و تترائیل ارتوسیلیکات برابر ۸۸٪ به دست آمده است [۵، ۲] که در مقایسه با مخلوط  $\text{K2+10\%CaO}$  که برابر با ۹۷٪ می‌باشد که نمایشگر تاثیر مثبت، افزودن حدود ۱۰ درصد  $\text{CaO}$  به متاکائولن می‌باشد. هرچند که بایستی مطالعات دقیق روی سینتیک و مکانیزم جذب صورت می‌گیرد زیرا که شرایط دما، غلظت، میزان مواد اولیه و غیره بایستی در مقایسه نتایج لحاظ گردید. مقایسه نتایج مربوط به بنتونیت خام، کلسینه شده و حاوی ۱۰ درصد  $\text{CaO}$  نمایشگر آن می‌باشد که هر سه حالت



آنورتیت و بی‌نظمی موجود در آن یا همان حالت کامپوزیتی متاکائولینیت و آنورتیت نسبت داد. البته به دلیل حضور مقداری ولاستونیت جذب آن کمتر از نمونه کامپوزیتی متاکائولن خارجی حاوی ۱۰ درصد CaO شده است.

وضعیت جذب کاتیون نیکل توسط آن مطلوب می‌باشد و در محدوده مورد نظر قرار داد. دلیل جذب در بنتونیت خام را می‌توان به سطح ویژه بالای آن و در نوع کلسینه شده به افزایش اندازه تخلخل‌ها و بی‌نظم شدن آن [۸] و در نمونه‌های حاوی CaO مطابق شکل ۴-الف به وجود

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمایشات جذب نیکل توسط هریک از نمونه‌های مورد مطالعه

ماده اولیه	میزان نیکل باقیمانده (ppm) از محلول ۵۰ PPM
۱ کائولن ایرانی (k1) خام	۱/۵۵
۲ کائولن خارجی (k2) خام	۹/۸۵
۳ بنتونیت خام (B)	۲/۰۲
۴ بنتونیت کلسینه شده	۲/۲۲
۵ K1 کلسینه شده	۱/۱۵
۶ K2 کلسینه شده	۲/۰۶
۷ K1+10%CaO	۱/۴۸
۸ K2+10%CaO	۱/۱۱
۹ B+10%CaO	۱/۷۹
۱۰ K1+20%CaO	۲۵/۱۵
۱۱ K1+30%CaO	۳۶/۸
۱۲ K1+40%CaO	۴۲/۶

به دلیل ایجاد همزمان فازهای حاوی متاکائولن و آلومینوسیلیکات کلسیمی آنورتیتی موجب بهبود قابل ملاحظه جذب نیکل گردید.

- بنتونیت خام، کلسینه شده و حاوی ۱۰ درصد وزنی CaO هر سه در حدود هم جذب کاتیون نیکل دارند و به نظر می‌رسد که کاربرد خود بنتونیت خام برای جذب نیکل از بنتونیت کلسینه شده و حاوی CaO بهتر می‌باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

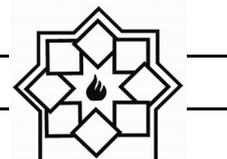
- دمای مناسب برای کلسیناسیون کائولن زنون و تایوان  $700^{\circ}\text{C}$  و بنتونیت چاه طالب  $800^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که پس از کلسیناسیون فازهای کائولینیت و مونتموریلونیت کاملاً ناپدید شده و به جای آنها فازهای آمورف تشکیل شده است و فاز کوارتز باقی مانده نیز موجود بوده است.

- افزودن ۱۰ درصد وزنی CaO به متاکائولن خارجی



## مراجع

- Journal of material and Engineering, pp. 37-45, 2013.
- [6] V. Kumar Jha, Y. Kameshima, K. Okada, K.J.D. Mackenzie, "Ni<sup>2+</sup> uptake by amorphous and crystalline Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> synthesized by solid-state reaction of Kaolinite," Separation and purification technology, pp. 200-215, 2004.
- [7] Q. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. G. uzul, "Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite," Water Research, Vol 37, pp. 948-952, 2003.
- [8] V. Zivica, M. T. Palou, "Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite," Composites, pp. 436-445, 2015.
- [9] G. Kakali, T. Perrak, S. Tsivilis, E. Badogiannis, "Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity," Applied Clay Science, pp. 73-80, 2001.
- [10] A. Tironi, M. A. Trezza, A. N. Scian, E. F. Irassar, "Kaolinitic calcined clays: Factors affecting its performance as pozzolans," Construction and Building Materials, pp. 276-281, 2012.
- [1] S. Malamis, E. Katsou, "A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite Examination of process parameters, kinetics and isotherms," Journal of Hazardous Materials, pp. 428-461, 2013.
- [2] س. آهنگری، ر. نقی زاده، ح. رضایی، "بررسی خواص جذب کاتیونی ترکیبات بر پایه CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> سنتز شده به روش شیمیایی،" نشریه علم و مهندسی سرامیک جلد ۳، صفحات ۴۷-۶۱، ۱۳۹۳.
- [3] R. Zhu, Q. Chen, Q. Zhou, Yunfei Xi, J. Zhu, Hongping He, "Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water, A review," Applied Clay Science, Vol 123, pp. 239-258, 2016.
- [4] K. Gopal Bhattacharyya, S. Sen Gupta, "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review," Advances in Colloid and Interface Science, Vol 140, pp. 114-131, 2008.
- [5] M. S. Saghian, R. Naghizadeh, H. Sarpoolaky, "Cation uptake properties of calcium aluminosilicate," Iranian



- [11] K. Traore, T. S. Kalors, P. Blanehart, "Ghelenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix," Ceramic International, Vol 29, pp. 377-383, 2003.
- [12] A. Souri, F. Golestani-Fard, R. Naghizadeh, S. Veiseh, "An investigation on Pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment," applied clay science, Vol 103, pp. 34-39, 2015.

## سنتز و مشخصه‌یابی نانوساختار سه لایه جاذب امواج مایکروویو در

## محدوده فرکانسی Ku

فرهود حیدری<sup>۱\*</sup>، مهرداد منطقیان<sup>۲</sup>، سید سلمان سید افقهی<sup>۳</sup>، محمد جواد تقی زاده<sup>۴</sup><sup>۱</sup> دانش آموخته رشته مهندسی نانو فناوری، نانومواد، دانشگاه تربیت مدرس<sup>۲</sup> استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس<sup>۳</sup> استادیار دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)<sup>۴</sup> استادیار دانشکده شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)

\* farhod.heidari@modares.ac.ir

## چکیده:

در این تحقیق نانوکامپوزیت هسته- پوسته پلی آنیلین- نانولوله کربنی (CNT- PANI) از طریق پلیمریزاسیون بذر افشانی ساخته شده است. تست‌های XRD و UV-Vis، FTIR، TEM، SEM پلیمریزاسیون بذر افشانی ساخته شده است. تست‌های XRD و UV-Vis، FTIR، TEM، SEM نمونه‌های ساخته شده نشان دهنده رسوب نانوذرات اکسیدی نیکل- کبالت بر سطح (CNT- PANI) می‌باشد. انجام تست مغناطیس سنجی ارتعاشی نمونه‌های سنتز گردیده قبل و بعد از عملیات حرارتی آنیل به ترتیب مغناطیس اشباع  $0.93 \text{ emu/g}$  و  $1.96 \text{ emu/g}$  و نیز نیروی پسماندزادی  $26/5$  و  $1200$  اورستد را نشان می‌دهد. اتلاف انعکاسی امواج مایکروویو برخوردار بررسی گردیده و افزایش میزان جذب را با افزایش مقدار نانوذرات توزیع شده در زمینه پلی یورتان از ۱ تا ۱۰ درصد وزنی شاهد بوده‌ایم. بیشترین میزان اتلاف انعکاسی در نمونه‌های ساخته شده جذب حاوی ۱ و ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات ساخته شده به ترتیب  $3/81$ - دسی بل در فرکانس  $15/79$  گیگاهرتز و  $7/13$ - در فرکانس  $17/04$  گیگاهرتز می‌باشند.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۳ اردیبهشت ۱۳۹۶

پذیرش: ۱۰ دی ۱۳۹۶

## کلید واژه:

پلیمریزاسیون بذر افشانی، هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی، جذب امواج مایکروویو

## ۱- مقدمه

پلیمرهای هادی؛ پلی آنیلین (PANI)، بعنوان ماده جاذب مناسب امواج مایکروویو شناخته شده است. از جمله مزایای این پلیمر می‌توان به سنتز آسان، هزینه کمتر، ویژگی‌های مناسب، ثبات حرارتی و شیمیایی، دانسیته کم، هدایت الکتریکی قابل تنظیم و بالا در محدوده فرکانسی مایکروویو اشاره نمود [۵-۷]. گزارش گردیده است که در حضور

مواد جاذب امواج مایکروویو به طور وسیعی در تکنولوژی اخفای هواپیماها، تداخل تصاویر تلویزیونی در ساختمان‌های بلند؛ اتاق تاریک مایکروویو و همچنین تداخل امواج الکترومغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۴]. در بین



نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ )، خاصیت جذب امواج مایکروویو توسط پلیمرهای هادی جاذب اصلاح گردیده است [۸]. به عنوان یک ماده جاذب می‌توان به نانولوله‌های کربنی اشاره نمود که نسبت به جاذب‌هایی چون پودرهای فلزی و فریتی، دانسیته بسیار کمتری داشته و دارای خاصیت جذب بالایی می‌باشد [۹، ۱۰]. در این پژوهش، نانولوله‌های کربنی با پلی آنیلین همچون بعضی از تحقیقاتی که در گذشته انجام گرفته است جفت شده‌اند [۱۱-۱۴]، جنبه نوآوری تحقیق سنتز اکسید نیکل و کبالت از طریق احیای یون‌های  $Ni^{2+}$  و  $Co^{2+}$  بر سطح شاخه‌های پلی آنیلین در محیطی با دمش گاز آرگون می‌باشد. در نهایت خواص مغناطیسی و جذب امواج مایکروویو توسط این نانوذرات مطالعه گردیده‌اند. در این تحقیق نانوذرات مغناطیسی بر سطح نانولوله‌های کربنی رسوب داده شده‌اند در این پژوهش از عامل فعال کننده سطحی سمی و مخرب محیط زیست استفاده نگردیده و توسط اعمال پوشش پلیمری بر سطح نانولوله‌های کربنی مکان‌های مناسب برای جوانه‌زنی و رشد نانوذرات مغناطیسی ایجاد گردیده است. روش سنتز مورد استفاده شیمیایی بوده و برخلاف روش‌های فیزیکی معمول در ساخت نانوذرات نیاز به استفاده از تجهیزات گران قیمت وجود ندارد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

آنیلین (شرکت مرک)، نانولوله‌های کربنی (با طول ۱۰ الی ۳۰ میکرومتر، قطر خارجی ۱۰ الی ۲۰ نانومتر و مساحت سطحی بیش از ۲۰۰ متر مربع بر گرم از شرکت نوترینو)، هیدروکلریک اسید، آمونیوم پرسولفات، نیترات نیکل ۶ آبه، نیترات کبالت ۶

آبه، سدیم بورو هیدرات، هیدروکسید سدیم و اتیلن گلیکول، اسید سولفوریک و اسید نیتریک از شرکت MP هلند و اتانول از شرکت پارس شیمی ایران خریداری شده است.

### ۲-۲- آماده سازی

#### ۲-۲-۱- سنتز CNT- PANI با ساختار

##### هسته - پوسته

در ابتدا ۱۷۵ میلی لیتر محلول اسیدی حاوی اسید نیتریک و اسید سولفوریک با نسبت حجمی ۲ به ۵ تهیه نموده و ۱ گرم نانولوله کربنی چند دیواره را به آن اضافه نموده و عمل توزیع توسط دستگاه ماوراصوت حمامی به مدت ۶ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. در ادامه سوسپانسیون حاصل گردیده فیلتر شده و توسط آب مقطر تا رسیدن PH به حدود ۵، عمل شستشو ادامه پیدا کرد سپس نانولوله‌های کربنی در داخل کوره و تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردیدند. در ادامه، ۱ گرم نانولوله کربنی در ۵۰ سی سی محلول آبی حاوی ۳/۷۱ سی سی اسید هیدروکلریک اضافه گردیده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت در طی این زمان، ۷/۰۴ سی سی آنیلین قطره قطره به مخلوط اضافه گردید سپس عمل همزنی به طور پیوسته در حمام یخ در دمای حدود ۰ الی ۴ درجه سانتی‌گراد انجام گرفته و پلیمریزاسیون با افزودن قطرات محلول آمونیوم پرسولفات (۰/۰۶ گرم آمونیوم پرسولفات در ۱۰۰ سی سی آب مقطر) آغاز گردید و عمل همزنی به مدت ۱۲ ساعت ادامه پیدا کرد. در نهایت مخلوط واکنش فیلتر گردیده و توسط آب مقطر چندین مرتبه شسته شد و محصول بدست آمده در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد کوره به مدت ۲ ساعت خشک گردید.



(SEM) مدل VEGA/TESCAN-LMU و نیز دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss- EM10C-80 KV استفاده شد. خواص مغناطیسی توسط مغناطیس سنج ارتعاشی (VSM) مدل LAKESHORE VSM 7404, Lake Shore Cryotronics, Inc., USA و خواص مربوط به جذب امواج مایکروویو توسط دستگاه تحلیل گر شبکه برداری VNA مدل E8263BAgilent Technologies انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی ریزساختاری

##### ۳-۱-۱- طیف سنجی مادون قرمز

شکل ۱- الف طیف حاصل از نانو کامپوزیت (Ni, Co) oxide - PANI- CNT می باشد. باندهای مشخصه در موقعیت های ۱۱۱۱ بر سانتی متر و ۱۶۴۶ بر سانتی متر به ترتیب مربوط به حالت کششی در ارتعاش C-C و C=C می باشند که می توان آنها را به ساختار نانولوله های کربنی یا پلی آنیلین نسبت داد. باندهای مشخصه در موقعیت ۱۴۵۶ بر سانتی متر مربوط به وضعیت کششی پیوند C=C حلقه بنزنی در ساختار پلی آنیلین می باشد. همچنین پیک مشاهده گردیده در موقعیت ۱۲۷۶ بر سانتی متر را می توان به حالت کششی پیوند C-N در ساختار پلی آنیلین نسبت داد. بر طبق این نتایج؛ حضور پلی آنیلین تایید می گردد [۱۵]. باندهای مشاهده گردیده در موقعیت های ۱۳۹۰ و ۳۴۴۰ بر سانتی متر مربوط به گروه های کربوکسیلیک اسید ایجاد گردیده بر سطح نانولوله های کربنی می باشند و باند مشاهده گردیده در موقعیت ۱۰۲۳ بر سانتی متر مربوط به لرزش

#### ۲-۲-۲- آلابیدن CNT- PANI با نانوذرات

##### اکسیدی نیکل - کبالت

۳۰ میلی گرم CNT-PANI، ۱۱۰ میلی گرم نیترات نیکل ۶ آبه و ۱۱۰ میلی گرم نیترات کبالت ۶ آبه را به ۵۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول اضافه نموده و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت حمامی قرار گرفت. ۱۶۲ میلی گرم هیدروکسید سدیم و ۷۸۰ میلی گرم سدیم بوروهیدرات را در ۱۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول حل نموده و این محلول، تحت دمش گاز آرگون و در مدت ۳۰ دقیقه قطره قطره به سوسپانسیون تهیه گردیده اضافه گردید. در نهایت همزنی ترکیب حاصل گردیده به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و تحت دمش گاز آرگون ادامه پیدا کرد. جداسازی نانوذرات از محلول توسط سانتریفیوژ و با ۲۰۰۰ دور بر دقیقه انجام گرفت و شستشو توسط اتانول انجام شد و در نهایت خشک نمودن همانند مراحل قبل انجام گرفت. مقداری از ماده ساخته شده را جهت بررسی اثر اندازه نانو ذره و اثر افزایش کریستالینیتی بر خواص مغناطیسی در دمای ۵۰۰°C تحت عملیات حرارتی آنیلینگ، در کوره خلا قرار گرفته شدند.

##### ۲-۳- مشخصه یابی

طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه FT-IR مدل Bruker و طیف سنجی مرئی فرا بنفش با استفاده از دستگاه UV- Vis مدل PerkinElmer انجام گرفت. برای شناسایی ترکیب فازی پودر سنتز شده از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل XMD 300 که منبع X-ray مورد استفاده در آن تفنگ، نشر کننده CuK $\alpha$  بود استفاده شد و انجام عملیات پراش در محدوده ۱۰-۸۰ درجه صورت گرفت. جهت بررسی مورفولوژی پودر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی



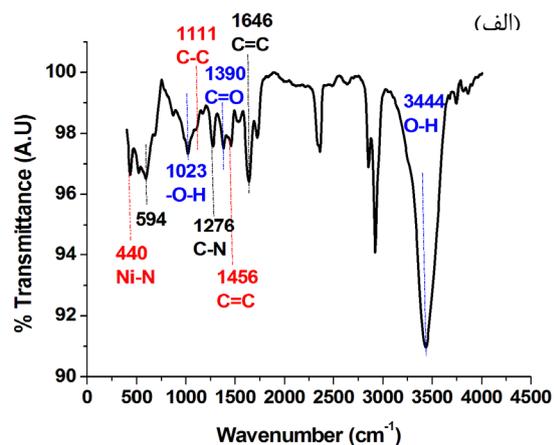
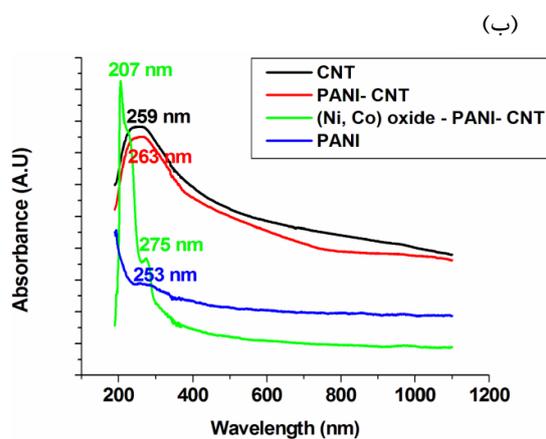
نانومتر و ۲۵۳ نانومتر نشان داده‌اند.

در کامپوزیت CNT-PANI پیک جذبی در طول موج ۲۶۳ نانومتر مشاهده گردیده است که بترتیب به میزان ۴ نانومتر و ۱۰ نانومتر در مقایسه با پیک‌های مشاهده گردیده در طیف‌های CNT و PANI اختلاف دارد که علت آن می‌تواند ناشی از ناشی از فعل و انفعال انجام گرفته بین نانو لوله‌های کربنی و لایه پلیمری و حالت الکترونی القا شده باشد که در اثر آن، فعل و انفعال بین موقعیت‌های ایمینی در پلی آنیلین و گروه‌های کربوکسیلیک موجود در سطح نانو تیوب‌ها انجام گرفته و تسهیل در جابجایی الکترونی در داخل کامپوزیت نتیجه می‌گردد، و لذا افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت پلیمری را خواهیم داشت [۲۰] در طیف حاصل از نانو کامپوزیت دوپ شده توسط عناصر نیکل، کبالت و اکسیژن؛ پیک‌هایی را در موقعیت‌های ۲۰۷ نانومتر و ۲۷۵ نانومتر مشاهده می‌نماییم؛ این نتایج نشان دهنده‌ی افزایش جذب نور در محدوده فرابنفش می‌باشد و نشان می‌دهد که فلزات انتقالی نیکل، کبالت و نیز اکسیژن سبب افزایش فاصله‌ی نوار ظرفیت و هدایت در نانو کامپوزیت PANI-CNT گردیده است.

اعوجاجی پیوند O-H می‌باشد [۱۶]. باند ۱۲۷۶ بر سانتی‌متر به وضعیت کششی نامتقارن پیوند C-N ساختار پولارون مولکول‌های پلی آنیلین می‌باشد [۱۷]. پیک مشاهده گردیده در موقعیت ۴۴۰ بر سانتی‌متر را می‌توان به کشش داخلی پیوند کووالانسی کوئوردیناسیونی Ni-N نسبت داد که از طریق ایجاد پیوند بین یون‌های نیکل و جفت الکترون‌های غیر پیوندی موجود در ساختار پلی آنیلین حاصل گردیده‌اند [۱۸]. پیک‌های مشاهده گردیده در موقعیت‌های ۴۴۰ و ۵۹۴ بر سانتی‌متر نیز از طریق ارتعاش یون‌های نیکل و کبالت ایجاد گردیده‌اند؛ جابجایی اندکی در موقعیت این پیک‌ها نسبت به آنچه که در مقالات قبلی گزارش گردیده‌اند مشاهده می‌گردد [۱۹].

### ۳-۱-۲- آنالیز طیف مرئی - فرابنفش

طیف UV-Vis حاصل گردیده از نانو لوله‌های کربنی، پلی آنیلین و کامپوزیت نانولوله کربنی- پلی آنیلین و نیز کامپوزیت نانولوله کربنی- پلی آنیلین- اکسید (نیکل، کبالت) در شکل ۱- ب نشان داده شده است. نانولوله کربنی و پلی آنیلین به ترتیب پیک‌های جذبی در موقعیت‌های ۲۵۹



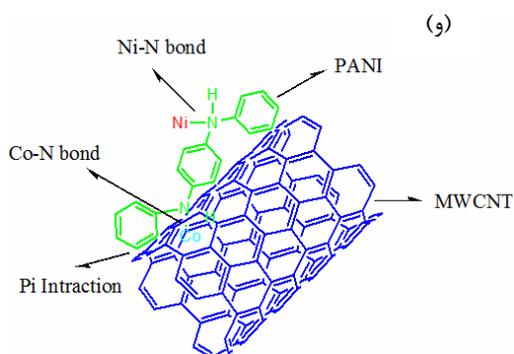
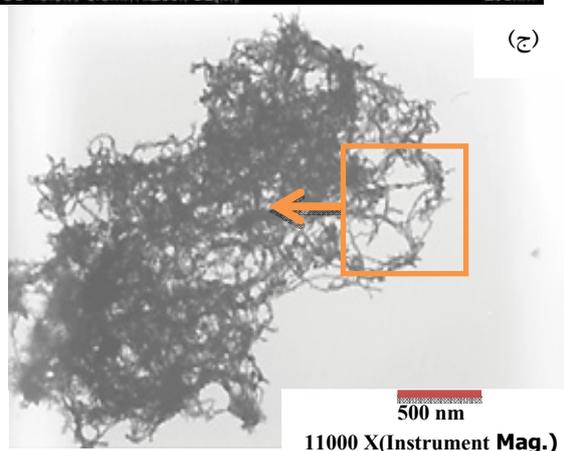
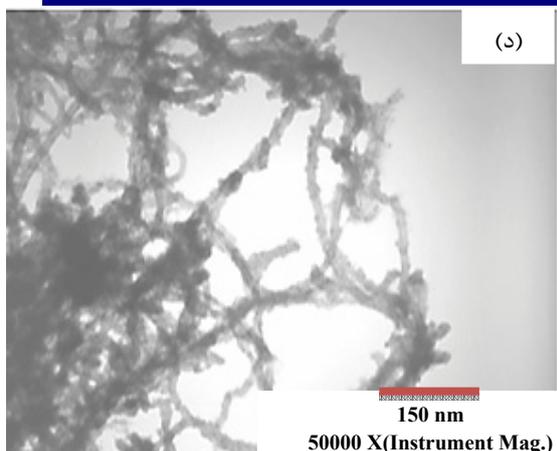
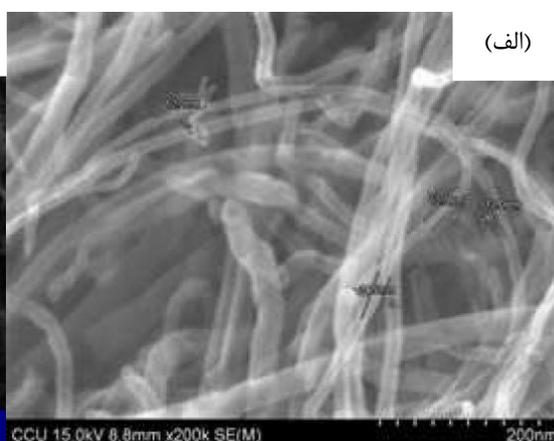
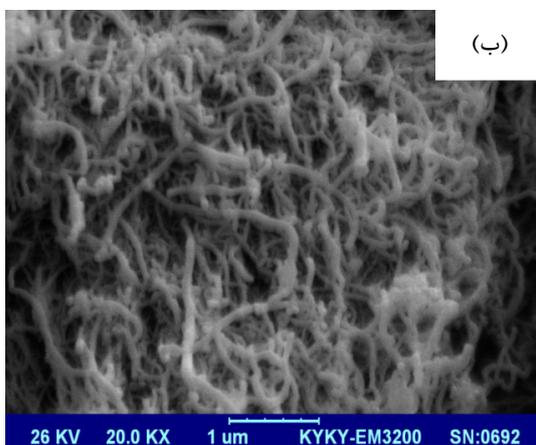
شکل ۱- (الف) - طیف FTIR حاصل از نانو کامپوزیت (Ni, Co) oxide - PANI-CNT (ب) - طیف مرئی - فرابنفش حاصل از PANI, CNT, PANI-CNT و نانو کامپوزیت (Ni, Co) oxide - PANI-CNT



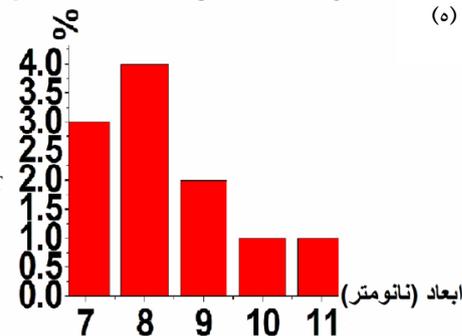
### ۳-۱-۳- بررسی ریزساختاری و کمیتی

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانولوله‌های کربنی و نانوکامپوزیت PANI- CNT نشان داده شده است.

در شکل (۲- الف و ب) بترتیب تصاویر حاصل از



توزیع ذرات در سطح نانولوله های کربنی



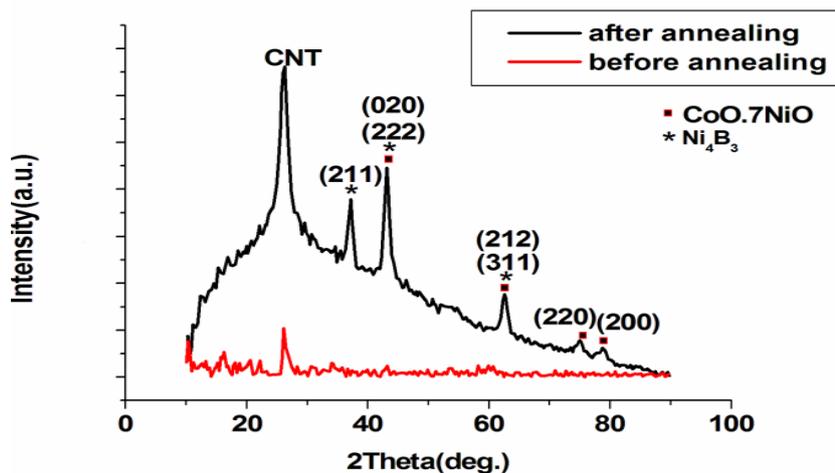
شکل ۲- الف- تصویر SEM از نانولوله‌های کربنی ب- تصویر SEM از نانوساختار PANI- CNT ج- د- تصویر TEM از نانوساختار PANI- CNT (Ni, Co) oxide - ه- منحنی ستونی توزیع اندازه نانوذرات رسوب داده شده بر سطح PANI- CNT و- شماتیک نانوکامپوزیت نهایی



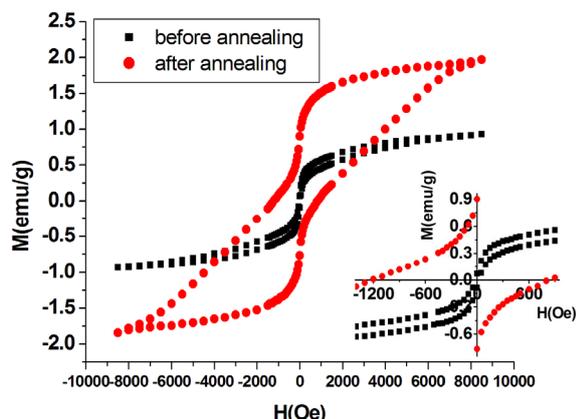
### ۳-۱-۴- طیف پراش پرتو ایکس

بر طبق شکل ۳، در نمونه قبل از آنیل، تنها یک پیک و در موقعیت  $2\theta = 26.10^\circ$  مشاهده گردیده است که مربوط به انعکاس از صفحات (۰۰۲) نانولوله‌های کربنی می‌باشد [۲۱]، علت عدم مشاهده پیک دیگری را می‌توان ناشی از آمورف بودن نانوذرات موجود در ترکیب دانست. در الگوی پراش حاصل از نمونه آنیل شده، پیک‌های مشخصه‌ای در موقعیت‌های  $2\theta$  برابر  $43.13^\circ$ ،  $62.63^\circ$ ،  $75^\circ$ ،  $78.87^\circ$  و  $80^\circ$  (۲۰۰) مشاهده می‌گردند که مطابق با کد مرجع PDF2 00-003-0997 بوده و به ساختار مکعبی وجوه پر  $CoO \cdot 7NiO_4$  نسبت داده شده و نیز پیک‌های مشخصه‌ای در موقعیت‌های  $2\theta$  برابر  $37^\circ$ ،  $43.18^\circ$ ،  $47^\circ$  و  $62.6^\circ$  (۲۱۲) مشاهده می‌گردند که مطابق با کد مرجع PDF2 01-073-1793 بوده و به ساختار  $Ni_4B_3$  نسبت داده می‌شود. این الگو بیانگر بلورینگی مناسب بوده و ظهور پیک‌های نسبتاً پهن نیز ناشی از کوچک بودن اندازه ذرات می‌باشد.

همانطور که مشاهده می‌گردد این نانوکامپوزیت دارای مورفولوژی یکنواختی می‌باشد و پوششی بر سطح خارجی نانولوله‌های کربنی اعمال گردیده است و از شکل حاصل از میکروسکوپ الکترونی عبوری (۲-ج-د) و (جدول - ۱)، استنباط می‌گردد که نانوذرات اکسیدی نیکل- کبالت در سطح نانوکامپوزیت PANI- CNT به همدیگر پیوسته و خوشه‌های بزرگتری را تشکیل داده‌اند. نمودار ستونی رسم گردیده در شکل (۲-ه) نشان دهنده‌ی توزیع اندازه ذرات در سطح PANI- CNT می‌باشد و توزیع باریکی از اندازه نانوذرات رسوب کرده در محدوده ۷ الی ۹ نانومتر در سطح نانولوله‌های کربنی مشاهده می‌گردد که علت آن را می‌توان به تعداد بالای شاخه‌های پلیمری در سطح نانوکامپوزیت PANI- CNT نسبت داد که مکان‌های مناسبی برای جوانه‌زنی نانوذرات بوده و از آگلومراسیون آنها جلوگیری می‌نمایند و در شکل (۲-و) نیز شماتیک نانوذرات ساخته شده نشان داده شده است.



شکل ۳- الگوی حاصل از پراش پرتو ایکس حاصل گردیده از نانوکامپوزیت‌ها قبل و بعد از عملیات آنیل



شکل ۴- حلقه پسماند مغناطیسی از نانوکامپوزیت‌های ساخته شده قبل و بعد از عملیات آنیل

جدول ۱- تست مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی

نمونه	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
قبل از آنیل	۰/۹۳	۰/۰۷۱	-۲۶/۵
بعد از آنیل	۱/۹۶	۰/۹	-۱۲۰۰

علاوه بر این، همانطور که ذکر شد میزان مغناطیس اشباع از ۰/۹۳ emu/gr به ۱/۹۶ emu/gr افزایش یافته است؛ در حقیقت فعل و انفعال تبدیلی در ترکیبات فری مغناطیسی مثبت بوده و جهت گیری اسپین‌ها نسبت به همدیگر در جهت موازی می‌باشند اما زمانی که اندازه ذره کاهش می‌یابد درصد قابل توجهی از اتم‌ها و اسپین‌ها در سطح نانوذرات قرار می‌گیرند [۲۲]، عدد همسایگی اتم‌های موجود در سطح کمتر از اتم‌های داخلی نانوذرات می‌باشد و از آنجایی که گشتاورهای مغناطیسی تمایل به ارتعاش دارند و در سطح آزادی عمل بیشتری یافته‌اند در نتیجه عدم جفت‌شدگی و اندرکنش نامناسب بین دو قطبی‌های مغناطیسی این اتم‌ها را خواهیم داشت بنابراین بی‌نظمی اسپین‌ها اصطلاحاً منجر به ایجاد لایه مرده در سطح نانوذرات می‌گردد [۲۳]؛ با انجام آنیل و افزایش اندازه نانوذرات،

اندازه دانه‌ی نانوذرات اکسیدی با استفاده از رابطه شرر محاسبه گردیده است:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این رابطه  $d$  اندازه دانه،  $\beta$  پهناى پیک در وسط ارتفاع بلندترین پیک و  $K$  مقدار ثابت می‌باشد. اندازه توسط دانه در فازهای  $\text{Ni}_4\text{B}_3$  و  $\text{CoO} \cdot 7\text{NiO}$  بترتیب ۱۳/۱ نانومتر و ۱۳/۳ نانومتر می‌باشند. بنابراین با در نظر گرفتن طرح حاصل از پراش اشعه ایکس و آنالیزهای قبلی نتیجه می‌گیریم که قبل از عملیات آنیل نانوکامپوزیتی حاوی نانوذرات اکسیدی نیکل- کبالت آمورف به همراه نانولوله‌های کربنی و پلی آنیلین و بعد از عملیات آنیل اکسید نیکل- کبالت و بورید نیکل بلورینه به همراه نانولوله‌های کربنی حاصل گردیده است.

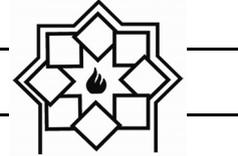
### ۳-۲- تحلیل مغناطیسی

#### ۳-۲-۱- بررسی خواص مغناطیسی با

#### استفاده از مغناطیس سنج نمونه

#### ارتعاشی

همانطور که در شکل ۴ و جدول ۲ مشاهده می‌گردد نمونه آنیل شده رفتار فری مغناطیسی نرم داشته و مغناطیس اشباع نمونه و نیروی پسماندزدا نسبت به نمونه آمورف افزایش قابل توجهی داشته است. افزایش نیروی پسماندزدا بیانگر آن است که عبور از مانع انرژی موجود برای تغییر جهت محور آسان مغناطیسی با انجام آنیل، دشوارتر گردیده است.



$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[ j \left( \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) f.d \right] \quad (3)$$

$\epsilon_r$  و  $\mu_r$  بترتیب بیانگر نفوذپذیری مغناطیسی مختلط و گذردهی الکتریکی مختلط می‌باشند،  $C$  سرعت نور در فضای آزاد،  $f$  فرکانس و  $d$  ضخامت جاذب می‌باشد. در یک جاذب ایده آل، امپدانس ورودی برابر ۱ فرض می‌گردد ( $Z_{in}=1$ ). در شکل ۵، تغییرات اتلاف انعکاسی بر حسب فرکانس در نمونه جاذب از نانوذرات کامپوزیتی حاوی (Ni, Co) oxide- PANI- CNT گزارش گردیده است. میانگین اتلاف انعکاسی در محدوده فرکانسی Ku (۱۲,۴ تا ۱۸ گیگاهرتز) برای نمونه‌های حاوی ۱ و ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات به ترتیب ۱/۱۴- دسی بل و ۴/۷- دسی بل می‌باشد.

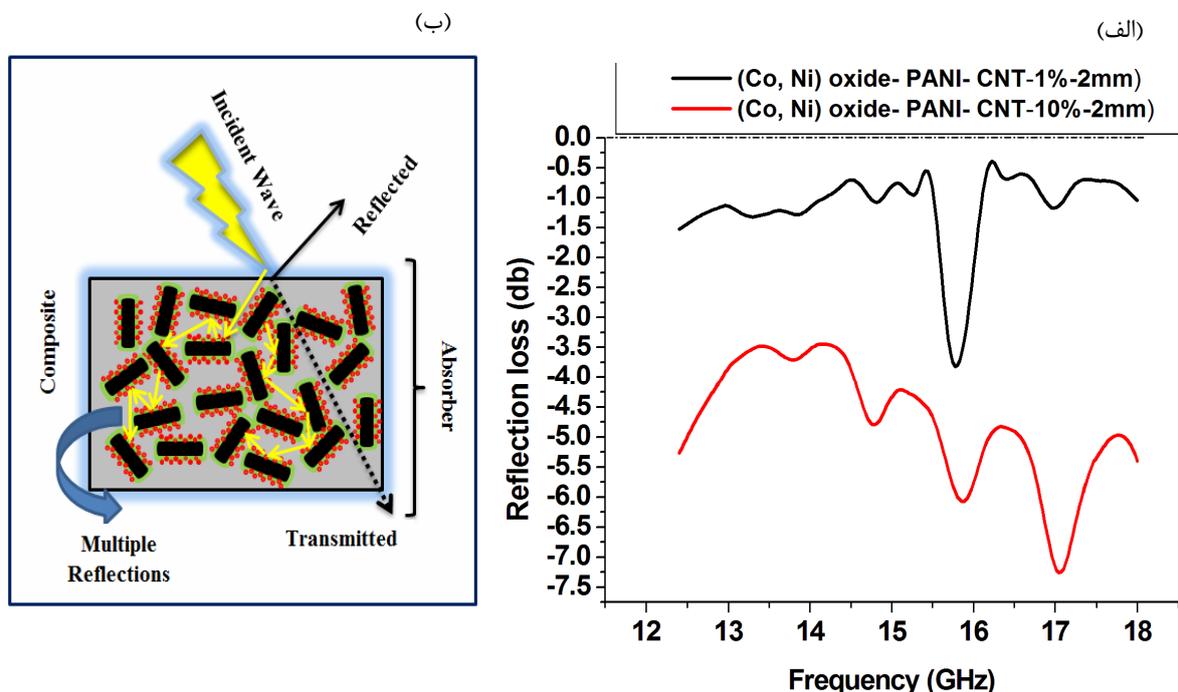
مساحت لایه مرده کاهش یافته و در نتیجه افزایش گشتاورهای دوقطبی‌های مغناطیسی منجر به افزایش مغناطیس اشباع گردیده است.

### ۳-۲-۲- جذب امواج میکروویو

اتلاف انعکاسی (RL) میدان‌های الکترومغناطیسی برخوردی بر سطح مواد پوشش داده شده بر زیر لایه‌ی هادی به صورت ذیل تعریف گردیده است [۲۴]:

$$R(\text{dB}) = -20 \log \left| \frac{Z_{in} - 1}{Z_{in} + 1} \right| \quad (2)$$

در این رابطه  $Z_{in}$  امپدانس فصل مشترک جاذب و هوا می‌باشد که مربوط به پارامترهای دی الکتریکی و مغناطیسی مواد جاذب بوده و از رابطه ذیل حاصل می‌گردد [۲۴]:



شکل ۵- تغییرات اتلاف انعکاسی بر حسب فرکانس

الف- برای نمونه‌های جاذب حاوی ۱ و ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات ب- شماتیکی از فرآیند جذب توسط نانوذرات



کبالت در برابر جریانهای گردابی ایجاد شده توسط میدانهای مغناطیسی نیز مکانیزمی موثر در اتلاف انرژی امواج می باشد. با افزایش نانوذرات توزیع گردیده در زمینه همانطور که در منحنی های ۵- الف مشاهده می گردد مکانیزمهای اشاره گردیده با شدت و قدرت بیشتری عمل نموده و در نتیجه انرژی بیشتری از امواج تلف می گردد لذا استفاده از نانوکامپوزیت های چند جزئی سبب فعال گردیدن مکانیزمهای جذب الکترومغناطیسی مختلفی گردیده و در نتیجه جذب مناسب امواج را خواهیم داشت و علاوه بر این بهینه سازی میزان نانوذرات توزیع شده در زمینه نیز منجر به افزایش میزان جذب می گردد.

#### ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت مغناطیسی - دی الکتریکی Ni, Co) oxide - Pani- CNT با موفقیت توسط روش شیمیایی موثر، کم هزینه و ساده سنتز گردیده است که دارای ساختاری هسته- پوسته و زیر خوشه ای می باشد. مشخصه یابی ساختار و ترکیب توسط روش های FTIR، XRD، SEM و TEM و خواص مغناطیسی و نوری آن به ترتیب توسط VSM و UV-Vis انجام گرفت. در نهایت کاربرد این نانوذرات به عنوان جاذب امواج مزاحم در محدوده Ku توسط دستگاه آنالیزگر شبکه برداری انجام شد. از نتایج حاصل از مشخصه یابی و اتلاف انعکاسی می توان استنباط نمود که اتلاف دی الکتریک ناشی از پلاریزاسیون در اجزای نانوکامپوزیت و در فصل مشترک این اجزا با همدیگر می باشد و اتلاف مغناطیسی ناشی از رزونانس فرومغناطیس و اتلاف امواج در دیواره دامنه های مغناطیسی

همانطور که مشاهده می گردد، اتلاف انعکاسی با افزایش درصد نانوذرات توزیع شده در نمونه جذب افزایش می یابد. این نتیجه را می توان بر این اساس توجیه نمود که با افزایش درصد نانوذرات بارگذاری شده انعکاس چند گانه را داشته که منجر به کاهش احتمال گریز امواج برخوردی گردیده و در نتیجه افزایش میزان جذب را شاهد می باشیم، همچنین با افزایش درصد نانوذرات توزیع شده در زمینه، انتقال موقعیت اتلاف ماکزیمم از ۱۵/۷۹ گیگاهرتز به ۱۷/۰۴ گیگاهرتز انجام می گیرد.

توانایی یک جاذب برای جذب مناسب امواج وابسته به پارامترهای مختلفی است که در ذیل به مواردی از آنها اشاره می گردد: الف- بایستی میزان انعکاس از سطح جاذب حداقل باشد و به عبارتی موج توانایی ورود به داخل ماده جاذب را داشته باشد که این امر با تطابق امپدانس بالایی ماده جاذب و هوای اطراف حاصل می گردد. ب- همانطور که در شکل ۵- ب نشان داده شده است، هرچه امکان جابجایی موج در داخل نمونه جاذب بیشتر باشد و از خروج آن جلوگیری گردد آنگاه به نانوذرات بیشتری برخورد نموده و این بر جذب موثر ماده جاذب تاثیر گذار می باشد.

نانوکامپوزیت ساخته شده در این پژوهش متشکل از دو ماده دی الکتریک یعنی نانولوله کربنی و پلی آنیلین هادی و مواد مغناطیسی اکسید نیکل و کبالت می باشد. پلاریزاسیون الکتریکی در فصل مشترک نانولوله کربنی- پلی آنیلین و پلی آنیلین- نانوذرات اکسیدی (نیکل، کبالت) انجام می گیرد که ناشی از اختلاف در هدایت الکتریکی اجزای نانوکامپوزیت می باشد. اتلاف مغناطیسی ناشی از رزونانس فرومغناطیسی بوده و مقاومت الکتریکی اکسید نیکل و



- [6] Sadia. Ameen, Vazid. Ali, M. Zulfequar, M. Mazharul Haq and M. Husain, "Preparation and measurements of electrical and spectroscopic properties of sodium thiosulphate doped polyaniline", *Current Applied Physics*, Vol. 9, pp. 478-483, 2009.
- [7] Sook-Wai. Phang, Tetsuo. Hino, M. H. Abdullah, and Noriyuki Kuramoto, "Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials", *Materials chemistry and physics*, Vol. 104, pp. 327-335, 2007.
- [8] Zhongzhu. Wang, Hong. Bi, Jian. Liu, Tao. Sun and Xianliang. Wu, "Magnetic and microwave absorbing properties of polyaniline/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite", *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 320, pp. 2132-2139, 2008.
- [9] Chen. Wang, Ruitao. Lv, Feiyu. Kang, Jialin. Gu, Xuchun. Gui and Dehai. Wu, "Synthesis and application of iron-filled carbon nanotubes coated with FeCo alloy nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321, pp. 1924-1927, 2009.
- [10] Zhuangjun. Fan, Guohua. Luo, Zengfu. Zhang, Li. Zhou and Fei. Wei, "Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer composites", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 132, pp. 85-89, 2006.
- [11] Wolfgang. Bauhofer and Josef Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 1486-1498, 2009.
- [12] Ying-ke. Zhou, Ben-lin. He, Wen-jia. Zhou, Jier. Huang, Xiao-hong. Li, Bin. Wu and Hu-lin. Li, "Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline

موجود در نانوذرات مغناطیسی می‌باشد. نمونه‌های جذب ساخته شده حاوی ۱ و ۱۰ درصد وزنی از نانوذرات به ترتیب بیشترین میزان جذب ۳/۸۱- دسی بل در فرکانس ۱۵/۷۹ گیگاهرتز و ۷/۳- دسی بل در فرکانس ۱۷/۰۴ گیگاهرتز را نشان داده‌اند.

## مراجع

- [1] S. Kimura, T. Kato, T. Hyodo, Y. Shimizu, and M. Egashira. "Electromagnetic wave absorption properties of carbonyl iron-ferrite/PMMA composites fabricated by hybridization method", *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 312, pp. 181-186, 2007.
- [2] K. H. Wu, W. C. Huang, G. P. Wang, and T. R. Wu. "Effect of pH on the magnetic and dielectric properties of SiO<sub>2</sub>/NiZn ferrite nanocomposites", *Materials research bulletin*, Vol. 40, pp. 1822-1831, 2005.
- [3] Dosoudil, Rastislav, Marianna Ušáková, Jaroslav Franek, Jozef Sláma, and Vladimír Olah, "RF electromagnetic wave absorbing properties of ferrite polymer composite materials", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 304, pp. 755-757, 2006.
- [4] S. M. Abbas, A. K. Dixit, R. Chatterjee, and T. C. Goel, "Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite-polymer composites", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 309, pp. 20-24, 2007.
- [5] Tar-Hwa. Hsieh, Ko-Shan. Ho, Ching-Hung. Huang, Yen-Zen. Wang and Zhi-Long. Chen, "Electromagnetic properties of polyaniline/maghemite nanocomposites: I. The effect of re-doping time on the electromagnetic properties", *Synthetic metals*, Vol. 156, pp. 1355-1361, 2006.



- Seraphin, "A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using egg white", *Scripta Materialia*, Vol. 56, pp. 797-800, 2007.
- [20] T. Jeevananda, Nam Hoon Kim, Seok-Bong Heo, and Joong Hee Lee, "Synthesis and characterization of polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites in the presence of sodium dodecyl sulfate", *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 19, pp. 1754-1762, 2008.
- [21] Parvez A. Shaikh, R. C. Kambale, A. V. Rao and Y. D. Kolekar, "Structural, magnetic and electrical properties of Co-Ni-Mn ferrites synthesized by coprecipitation method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 492, pp. 590-596, 2010.
- [22] D-X. Chen, O. Pascu, A. Roig and A. Sanchez, "Size analysis and magnetic structure of nickel nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 322, pp. 3834-3840, 2010.
- [23] Ramo, Simon, John R. Whinnery and Theodore Van Duzer, *Fields and waves in communication electronics*, John Wiley & Sons, 2008.
- [24] Sun, Shulin, Qiong He, Shiyi Xiao, Qin Xu, Xin Li and Lei Zhou, "Gradient-index meta surfaces as a bridge linking propagating waves and surface waves", *Nature materials*, Vol. 11, pp. 426-431, 2012.
- composites", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 257-262, 2004.
- [13] O'Connell, Michael J., Peter Boul, Lars M. Ericson, Chad Huffman, Yuhuang Wang, Erik Haroz, Cynthia Kuper, Jim Tour, Kevin D. Ausman, and Richard E. Smalley, "Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping", *Chemical physics letters*, Vol. 342, pp. 265-271, 2001.
- [14] Guo, Limin and Zhangquan Peng, "One pot synthesis of carbon nanotube-polyaniline-gold nanoparticle and carbon nanotube-gold nanoparticle composites by using aromatic amine chemistry", *Langmuir*, Vol. 24, pp. 8971-8975, 2008.
- [15] Lee, Huang-Yu, Walter Vogel and Peter Po-Jen Chu, "Nanostructure and surface composition of Pt and Ru binary catalysts on polyaniline-functionalized carbon nanotubes", *Langmuir*, Vol. 27, pp. 14654-14661, 2011.
- [16] Dhand, Chetna, Sunil K. Arya, Surinder Pal Singh, Bhanu Pratap Singh, Monika Datta, and B. D. Malhotra, "Preparation of polyaniline/multiwalled carbon nanotube composite by novel electrophoretic route", *Carbon*, Vol. 46, pp. 1727-1735, 2008.
- [17] S. Quillard, G. Louam, J. P. Buisson, M. Boyer, M. Lapkowski, A. Pron and S. Lefrant, "Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline", *Synthetic metals*, Vol 84, pp. 805-806, 1997.
- [18] Joanna M. Ramos, Maurício T. de M. Cruz, Anilton C. Costa Jr, Otávio Versiane and Claudio A. Téllez Soto, "Fourier transform infrared spectrum: Vibrational assignments using density functional theory and natural bond orbital analysis of the bis (guanidoacetate) nickel (II) complex", *ScienceAsia*, Vol. 37, pp. 247-255, 2011.
- [19] Maensiri, Santi, Chivalrat Masingboon, Banjong Boonchom, and Supapan



## اعمال، مشخصه‌یابی، بررسی ریزساختاری و مقایسه رفتار شوک حرارتی پوشش‌های سد حرارتی دو لایه و درجه بندی شده حاصل از تغییر تدریجی ترکیب شیمیایی لایه‌های فلز/سرامیک

نسیم نایب پاشایی<sup>۱\*</sup>، سید حسین سیدین<sup>۲</sup>، محمدرضا ابوطالبی<sup>۲</sup>، حسین سرپولکی<sup>۲</sup>، سید محمد مهدی هادوی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

<sup>۲</sup> استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

<sup>۴</sup> دانشیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه مالک اشتر

\* nayebpashae@alumni.iust.ac.ir

### چکیده:

پوشش‌های سد حرارتی با هدف عایق کردن اجزای موجود در بخش‌های داغ توربین‌های گازی در جهت افزایش دمای کاری و بازدهی این قطعات مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش، پوشش‌های سد حرارتی معمولی و درجه‌بندی شده از جنس NiCrAlY/YSZ به روش پاشش پلاسمایی بر روی زیرلایه از جنس سوپر آلیاژ Hastelloy-X اعمال شد. نمونه‌ها تحت شوک حرارتی با سیکل معین قرار گرفتند. بررسی متالوگرافی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی و تشخیص فازهای تشکیل شده در سطح به وسیله آنالیز تفرق اشعه ایکس انجام شد. پس از مشخصه‌یابی ترکیبی و ساختاری، تنش ناشی از شوک حرارتی در آنها به کمک روشی نوین اندازه‌گیری شد. در این تحقیق از روش نانوفورورونده برای اندازه‌گیری تنش پسماند در پوشش‌های سد حرارتی بهره برده شده. نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در پوشش درجه بندی شده ریزساختار، تخلخل و ترکیب شیمیایی بطور تدریجی تغییر می‌کند. بررسی سطح ظاهری نمونه‌ها پس از اعمال شوک حرارتی نشان داد که جدایش و لایه لایه شدگی در پوشش سد حرارتی دو لایه در مناطق وسیع تری نسبت به پوشش‌های درجه‌بندی شده اتفاق افتاده است. نتایج اندازه‌گیری تنش بر خلاف سایر روش‌های متداول نانوفورورونده حاکی از آن بود که روش طراحی شده برای اندازه‌گیری تنش بر خلاف سایر روش‌های متداول بدون تخریب نمونه قادر به اندازه‌گیری تنش در امتداد عمق نمونه با دقت قابل قبول می‌باشد.

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۲ مرداد ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۸ آذر ۱۳۹۶

### کلید واژه:

سیستم پوشش سد حرارتی  
درجه‌بندی شده، شوک حرارتی،  
تنش پسماند، نانوفورورونده

منظور ایجاد یک عایق حرارتی در محفظه داغ توربین‌های

گازی مورد توجه قرار گرفته است. بازده کاری توربین‌های

گازی وابسته به دمای گاز داغ ورودی به توربین است و با

### ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از پوشش‌های سد حرارتی به



سرامیکی و لایه واسط فلزی می‌شود. با توجه به آنکه این لایه در اثر حرارت ایجاد می‌شود به آن لایه اکسید رشد یافته حرارتی (TGO)<sup>۱</sup> گفته می‌شود [۱۰-۱۱].

خواص منحصر بفرد پوشش‌های سد حرارتی بکار رفته در قسمت‌های داغ توربین‌های زمینی و هوایی باعث شده است تا در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده بر روی این گروه از پوشش‌های دما بالا انجام شود. با وجود آنکه کاربردهای پوشش‌های سد حرارتی به طور گسترده‌ای افزایش یافته است، اما همچنان شکست زود هنگام ناشی از پوسته شدن پوشش حین کارکرد که می‌تواند فلز بدون پوشش TBC را به طور خطرناکی در معرض گازهای داغ قرار دهد، از اهمیت خاصی برخوردار است. عدم تطابق انبساط حرارتی دو لایه فلزی و سرامیکی در فصل مشترک آنها و رشد لایه TGO<sup>۲</sup> در اثر اکسیداسیون لایه واسط منجر به ایجاد ترک، لایه لایه شدن و پوسته شدن پوشش طی سیکل‌های حرارتی می‌گردد. در نتیجه مطالعات روی بهبود چقرمگی شکست و استحکام چسبندگی پوشش‌های سد حرارتی متمرکز شده است تا عمر کاری و قابلیت اطمینان این پوشش‌ها در دماهای بالا افزایش یابد [۷-۸، ۱۲].

از تکنیک‌های موثر در بهبود عملکرد، بهبود رفتار شوک حرارتی پوشش‌ها و در نتیجه بهبود حفاظت محیطی و افزایش عمر مفید قطعات بخش‌های داغ توربین‌ها، درجه‌بندی نمودن پوشش سد حرارتی است که در کنار عواملی همچون اصلاح ترکیب شیمیایی لایه واسط، اصلاح نوع اکسید محافظ، کنترل دما و تغییرات آن و نیز بهینه سازی روش‌های اعمال پوشش می‌تواند در طراحی و توسعه

افزایش دمای گاز، بازده کاری توربین افزایش می‌یابد. استفاده از پوشش‌های سد حرارتی موجب ایجاد شیب حرارتی و در نتیجه کاهش دمای زیرلایه نسبت به دمای سطح پوشش می‌شود. کاهش دمای زیرلایه موجب افزایش بازده کاری توربین و کاهش میزان جریان خنک کننده می‌شود [۱-۳]. از جمله مزایای پوشش‌های سد حرارتی می‌توان به افزایش دمای گاز داغ بدون افزایش دمای زیرلایه (افزایش راندمان)، کاهش جریان گاز خنک کننده بدون تغییر دادن دمای گاز (افزایش راندمان)، کاهش دمای زیرلایه بدون تغییر دادن جریان گاز خنک کننده (افزایش عمر قطعات)، کاهش تنش‌های حرارتی اجزاء توربین (افزایش عمر قطعات) و استفاده از سوخت‌های مختلف به دلیل محافظت بهتر زمینه در مقابل خوردگی و اکسیداسیون (کاهش هزینه‌ها) اشاره نمود [۴-۶].

پوشش‌های سد حرارتی اغلب از دو لایه تشکیل شده‌اند: لایه رویی- لایه رویی سرامیکی معمولاً از جنس اکسید زیرکونیم ( $ZrO_2$ ) به همراه ۶-۸٪ اکسید ایتریوم جهت پایدارسازی فاز تتراگونال زیرکونیا است. وظیفه اصلی آن کاهش دمای سطح قطعه است [۷-۸]. لایه واسط- ترکیب لایه واسط برای سوپرآلیاژهای پایه نیکل به صورت  $MCrAlY$  ( $M = Co, Ni, Co/Ni$ ) است. وظیفه این لایه فراهم نمودن شرایط سطحی مناسب برای چسبیدن لایه رویی به زیرلایه است. لایه واسط، علاوه بر کاهش عدم تطابق مابین لایه رویی سرامیکی و زیرلایه سوپرآلیاژی، مقاومت به اکسیداسیون و خوردگی داغ را ایجاد می‌کند [۳، ۹]. همچنین در دماهای بالا اکسیداسیون لایه واسط منجر به تشکیل یک لایه اکسیدی در فصل مشترک لایه رویی

<sup>1</sup> Thermally Grown Oxide

<sup>2</sup> Thermally Grown Oxide



نانوفروورونده برای تعیین خواص مکانیکی مواد جامد بالک، لایه‌های نازک و پوشش‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این روش قابلیت تعیین تنش در ابعاد میکرو/نانو را فراهم می‌سازد [۱۴، ۱۷].

روش نانوفروورونده در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۵، ۱۸]. روش نانوفروورونده اغلب برای تعیین خواص مکانیکی مواد جامد بالک، لایه‌های نازک و پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴]. این روش قابلیت تعیین تنش در ابعاد میکرو/نانو را فراهم می‌سازد [۱۹]. روش نانوفروورونده ابزار بسیار قدرتمندی برای تعیین خواص مکانیکی مواد در ابعاد بسیار کوچک است. این روش در واقع مقاومت حرکت یک پروب الماسی را در تماس با یک سطح بر اثر اعمال نیرو در ابعاد نانومتری نشان می‌دهد [۱۹].

به طور کلی، تکنیک نانوفروورونده دو روش برای تعیین تنش دارد: الف- برآورد تنش با استفاده از تکنیک شکست فرورفتگی<sup>۷</sup> و ب- تعیین تنش با استفاده از منحنی P-h فرورونده. روش اول شامل فرورودن فرورونده در ناحیه تحت تنش است تا ترک‌های شعاعی در مرکز محل فرورفتگی ایجاد شود. طول این ترک‌ها به اندازه و علامت تنش محل فرورفتگی حساس است. با اندازه گرفتن طول ترک فرورفتگی‌ها روی سطوح دارای تنش و مقایسه آن با طول ترک روی سطح نمونه بدون تنش، مقدار تنش برآورد می‌شود. بدیهی است که روش‌های توسعه یافته در این تکنیک فقط می‌توانند برای مواد ترد نظیر سرامیک‌ها مورد استفاده قرار گیرد که در آنها هنگامی که بار فرورونده از حد آستانه مشخصی بیشتر شود ترک خوردن ایجاد می‌شود.

7 indentation fracture technique

پوشش‌های نوین با کارایی بالا نقش تعیین کننده‌ای داشته باشد. پوشش سد حرارتی درجه‌بندی شده از پاشش لایه‌های مخلوط با تغییر تدریجی ترکیب فلز و سرامیک حاصل می‌شود، بدین ترتیب که ترکیب پوشش در جهت ضخامت از ۱۰۰ درصد لایه واسط فلزی که مستقیماً بر روی فلز زمینه اعمال می‌شود تا ۱۰۰ درصد لایه رویی سرامیکی برای پوشش نهایی تغییر می‌کند. برای تهیه این نوع پوشش، فرایند پاشش پلاسمایی به دلیل سهولت تأمین پودرهای متفاوت به طور همزمان و قابلیت اجرا برای زیرلایه‌های مختلف به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۷، ۱۲-۱۳].

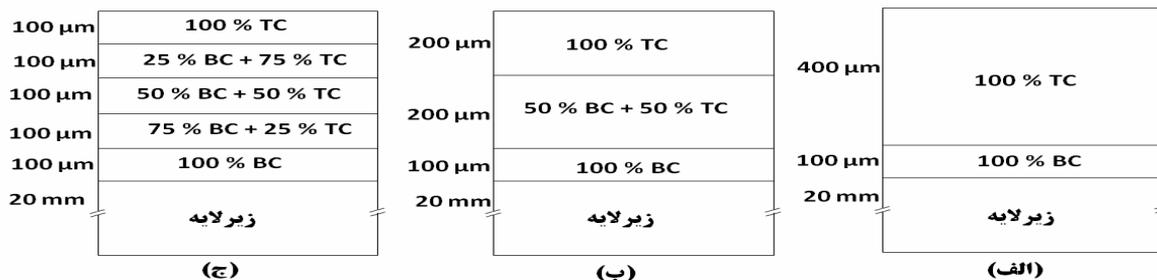
امروزه روش‌های مختلفی برای اندازه‌گیری تنش وجود دارد [۱۴-۱۵]. روش‌های اندازه‌گیری تنش در پوشش‌ها معمولاً به دو گروه روش‌های مخرب و روش‌های غیرمخرب تقسیم می‌شوند. روش‌های غیرمخرب معمولاً برخی پارامترهای مرتبط با تنش را اندازه‌گیری می‌کنند [۱۶]. برخی از روش‌های اندازه‌گیری تنش عبارتند از: پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup>، روش سوراخکاری<sup>۲</sup>، حذف لایه<sup>۳</sup>، پراش نوترون<sup>۴</sup>، طیف سنجی رامان<sup>۵</sup>، نانوفروورونده<sup>۶</sup> که بعضی از آن‌ها مخرب و بعضی غیرمخرب می‌باشند. هر یک از این روش‌ها مزایا و معایب متعددی دارند [۱۴-۱۵]. اغلب روش‌های اندازه‌گیری تنش قادر به محاسبه مقادیر تنش در سطح نمونه می‌باشند و روش‌های مربوط به اندازه‌گیری تنش در عمق نمونه غالباً منجر به تخریب قطعه می‌شوند. در سال‌های اخیر روش

- 1 X-Ray Diffraction
- 2 hole-drilling
- 3 layer removal
- 4 neutron diffraction
- 5 Raman spectroscopy
- 6 Nanoindentation



ساختاری پوشش‌های سد حرارتی معمولی و درجه‌بندی شده به روش پاشش پلاسمایی اعمال می‌باشد. همچنین نتایج مطالعات قبلی نشان داده‌است که تنش پسماند ایجاد شده در هر پوشش، به میزان قابل توجهی به پارامترهای فرایند پوشش‌دهی، آماده‌سازی سطح زیرلایه و نوع ماده پوشش وابسته است. بنابراین لزوم تعیین تنش پسماند برای شرایط مشخص هر مطالعه مطرح می‌گردد. علاوه بر این، مطالعات قبلی مربوط به اندازه‌گیری تجربی تنش پسماند در پوشش و روش‌های پوشش‌دهی متفاوت، تنها محدود به اندازه‌گیری تنش پسماند سطحی و یا میانگین توزیع تنش پسماند در راستای ضخامت پوشش با روش مکانیکی لایه‌برداری پوشش است که نتایج دقیقی ارائه نمی‌دهد [۱۴، ۲۰-۲۲]. از این‌رو در این پژوهش روش تجربی جدیدی بر مبنای کار Mao و همکاران [۲۱] به منظور اندازه‌گیری تنش پسماند با استفاده از روش نانوفرورونده در راستای ضخامت بدون تخریب نمونه و با دقت قابل قبول بررسی شده است.

هنگامیکه فرورفتگی با نیروی متوسط روی سطح مواد ترد ایجاد می‌شود، اثر دایمی با ترک‌های شعاعی در گوشه فرورفتگی ایجاد می‌شود [۱۴]. روش دیگر بر پایه اثر تنش بر منحنی  $P-h$  است. تنش اثر قابل ملاحظه‌ای بر سطح تماس، منحنی بارگذاری و منحنی باربرداری نانوفرورونده دارد، که برای تعیین تنش مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴-۱۵]. منحنی  $P-h$  فرورونده حاوی اطلاعات بسیاری درباره رفتار تغییر فرم مواد مورد آزمایش است. این منحنی نه تنها برای تحلیل خواص مکانیکی همانند مدول الاستیک، سختی، توان کارسختی و چقرمگی شکست، بلکه برای تعیین تنش ماده مورد استفاده قرار می‌گیرد. مطالعات تئوری و تجربی نشان می‌دهد که تنش اثر قابل ملاحظه‌ای بر منحنی  $P-h$  مربوط به خواص مکانیکی اندازه‌گیری شده با استفاده از نانوفرورونده دارد. روش‌های متعددی برای تعیین تنش پسماند از منحنی‌های  $P-h$  فرورونده توسعه یافته‌اند [۱۵]. در این پژوهش، هدف اعمال و مشخصه‌یابی ترکیبی و



شکل ۱- تصویر شماتیک مجموعه سیستم پوشش سد حرارتی شامل زیر لایه و لایه‌های تشکیل دهنده پوشش (الف) پوشش سد حرارتی دولایه، (ب) پوشش سد حرارتی درجه‌بندی شده سه لایه و (ج) پوشش سد حرارتی درجه‌بندی شده پنج لایه

درجه بندی شده روی نمونه مورد نظر و آنالیز مشخصات پوشش است. در این بخش توزیع حرارت و تنش در دو نوع سیستم پوشش سد حرارتی معمولی و درجه‌بندی شده

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این مطالعه هدف اعمال پوشش سد حرارتی معمولی و



مستطیل شکل به طول و عرض ۵ میلی‌متر و ۸ میلی‌متر و ضخامت در حدود ۵ میلی‌متر آماده شدند. به منظور بررسی دقیق‌تر ترکیب سوپرآلیاژ زیرلایه، از آنالیز اسپکتروفوتومتری نشر اتمی استفاده شد که نتایج آن در جدول ۱ آمده است.

سطح جانبی نمونه‌های مربوط به انجام تست نانوفرورونده، پس از Wire Cut، تحت سنباده‌زنی با درجات مختلف از ۶۰ تا ۱۲۰۰ قرار گرفت و سپس پولیش توسط خمیر الماس ۱ میکرون و پارچه ماهوت روی این سطوح انجام شد تا کاملاً براق شود. این آماده‌سازی اولیه به منظور یکنواختی و بررسی لایه‌ها پس از انجام فروروندگی در سطح جانبی انجام شد. برای آماده‌سازی مواد اولیه پاشش، پودرهای مواد اولیه با مشخصات مورد نظر مطابق با جدول ۲ تهیه شدند. به منظور آماده‌سازی پودرهای کامپوزیتی 50% 8YSZ + 25% NiCrAlY، 75% 8YSZ + 25% NiCrAlY و 8YSZ + 75% NiCrAlY از روش آلیاژسازی مکانیکی استفاده شد. به این منظور پودرهای 8YSZ و NiCrAlY با نسبت‌های مورد نظر و با گلوله‌های آلومینایی درون آسیاب گلوله‌ای ریخته شدند و به مدت یک ساعت و با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه مخلوط گردیدند.

فرآیند پوشش دهی با استفاده از دستگاه پاشش پلاسمایی اتمسفری (APS) مجهز به تفنگ Metco 3MB انجام گرفت. به منظور بهبود چسبندگی پوشش، سطح زیرلایه قبل از انجام فرآیند پوشش دهی توسط ذرات آلومینا (ذرات ساییده آلومینا با اندازه ۸۰۰-۷۰۰ میکرومتر) ذره‌پاشی شد تا زبری سطح به حدود ۴-۶ میکرومتر برسد. در مرحله بعد سطح زیرلایه با استفاده از محلول آلی (استون) شستشو داده

بررسی شده است. به منظور ایجاد هندسه مدل از ساختار چندلایه پوشش مطابق با شکل ۱ استفاده شد. در سیستم‌های پوشش سد حرارتی مورد مطالعه جنس زیرلایه سوپرآلیاژ Hastelloy-x است. در سیستم دولایه، پوشش متشکل از لایه واسط NiCrAlY و لایه رویی سرامیکی زیرکونیای تقویت شده با ایتریا (8YSZ)<sup>۱</sup> است.

در سیستم درجه‌بندی شده، پوشش متشکل از لایه واسط، لایه / لایه‌های کامپوزیتی و نهایتاً لایه رویی سرامیکی است. جنس لایه‌های فوق‌الذکر به ترتیب ترکیب NiCrAlY، لایه / لایه‌های کامپوزیتی متشکل از لایه واسط و لایه رویی سرامیکی و نهایتاً لایه سرامیکی زیرکونیای تقویت شده با ایتریا (8YSZ) می‌باشد که دارای ضخامت‌های معین مطابق با شکل ۱-ب و شکل ۱-ج هستند. در این پژوهش، دو دسته پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه و پنج لایه در نظر گرفته شدند. در سیستم پوشش درجه‌بندی شده، سه ترکیب مختلف 50% 8YSZ + 25% NiCrAlY، 75% 8YSZ + 25% NiCrAlY و 8YSZ + 75% NiCrAlY به عنوان لایه کامپوزیتی بین لایه‌ها در نظر گرفته شد. نمونه‌ای از پوشش سد حرارتی درجه‌بندی شده در شکل ۱-ب و شکل ۱-ج نشان داده شده است.

در این تحقیق از سوپر آلیاژ Hastelloy-x به عنوان زیرلایه استفاده شد. به منظور انجام آزمایش‌ها، قطعه‌ای از جنس سوپرآلیاژ Hastelloy-x تهیه گردید. به وسیله ماشینکاری و wire cut نمونه‌هایی دیسکی شکل به قطر ۲۰ میلی‌متر و ضخامت ۴۰ میلی‌متر و نمونه‌های مکعب

<sup>2</sup> Atmospheric Plasma Spray

<sup>1</sup> Yttria-stabilized zirconia



شد تا هرگونه چربی زدوده شود. زیرلایه قبل از فرآیند پارامترهای مربوط به دستگاه پاشش پلاسمای لایه‌ها در پاشش دهی تا دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد پیش گرم شد. جدول ۳ گزارش شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ Hastelloy مورد استفاده در این تحقیق.

عنصر	Si	Mn	Cr	Mo	Cu	Fe	Co	Ti	Al
درصد وزنی	۰/۴۴	۰/۶۹	۲۱/۹	۸/۹	۰/۱۰	۱۷/۲	۰/۶۳	۰/۰۰۶	۰/۱۵
عنصر	Nb	W	V	C	P	S	Sn	Hf	Mg
درصد وزنی	۰/۱۷	۰/۵۰	۰/۰۳	۰/۰۶	۰/۰۰۷	۰/۰۰۴	۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	۰/۰۱
عنصر	Ta	Zr	B	Pb	Ni				
درصد وزنی	<۰/۰۰۵	Trace	-	۰/۰۱	Base				

جدول ۲- مشخصات پودرهای مورد استفاده در پاشش پلاسمایی

لايه	ترکیب شیمیایی	نام تجاری پودر	مورفولوژی	اندازه ذرات پودرها (میکرومتر)
لايه رویی	ZrO <sub>2</sub> -8wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metco 204 -NS	کروی	۴۰-۷۵
لايه واسط	Ni-22Cr-10Al-1Y	AMDRY 962	کروی	۱۱-۱۰۶

جدول ۳- پارامترهای مورد استفاده برای پاشش پلاسمایی اتمسفری

پارامتر	واحد	NiCrAlY (Amdry962)	75 NiCrAlY +25 YSZ	50 NiCrAlY + 50 YSZ	25 NiCrAlY + 75 YSZ	YSZ (metco204Ns)
جریان	A	۴۵۰	۴۵۰	۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰
ولتاژ	V	۵۰	۵۰	۵۵	۵۵	۵۵
نرخ شارش گاز آرگون	SCFH <sup>1</sup>	۸۵	۸۵	۸۰	۸۰	۸۰
نرخ شارش گاز هیدروژن	SCFH	۱۵	۱۵	۱۵	۱۵	۱۵
نرخ شارش گاز حامل پودر (آرگون)	SCFH	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
نرخ تغذیه پودر	lb/hr	۱۵	۱۵	۲۰	۲۰	۲۵
فاصله پاشش	Cm	۱۲	۱۰	۱۰	۸	۸

<sup>1</sup> Standard Cubic Feet per Hour



## ۲-۱- اعمال شوک حرارتی

سیکل حرارتی روی سطح لایه رویی شامل سه مرحله اصلی است. سیکل حرارتی شامل گرمایش از دمای ۲۵ درجه سانتیگراد تا ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد (دمای کاری اجزای داغ موتور هواپیما [۶]) در ۳۰۰ ثانیه، نگهداری در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد و در نهایت مرحله سرمایش از ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد تا ۲۵ درجه سانتیگراد طی ۳۰۰ ثانیه است (شکل ۲).

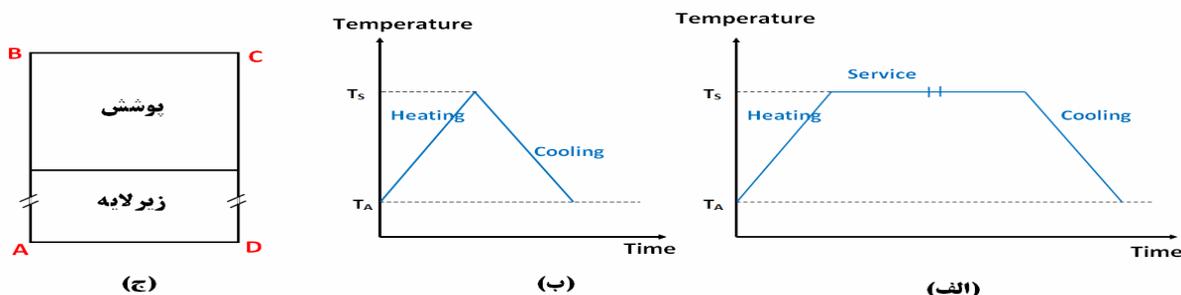
این سیکل حرارتی در دو حالت در نظر گرفته شد: تشکیل لایه اکسیدی و عدم تشکیل لایه اکسیدی (حالت شوک). سیکل حرارتی در حالت تشکیل لایه اکسیدی دارای سه مرحله گرمایش، حالت مانا و سرمایش است در حالیکه در حالت شوک بدون رشد لایه اکسیدی از مرحله دوم بارگذاری صرفنظر کردیم. به منظور مطالعه رفتار شوک حرارتی، هر یک از سیکل‌های حرارتی (حاوی توقف در زمان اکسیداسیون و فاقد زمان توقف) تا ۴۵ بار تکرار شد. پس از این مرحله، عملیات بررسی مشخصات لایه‌ها انجام پذیرفت.

## ۲-۲- مشخصه‌یابی پوشش سد حرارتی

### ۲-۲-۱- متالوگرافی

در این پژوهش به منظور جلوگیری از کنده شدن و یا تخریب لایه‌ها نمونه‌ها به گونه‌ای مانت شدند که سطح پوشش‌دهی شده داخل ماده مانت قرار گیرد و سپس نمونه همراه با مانت دو نیم شد. سنباده‌زنی نمونه‌های مانت شده به وسیله سنباده‌هایی با مش‌های مختلف از ۶۰ تا ۲۵۰۰ صورت گرفت، سپس نمونه‌ها توسط خمیر الماس ۱ میکرون و پارچه ماهوت پولیش داده شدند تا سطح تمامی نمونه‌ها کاملاً براق شود.

برای مشاهده ریزساختار لایه‌های تشکیل شده روی سطح نمونه، با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Meiji مجهز به دوربین ویدئویی متصل به کامپیوتر، تصاویر ریز ساختاری از مقاطع عمودی نمونه تهیه گردید.



شکل ۲- سیکل دما- زمان اعمالی بر روی لایه سطحی پوشش سد حرارتی (الف) با زمان اکسیداسیون و تشکیل TGO و (ب) فاقد زمان اکسیداسیون و عدم تشکیل TGO و (ج) تصویر شماتیک سیستم پوشش و زیرلایه

میلی آمپر، طول موج اشعه ۱/۵۴ آنگستروم و لامپ کاتد مسی و فیلتر نیکل استفاده شد. برای این منظور نمونه‌های در نظر گرفته شده برای بررسی‌های فازی و سطحی تحت

### ۲-۲-۲- پراش اشعه ایکس (XRD)

به منظور شناسایی فازهای موجود در نمونه از دستگاه XRD با ولتاژ ۱۰ و ۴۰ کیلو ولت، شدت جریان ۲۵ و ۳۰



$$E = \frac{1 - 9^2}{\left(\frac{1}{E_r}\right) - \left(\frac{1 - 9_i^2}{E_i}\right)} \quad (1)$$

که در آن  $E_r$  مدول الاستیک کاهش یافته<sup>۲</sup>، و  $E_s$  به ترتیب مدول الاستیک و ضریب پواسون برای نمونه تحت آزمون هستند و  $v_i$  و  $E_i$  به ترتیب مدول الاستیک و ضریب پواسون برای فرورونده هستند. برای فرورونده الماس  $E_i = 1141 \text{ GPa}$  و  $v_i = 0.07$  [۱۴، ۲۴-۲۵] در نظر گرفته می شود. در پوشش سد حرارتی  $v_s = 0.2$  [۲۶] است.

در روش نانوفرورونده، سختی به صورت بار تقسیم بر سطح تماس تصویر شده فرورفتگی تعریف می شود و در حقیقت فشار متوسطی است که ماده تحت بار می تواند تحمل کند. سختی از رابطه ۲ محاسبه می گردد [۱۴، ۲۳-۲۴]:

$$H = \frac{P_{\max}}{24.5h_c^2} \quad (2)$$

که در آن  $P_{\max}$  بیشینه بار و  $h_c$  عمق تماس نفوذ است [۱۴، ۲۳-۲۴]. مقادیر متوسط مدول یانگ و سختی برای محاسبات تافنس شکست و تنش مورد استفاده قرار می گیرند. هنگام اعمال فرورونده بر کوویچ معمولاً ترک هایی بر روی نمونه ایجاد می شوند. در حالتی که فرض شود که هیچگونه تنشی در ماده وجود نداشته باشد، رابطه مابین تافنس شکست  $K_{IC}$  و میانگین طول ترک های ایجاد شده  $c$  از رابطه ۳ پیروی می کند [۱۴، ۲۷]:

$$K_{IC} = \gamma \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \frac{P}{c^{2/3}} \quad (3)$$

هنگامی که پوشش سد حرارتی حاوی تنش می باشد و

آنالیز قرار گرفتند. در نهایت الگوی پراش اشعه X از سطح نمونه ها تهیه و بر اساس الگوی به دست آمده شناسایی فازها با استفاده از کارت های استاندارد انجام شد.

### ۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Tescan Vega، مجهز به آشکارساز EDS (Inca OXFORD) برای بررسی و تعیین ضخامت لایه ها، مورفولوژی سطح و آنالیز لایه ها استفاده گردید.

سطح مقطع نمونه ها پس از آماده سازی متالوگرافی مورد بررسی قرار گرفت و تصاویری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی از آنها تهیه گردید. با توجه به تصاویر، ضخامت لایه های تشکیل شده اندازه گیری شد؛ همچنین تصاویر دیگری از سطح نمونه های پوشش دهی شده تهیه گردید و نقشه توزیع عناصر به وسیله آنالیز کننده EDS انجام شد.

### ۲-۲-۴- محاسبه تنش به روش نانوفرورونده

در این مطالعه، مبنای اندازه گیری تنش به روش نانوفرورونده، رویکرد موسوم به روش شکست فرورونده<sup>۱</sup> می باشد. در این رویکرد، هنگامی که یک ماده ترد با یک نیروی متوسط تحت فروروندگی قرار می گیرد، یک اثر دائمی با ترک های شعاعی در امتداد گوشه های اثر فرورونده ایجاد می شود.

به منظور محاسبه تنش با این روش لازم است که نخست خواص مکانیکی ماده نظیر مدول یانگ، سختی و تافنس شکست محاسبه شود تا در مرحله بعد در محاسبه تنش مورد استفاده قرار گیرند. از رابطه ۱ مدول الاستیک نمونه تحت آزمون فرو رفتگی محاسبه می شود [۱۴، ۲۳]:

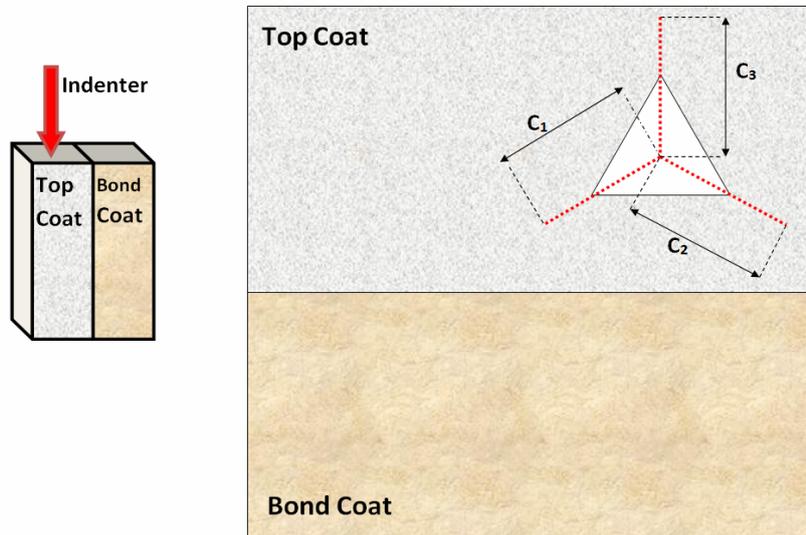
<sup>2</sup> reduced modulus

<sup>1</sup> indentation fracture technique



$$K_{IC} = \delta \left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2} \frac{P}{c^{2/3}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sigma c^{1/2} \quad (4)$$

فرورونده مطابق با شکل ۳ در راستای عمود بر سطح مقطع لایه‌های پوشش اعمال می‌شود، چقرمگی شکست در راستای عمود بر پوشش از رابطه ۴ به دست می‌آید [۲۳، ۱۴]:



شکل ۳- طرح شماتیک اعمال فرورونده بر کوویچ در راستای عمود بر لایه رویی

عرض از مبدا معادله ۵ هستند. بمنظور دستیابی به رابطه خطی بهتر، مجموعه‌ای از تست‌های فرورونده بایستی تحت بارهای مختلف انجام شود. در مرحله بعد به نتایج نمودار خطی برازش می‌شود.  $K_{IC}$  و  $\sigma$  نمونه به ترتیب از روی عرض از مبدا و شیب معادله خطی برازش شده به نمودار تعیین می‌شوند.

#### ۲-۲-۴-۱- انجام آزمون نانوفرورونده

به منظور اندازه‌گیری تنش به روش نانوفرورونده از یک دستگاه Triboscope system (Hyston Inc. USA) دارای فرورونده بر کوویچ استفاده شد. دستگاه مجهز به میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM (NanoScope E, Digital Instruments, USA) بود که بمنظور بررسی توپوگرافی سطحی نمونه تحت آزمون مورد استفاده قرار

که در آن  $c$  میانگین طول ترک‌های ایجاد شده از مرکز فرورفتگی تا نوک ترک  $c = (c_1 + c_2 + c_3)/3$  برای ترک‌های شعاعی  $c_1$ ،  $c_2$  و  $c_3$  است،  $P$  بار اعمالی و  $\gamma$  ثابت تجربی است که به هندسه فرورونده وابسته است و برای فرورونده بر کوویچ  $\alpha = 0.016$  و  $H$  به ترتیب مدول یانگ و سختی نمونه تحت آزمایش هستند [۲۳، ۱۴]. بنابراین مطابق با رابطه ۵ خواهیم داشت [۲۳، ۱۴]:

$$\frac{P}{c^{3/2}} = \left( \frac{K_{IC}}{X_i} \right) + \left( -\frac{2\sigma}{\sqrt{\pi X_i}} \right) c^{1/2} \quad (5)$$

که در آن  $X_i = \delta \left( \frac{E}{H} \right)_i^{1/2}$  می‌باشد [۲۳، ۱۴]. رابطه ۵ نشان دهنده رابطه خطی مابین  $P/c^{3/2}$  و  $c^{1/2}$  است. به ترتیب نشان دهنده شیب و  $\left( -\frac{2\sigma}{\sqrt{\pi X_i}} \right)$  و  $\left( \frac{K_{IC}}{X_i} \right)$



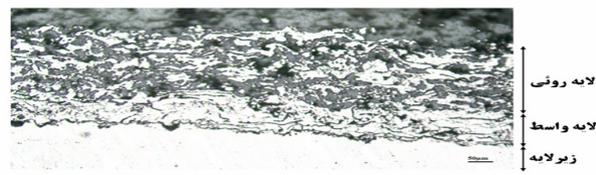
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مطالعات متالوگرافی

شکل ۴- الف تصویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار نمونه پوشش سد حرارتی دولایه معمولی را نشان می‌دهد. با توجه به این تصاویر، ملاحظه می‌گردد که در نمونه پاشش پلاسمایی شده سه منطقه لایه رویی، لایه واسط و زیرلایه دیده می‌شود. نواحی روشن معرف فازهای فلزی و نواحی خاکستری تیره معرف فازهای سرامیکی و نقاط سیاه رنگ نیز بیانگر حفره‌های موجود در پوشش می‌باشند.



(ب)



(الف)

شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع نمونه پوشش سد حرارتی (الف) دو لایه معمولی و (ب) درجه بندی شده سه لایه

در شکل ۴- الف لایه واسط به رنگ روشن‌تر دیده می‌شود و ساختار لایه‌ای دارد. این ساختار لایه‌ای شامل اسپلت‌های روی هم قرار گرفته تقریباً موازی با سطح زیرلایه است. چنین ریزساختاری از ویژگی‌های اصلی پوشش‌های پاشش پلاسمایی است که در تحقیقات سایر پژوهشگران [۲۸-۳۰] نیز به آن اشاره شده است. مطابق با شکل ۴- ب در تصویر میکروسکوپ نوری مربوط به ریزساختار پوشش‌های سد حرارتی درجه بندی شده، لایه‌ها بخوبی بر روی هم با زبری معینی قرار گرفته‌اند. پوشش‌ها ساختار لایه‌ای دارند و هر لایه شامل میکروتراک‌ها و حفراتی می‌باشد که به رنگ سیاه دیده

می‌گردد. نرخ بارگذاری  $5 \text{ mNs}^{-1}$  و زمان مکث ۵ ثانیه و نرخ باربرداری  $5 \text{ mNs}^{-1}$  در نظر گرفته شد. در دمای اتاق مجموعه‌ای از نیروهای در بازه  $500 \mu\text{N}$  تا  $10000 \mu\text{N}$  با فواصل  $1000 \mu\text{N}$  در راستای عمود بر سطح مقطع لایه رویی پوشش سد حرارتی به نمونه اعمال شد تا اثر فرورونده با ترک‌های شعاعی در گوشه فرورفتگی بر روی نمونه ایجاد شود. نرم افزار پردازش تصویر Matlab به منظور تعیین راستا و طول ترک‌ها در نمونه‌های تحت آزمون نانوفرورونده مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های مورد بررسی تحت سیکل حرارتی معرفی شده قرار گرفته بودند.



### ۳-۲- نتایج پراش اشعه ایکس

آنالیز پراش اشعه ایکس<sup>۱</sup> (XRD) به منظور تشخیص فازهای پودر اولیه لایه رویی پاشش شده و لایه رویی ایجاد شده بلافاصله پس از اعمال پوشش (as-sprayed) انجام شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود، ماده اولیه و پوشش ایجاد شده دارای ترکیب شیمیایی اکسید زیرکونیم با ساختار غالب تتراگونال (استحاله ناپذیر (پایدار) و استحاله پذیر (نیمه پایدار)) و فاز مکعبی همراه با فاز مونوکلینیک هستند. مقادیر فاز منوکلینیک در الگوی پراش مربوط به پوشش سد حرارتی بلافاصله پس از اعمال پوشش بسیار ناچیز است. معمولاً انتظار می‌رود پس از پاشش در لایه YSZ پیکی از زیرکونیای مونوکلینیک ( $m\text{-ZrO}_2$ ) وجود نداشته باشد. اما در این تحقیق، آنالیز پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که در پوشش سد حرارتی بلافاصله پس از اعمال (as-sprayed) علاوه بر فاز غالب تتراگونال استحاله ناپذیر (پایدار) ( $t\text{-ZrO}_2$ )، فاز تتراگونال استحاله پذیر (نیمه پایدار) ( $t'\text{-ZrO}_2$ ) و فاز مکعبی، مقادیر ناچیزی فاز منوکلینیک نیز وجود دارد. به نظر می‌رسد در این تحقیق شرایط پاشش به گونه‌ای نبوده است تا تمام فاز مونوکلینیک موجود در پودر YSZ حذف گردد. هر چند، پاشش پلاسمایی منجر به کاهش قابل ملاحظه‌ای در فاز منوکلینیک موجود در پودر اولیه شده است (شکل ۵-شکل ۵-ب).

مطابق با دیاگرام فاز تعادلی زیرکونیا-ایتریا، فاز پایدار زیرکونیای حاوی ۸ درصد وزنی زیرکونیا در دمای اتاق فاز تتراگونال است [۳۲]. فاز تتراگونال استحاله ناپذیر (پایدار)، فاز

معمول زیرکونیای پاشش پلاسمایی شده است که در نتیجه سرمایه‌ش سریع ذرات مذاب برخوردی به سطح شکل می‌گیرد [۳۳-۳۴]. در فرآیند پاشش پلاسمایی مقدار زیاد  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (۸ درصد وزنی) در YSZ پایداری فاز دمای بالای  $\text{ZrO}_2$  تتراگونال را پس از سرد شدن افزایش می‌دهد. پاشش پلاسمایی به عنوان یک فرآیند انجماد سریع اغلب منجر به تشکیل فازهای استحاله پذیر (نیمه پایدار) در پوشش می‌شود [۳۲]. در پوشش‌های سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده، حین اعمال پوشش، سرمایه‌ش سریع منجر به تشکیل فاز تتراگونال استحاله پذیر (نیمه پایدار) ( $t'$ ) به جای تشکیل فاز تتراگونال استحاله ناپذیر (پایدار) ( $t$ ) می‌گردد. به عبارت دیگر، انجماد سریع که هنگام فرآیند پاشش حرارتی رخ می‌دهد توزیع ایتریای پودر اولیه را در فاز تتراگونال حفظ می‌کند و منجر به حفظ فاز تتراگونال استحاله پذیر (نیمه پایدار) در دمای اتاق می‌شود [۳۲، ۳۵]. بنابراین اگر پوشش YSZ در شرایط نیمه پایدار باشد و ترکیب شیمیایی آن برابر با ترکیب شیمیایی فاز پایدارتر در دماهای بالاتر باشد ترکیب شیمیایی ماده در دمای اتاق، به جای آن که فقط فاز تتراگونال باشد که در دمای اتاق پیش بینی می‌شود، مخلوطی از فازهای مکعبی و تتراگونال خواهد بود [۳۲].

گزارش شده است که حین سرویس و حین قرار گرفتن در معرض دماهای بالا (دمای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد) و سیکل‌های حرارتی، حذف و تهی شدن ایتریم (Y) از YSZ منجر به تشکیل فاز منوکلینیک حین سرمایه‌ش تا دمای اتاق می‌شود [۳۲، ۳۵]. در نتیجه، حین سرد کردن فاز منوکلینیک از فاز تتراگونال تهی شده از ایتریم<sup>۲</sup> تشکیل

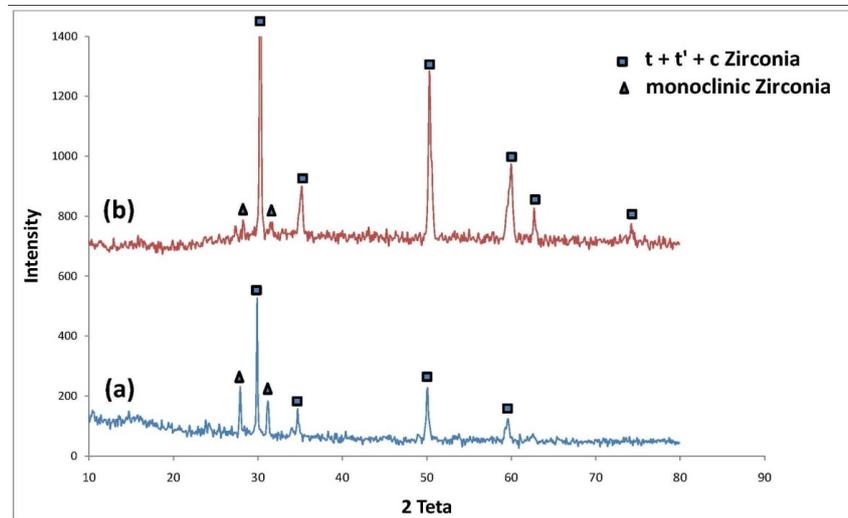
<sup>۱</sup> X-Ray Diffraction Analysis

<sup>۲</sup> Y-depleted tetragonal phase



فاز مونوکلینیک تشکیل شده پایین تر خواهد بود [۷, ۳۱].

می شود [۳۶]. گزارش شده است که هر چه میزان غلظت عناصر پایدار کننده در زیرکونیای تتراگونال بالاتر باشد کسر



شکل ۵- الگوی آنالیز XRD از الف) پودر اولیه لایه رویی پاشش شده و ب) سطح پوشش سد حرارتی بلافاصله پس از پاشش

حرارتی منجر به تشکیل ترکیبات نیمه پایدار می شود و به پارامترهای پاشش حساس است. حتی در حالتی که نمونه ها با پارامترهای پاشش تا حد امکان مشابه (توان منبع یکسان، فاصله پاشش مشابه و ...) اعمال پوشش شوند، از اختلاف در خواص پودر اولیه نمی توان صرف نظر نمود. این تغییرات در خواص پودر اولیه منجر به ریزساختارهای متفاوت (تخلخل ها و ویژگی های حفرات) در پوشش های ایجاد شده می شود. بنابراین پوشش ها از نقطه نظر خواصی همچون هدایت حرارتی متفاوت خواهند بود. هدایت حرارتی بطور قابل توجهی بر سابقه حرارتی پوشش تاثیرگذار خواهد بود و می تواند منجر به ترکیبات فازی متفاوتی در حالت بلافاصله پس از اعمال پوشش شود [۳۲].

حضور مقادیر بالای فاز مکعبی و فاز مونوکلینیک به دلیل خواص مکانیکی پایین تر این دو فاز در مقایسه با فاز تتراگونال نامطلوب است. همچنین تغییرات حجمی مرتبط با

تحقیقات گسترده ای در ارتباط با پایداری فازی پوشش های سد حرارتی پاشش پلاسمایی شده انجام شده است [۳۷-۳۸]. در پژوهش های مختلف، در آنالیز پراش اشعه ایکس پوشش های سد حرارتی بلافاصله پس از اعمال پوشش (as-sprayed) نتایج متعدد و متنوعی گزارش شده است [۳۶]. برخی در لایه TC وجود مخلوطی از فازهای تتراگونال و مکعبی را گزارش نموده اند [۳۶]. برخی محققین گزارش نموده اند که TC منحصراً حاوی فاز تتراگونال است [۳۹] و عده ای دیگر گزارش نموده اند که لایه TC حاوی مقادیر قابل توجهی فاز مونوکلینیک در شرایط as-sprayed است [۳۲]. اندازه دانه های مختلف، مورفولوژی و نرخ سرد کردن متفاوت ممکن است دلیل اصلی برای این تفاوت ها باشد [۳۹]. اختلاف ها در ترکیب شیمیایی و ریزساختار نه تنها به میزان پایدار کننده بلکه به پودر اولیه و حضور ذرات ذوب نشده و یا ذرات نیمه ذوب شده بستگی دارد [۳۶]. پاشش



استحاله فازی منجر به جوانه‌زنی و رشد ترک می‌شود که باعث تخریب پوشش خواهد شد. بنابراین، اطلاع از استحاله فازی برای برآورد عمر مفید پوشش ضروری است [۳۶]. همانگونه که پیش‌تر اشاره شد حذف ایتریا از فاز تتراگونال بسیار اهمیت دارد [۳۲]، هنگام سرمایش تا دمای اتاق فاز تتراگونال ممکن است به فاز مونوکلینیک استحاله یابد. این استحاله توام با افزایش حجمی است که می‌تواند تنش‌های قابل ملاحظه‌ای را القا کند و احتمالاً باعث جوانه‌زنی و رشد ترک درون پوشش سد حرارتی شود و بنابراین عمر مفید پوشش را کاهش دهد. بعلاوه، زینتر شدن در دمای بالا می‌تواند بطور قابل ملاحظه‌ای بر کارایی پوشش سد حرارتی از طریق کاهش نسبی حجم تخلخل‌ها و حد تحمل کرنش تاثیر بگذارد [۴۰].

گزارش شده است که دوام پوشش‌های سد حرارتی زیرکونیایی وابسته به کسر حجمی فازهای اولیه موجود در سیستم است. مشاهده شده است که ۱۰-۵ درصد حجمی ایتریا از طریق انشعاب ترک و رهاسازی تنش‌های داخلی با استحاله کنترل شده فاز تتراگونال به فاز مونوکلینیک موجب بهبود تافنس و افزایش عمر پوشش سد حرارتی می‌شود [۴۱]. نتایج نشان داد که در دماهای بالا (حدود ۱۴۰۰ درجه سانتیگراد) ترکیب فاز و میزان ایتریای فاز تتراگونال ممکن است به سرعت و بطور قابل ملاحظه‌ای تغییر کند و در دماهای بسیار پایینتر نیز برخی تغییرات ترکیب شیمیایی مشهود است [۳۲].

سرعت‌های سرمایش متفاوت حین فرآیند پاشش پلاسمایی و یا عملیات حرارتی پوشش‌های سد حرارتی YSZ می‌تواند باعث ایجاد خواص فیزیکی و شیمیایی

متفاوتی شود [۴۰]. هنگامی که نمونه‌ها تحت سرمایش سریع توسط جت هوایی حین پاشش قرار می‌گیرند اسپلت‌های مذاب به سرعت سرد می‌شوند و بنابراین، جاهای خالی اکسیژن بسیاری در دماهای بالا تشکیل می‌شود که تمایل دارند تا در دمای اتاق نیز باقی بمانند و مانع از استحاله تتراگونال به مونوکلینیک می‌شوند و در نتیجه پوشش عمدتاً از فاز تتراگونال استحاله پذیر (نیمه پایدار) ( $t'-ZrO_2$ ) همراه با مقادیر ناچیزی فازهای مکعبی و مونوکلینیک تشکیل خواهد شد در حالیکه اثری از تتراگونال وجود ندارد. از سوی دیگر، سرعت سرمایش کم، سطح جاهای خالی اکسیژنی را کاهش می‌دهد و منجر به ترغیب استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک می‌شود و تنش‌های فشاری را در پوشش as-sprayed محتمل می‌سازد. انتظار می‌رود که در سرعت‌های سرمایش آهسته‌تر میزان فاز مونوکلینیک بالاتر باشد. به عبارت دیگر، می‌توان فرض نمود که اساساً فاز مونوکلینیک مرتبط با ذرات ذوب نشده و یا نیمه ذوب شده موجود در ریزساختار پوشش باشد [۴۰, ۴۲].

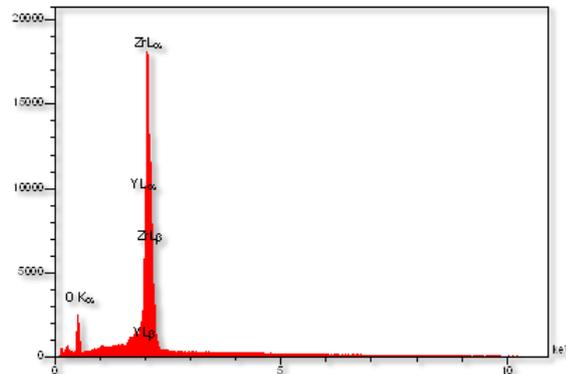
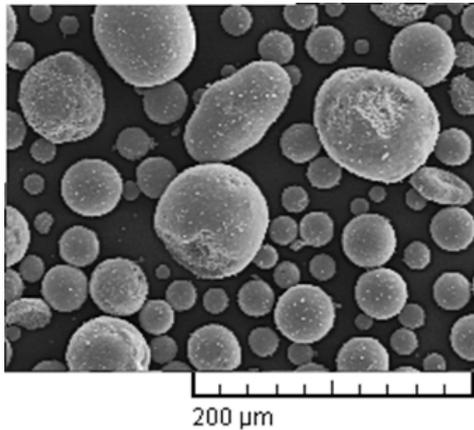
### ۳-۳- نتایج بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

در این قسمت تصاویر و نتایج حاصل از بررسی‌های انجام شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بر روی نمونه‌های پوشش‌دهی شده و پودر اولیه YSZ مورد استفاده در این تحقیق و آنالیز نقطه‌ای از مقطع نمونه‌های پوشش‌دهی شده ارائه می‌گردد.

توزیع ذرات و مورفولوژی پودر YSZ مورد استفاده در این تحقیق همراه با آنالیز عنصری آن در شکل ۶ نشان داده شده



تولید پوشش با چسبندگی مطلوب، برای اعمال پوشش به روش پاشش پلاسمایی مناسب است [۴۲]. آنالیز عنصری نیز ترکیب پودر YSZ را به طور کیفی تایید می نماید.

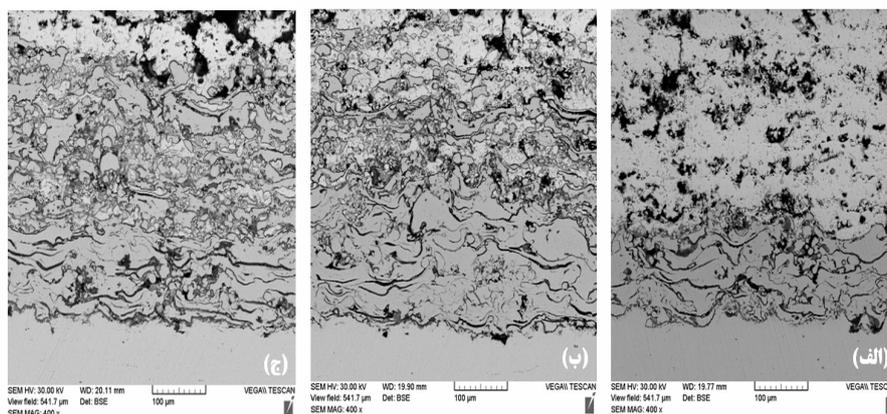


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز EDS پودر YSZ اولیه مورد استفاده.

می دهد. پوشش رویی به عنوان عایق حرارت ایفای نقش می کند و لایه واسط یک پوشش با مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون است که انطباق لایه رویی سرامیکی و ساختار فلزی زیر لایه را به عنوان واسطه فراهم می سازد. همانگونه که در تصویر مشاهده می گردد، فصل مشترک مابین لایه رویی و لایه واسط به وضوح قابل تشخیص می باشد.

است. همانگونه که در این شکل مشاهده می شود ذرات پودرها شبه کروی هستند و توزیع اندازه ذره میکرونی در دامنه ۱۰۶- ۱۵ میکرومتر دارند که از نقطه نظر راندمان اعمال پوشش و

شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پولیش شده نمونه های پوشش سد حرارتی دو لایه معمولی و پوشش های درجه بندی شده سه و پنج لایه را نشان می دهد. شکل ۷- الف نمونه پوشش سد حرارتی دو لایه معمولی پاشش پلاسمایی شده شوک حرارتی دیده شامل لایه واسط (NiCrAlY) و لایه رویی سرامیکی (YSZ) را نشان



شکل ۷- تصاویر حاصل از الکترون های برگشتی میکروسکوپ الکترونی روبشی در نمونه های پوشش سد حرارتی الف) دو لایه معمولی، ب) درجه بندی شده سه لایه و ج) درجه بندی شده پنج لایه



شکل ۷-ب و شکل ۷-ج به ترتیب تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع پولیش شده نمونه پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه و پنج لایه پاشش پلاسمایی شده شوک حرارتی دیده شامل لایه واسط (NiCrAlY) و لایه رویی سرامیکی (YSZ) و لایه / لایه‌های کامپوزیتی را نشان می‌دهد. مطابق با این تصاویر لایه‌ها بخوبی بر روی هم با زبری معینی قرار گرفته و حد فاصلی بین لایه‌های مختلف دیده نمی‌شود. پوشش‌ها ساختار لایه‌ای دارند و هر لایه شامل میکروتراک‌ها و حفرات می‌باشد که با رنگ سیاه دیده می‌شوند. لایه YSZ ساختاری نسبتاً متخلخل دارد و این تخلخل بطور پیوسته در سراسر لایه پراکنده شده است. در لایه NiCrAlY تخلخل کمتری دیده می‌شود و دارای ساختار لایه‌ای و موج می‌باشد. ساختار لایه‌ای پوشش با موج‌های ظریف در لایه NiCrAlY معرف آن است که ذرات پودرهای فلزی به خوبی در شعله ذوب و بر روی فلز زمینه مسطح شده‌اند و تقریباً هیچ ذره ذوب نشده‌ای دیده نمی‌شود.

در فرآیند پاشش پلاسمایی از انرژی حرارتی یک جت پلاسمای ذوب و پرتاب مواد با سرعت بالا بر روی زیرلایه استفاده می‌شود. بر این اساس، ذرات پودری تزریق شده به داخل پلاسمای در طی گذر از میان آن ذوب شده و با سرعت زیاد به سمت زیرلایه پرتاب می‌شوند. این ذرات با برخورد به سطح، پهن شده و با سرعت سرمایش بالا به شکل اسپلت منجمد می‌شوند.

در لایه مختلط کامپوزیتی از پوشش‌های سد حرارتی درجه بندی شده ذرات پودر فلزی که به خوبی ذوب شده‌اند به صورت رگه‌هایی دیده می‌شوند، اما مقداری از

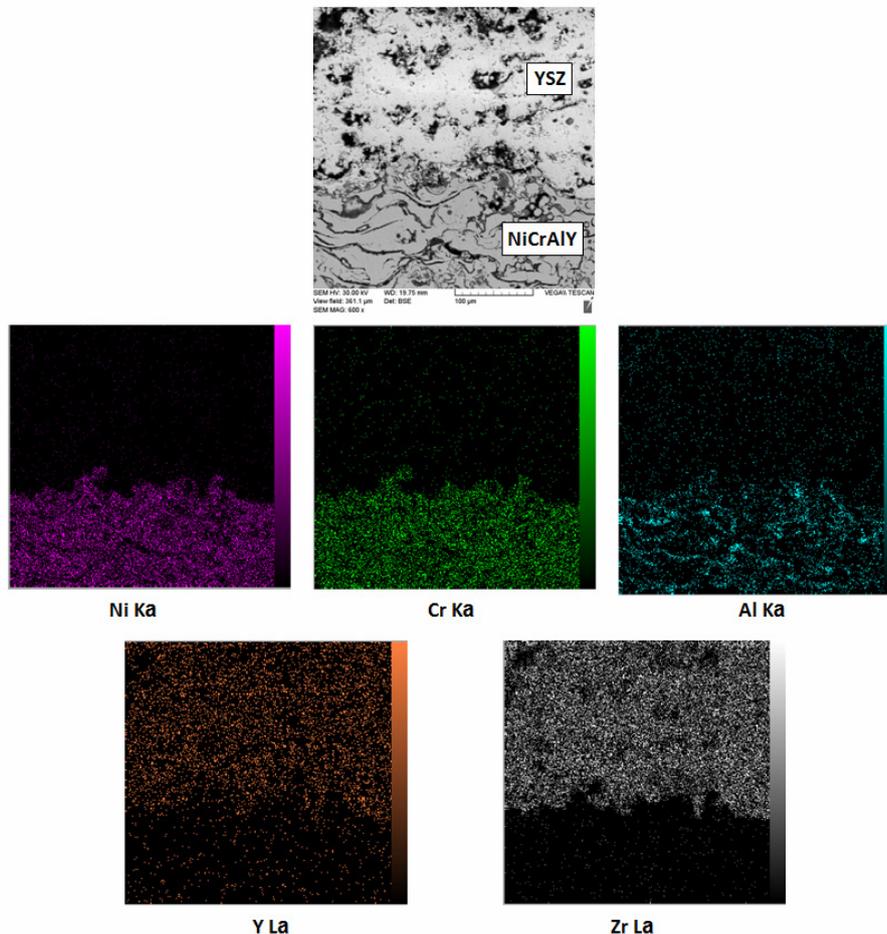
پودرهای فلزی که به خوبی ذوب نشده به صورت ذرات نیمه گرد بین اسپلت‌ها محصور شده‌اند. وجود این ذرات ذوب نشده یا نیمه مذاب را می‌توان اینگونه توجیه کرد که ذرات پودر، یا کاملاً در مرکز شعله که از دمای کافی برای ذوب ذرات برخوردار است قرار نگرفته اند (خارج از هندسه مؤثر شعله) و یا مدت زمان باقی ماندن آنها در شعله کافی نبوده است. در واقع تا حد زیادی علت این پدیده در پوشش سد حرارتی درجه بندی شده به پارامترهای اسپری طی پاشش همزمان دو پودر فلزی و سرامیکی برمی‌گردد زیرا تنظیم مناسب این پارامترها به دلیل خواص کاملاً متفاوت پودرهای فلزی و سرامیکی پوشش سد حرارتی درجه بندی شده چندان آسان نمی‌باشد. به نظر می‌رسد ذرات سرامیکی که نقطه ذوب بالاتری نسبت به ذرات فلزی دارند با جذب مقداری از حرارت ورودی به خود مانع از ذوب کامل ذرات پودر شده‌اند. این امر موجب می‌شود که ذرات در حین برخورد با زیرلایه حالت نیمه مذاب داشته باشند و به طور کامل پخش نشوند [۳، ۷].

مزایای این ساختار عبارتند از: سمت لایه NiCrAlY استحکام مکانیکی و هدایت حرارتی کافی وجود دارد پس می‌تواند به عنوان یک فلز سازه‌ای به کار برده شود، در حالی که سمت YSZ شرایط مقاومت حرارتی بسیار خوب می‌تواند عایق سازی پوشش سد حرارتی را تأمین کند. توزیع تدریجی دو فاز در پوشش می‌تواند به میزان قابل توجهی تنش‌های حرارتی بزرگ را که به دلیل تفاوت فاحش ضرایب انبساط حرارتی مدول الاستیک دو فاز NiCrAlY و YSZ به وجود می‌آیند، کاهش دهد [۳۱، ۴۳]. در پوشش‌های سد حرارتی



نشان می‌دهد. این تصویر نشان دهنده توزیع ترکیب شیمیایی عناصر در امتداد پوشش است. عناصر Ni، Cr و Al در لایه واسط و عناصر Y و Zr در لایه رویی متمرکز شده‌اند. نقشه توزیع عنصری نشان دهنده مرزی است که Ni، Cr، Al در لایه واسط زیرین و Y و Zr در لایه رویی بالایی متمرکز می‌باشند.

درجه‌بندی شده ترک‌های اولیه معمولاً در لایه YSZ و یا لایه زیرین آن که شامل مقدار بیشتری سرامیک است تشکیل می‌شوند و اشاعه می‌یابند [۳۱، ۴۳]. شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع نمونه همراه با نقشه توزیع عنصری برای عناصر Ni، Cr، Al، Y و Zr در سطح مقطع پولیش شده پوشش دو لایه معمولی را



شکل ۸- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع نمونه دو لایه معمولی همراه با نقشه توزیع عنصری

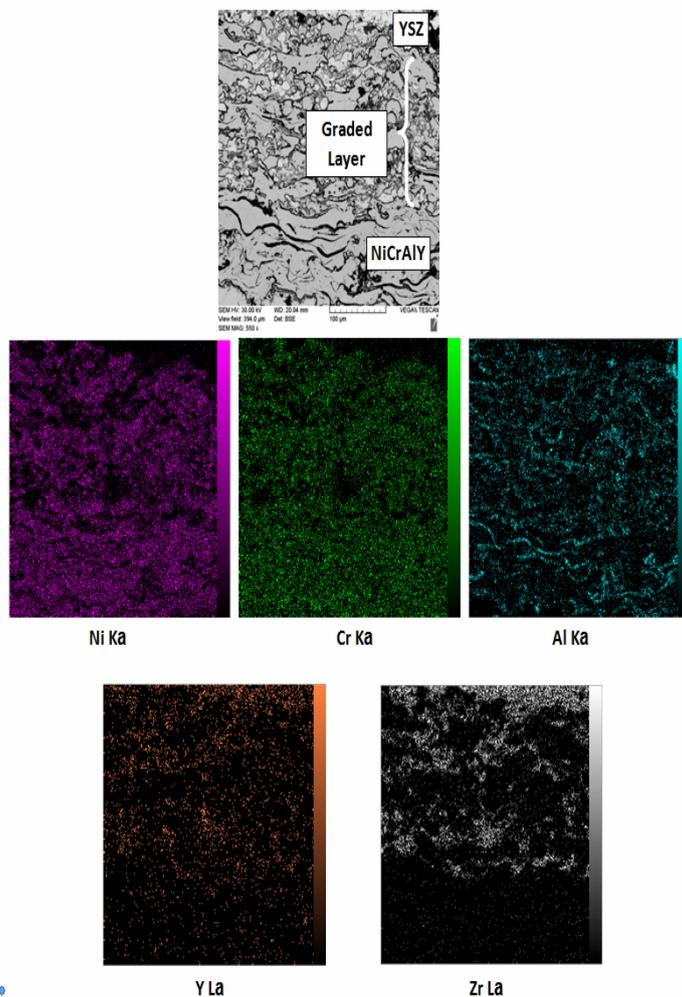
مشاهده می‌شود، توزیع عناصر Ni، Cr، Al و Y نشان می‌دهد که این عناصر عمدتاً در لایه واسط متمرکز شده‌اند ولی به طور پراکنده در لایه‌های درجه بندی شده اعمالی نیز مشاهده می‌شوند.

شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع نمونه همراه با نقشه توزیع عنصری برای عناصر Ni، Cr، Al، Y و Zr به ترتیب در سطح مقطع پولیش شده پوشش درجه‌بندی شده پنج لایه را نشان می‌دهد. همانگونه که



NiCrAlY و بیشترین میزان این عنصر در فصل مشترک  
YSZ / لایه کامپوزیتی تعیین شده است. این امر موید  
دستیابی به ساختار درجه بندی شده است.

مطابق با شکل ۹ در پوشش سد حرارتی درجه بندی شده  
نقشه توزیع عنصری Zr نشان دهنده آن است که حداقل  
مقدار این عنصر در فصل مشترک لایه کامپوزیتی / 100%



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح مقطع نمونه درجه بندی شده پنج لایه همراه با نقشه توزیع عنصری

که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، جدایش و لایه لایه  
شدگی در پوشش سد حرارتی دولایه در مناطق وسیع تری  
نسبت به پوشش های درجه بندی شده اتفاق افتاده است. با  
توجه به شکل می توان اظهار نمود که نمونه پوشش سد  
حرارتی درجه بندی شده پنج لایه پس از اعمال ۴۵ چرخه

### ۳-۴- رفتار شوک حرارتی

شکل ۱۰ ظاهر نمونه های پوشش سد حرارتی دولایه  
معمولی و پوشش های سد حرارتی درجه بندی شده را پس  
از اعمال چرخه شوک حرارتی نشان می دهد. چرخه شوک  
حرارتی در همه نمونه ها تا ۴۵ سیکل تکرار شد. همانگونه



از پوشش درجه بندی شده سه لایه بجز لایه دست نخورده باقی مانده است. به عبارت دیگر، به دلیل شیب تند تغییرات CTE از لایه واسط به لایه سرامیکی، پوشش دو لایه به راحتی حین فرآیند سرمایش جدا می شود.



شکل ۱۰- سطح نمونه پوشش درجه بندی شده پس از اعمال شوک حرارتی در حالت الف) پوشش دولایه معمولی، ب) پوشش درجه بندی شده سه لایه و ج) پوشش درجه بندی شده پنج لایه

فصل مشترک NiCrAlY/YSZ اتفاق می افتد در حالی که شکست گسستگی (cohesive mode) درون لایه YSZ اتفاق می افتد. در پوشش FG-TBC شکست گسستگی (cohesive mode) رخ می دهد. نکته قابل ملاحظه آن است که در هیچ حالتی شکست در فصل مشترک زیرلایه/ لایه واسط اتفاق نمی افتد [۲۸-۲۹].

### ۳-۵- تعیین تنش به روش نانوفرورونده

در این مطالعه تنش در سیستم پوشش سد حرارتی با استفاده از روش نانوفرورونده تعیین شد. در این راستا، با استفاده از رویکرد تکنیک شکست نانوفرورونده، منشا اثر فرورونده از نقطه نظر طول ترک های ایجاد شده در رئوس فرورفتگی مثلثی ایجاد شده مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور نمونه پوشش سد حرارتی درجه بندی شده شامل سه لایه متشکل از زیرلایه، لایه واسط، لایه کامپوزیتی و نهایتاً لایه سرامیکی در نظر گرفته شد. جنس لایه های فوق الذکر به ترتیب سوپرآلیاژ Hastelloy، ترکیب NiCrAlY، لایه کامپوزیتی 50% NiCrAlY + 50% YSZ و لایه

شوک حرارتی تقریباً دست نخورده باقی مانده است. از اینرو، می توان تایید نمود که پوشش سد حرارتی دولایه مقاومت کمتری در مقابل لایه لایه شدگی نسبت به پوشش درجه بندی شده دارد. مطابق با شکل ۱۰ بخش های وسیعی

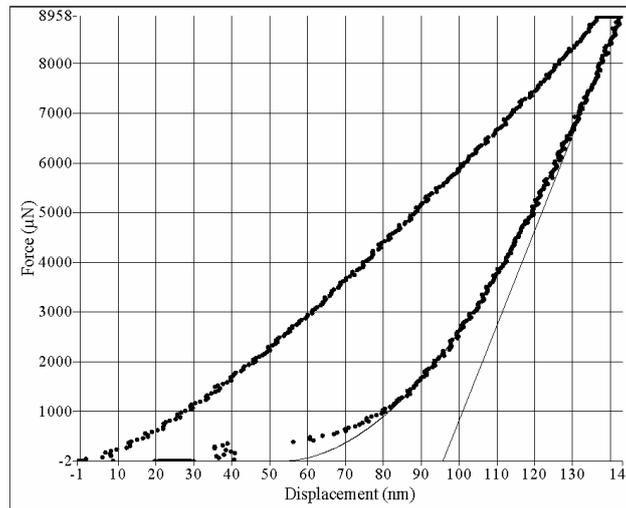
در پوشش های سد حرارتی درجه بندی شده از آنجایی که لایه ها با ترکیبات شیمیایی مختلف که تغییرات تدریجی از فلز تا سرامیک را دارد روی سطح نشانده می شود، تنش ها در پوشش کاهش می یابد و بنابراین استحکام چسبندگی افزایش می یابد. ترکیب شیمیایی لایه ها در پوشش FG-TBC بطور تدریجی تغییر می کند و در نتیجه تنش های کششی ناشی از عدم تطابق ترکیب شیمیایی در فصل مشترک کاهش می یابد. به دلیل رفتار فلزی لایه واسط، تافنس شکست آن بسیار بزرگتر از لایه رویی با خواص سرامیکی است. در نتیجه، حضور لایه NiCrAlY در لایه FG-TBC تافنس شکست کلی پوشش را بهبود می بخشد و نرخ رشد ترک را کاهش می دهد.

گزارش شده است [۲۸-۲۹] که ساختار توپوگرافی نمونه های پس از شوک حرارتی حاکی از بروز شکست ناشی از شوک حرارتی در دو حالت لایه لایه شدگی (adhesive mode) و گسستگی (cohesive mode) در نمونه پوشش دو لایه معمولی است. در پوشش دو لایه معمولی، شکست لایه لایه شدگی (adhesive mode) در



شکل ۱۱ منحنی بار- عمق نفوذ نانوفرورونده حاصل از اعمال فرورونده بر کوویچ عمود بر سطح مقطع لایه رویی در سیستم پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده به ازای نیروی ماکزیمم ۹۰۰۰ میکرو نیوتن را نشان می‌دهد. در این نمودار سه بخش اصلی شامل مرحله بارگذاری، مکث در بار ماکزیمم و باربرداری مشاهده می‌شود. شیب نمودار در بخش اولیه از منحنی باربرداری معرف سفتی تماس (S) می‌باشد.

زیرکونیای تقویت شده با ایتریا (8YSZ) می‌باشد. نمونه مورد آزمایش تحت چرخه شوک حرارتی معرفی شده در روش تحقیق قرار گرفته و حاوی لایه TGO بود. نانوفرورونده با نیروهای مختلف در راستای عمود بر سطح مقطع نمونه پوشش سد حرارتی درجه بندی شده شوک دیده سه لایه و در نقاط مختلف در محدوده لایه رویی (TC) اعمال شد. خروجی سیستم نافرورونده نمودار نیرو- عمق نفوذ نانوفرورونده بود. این نمودار حاوی اطلاعات ارزشمندی در ارتباط با خواص مکانیکی لایه رویی پوشش است.



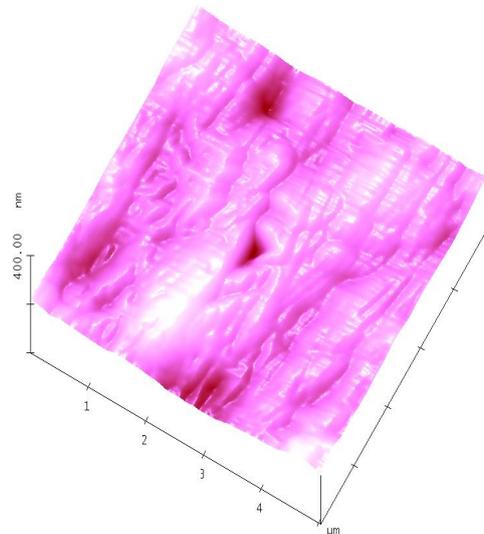
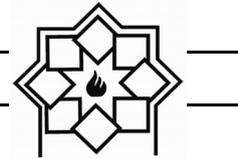
شکل ۱۱ - منحنی بار - عمق نفوذ نانوفرورونده حاصل از اعمال فرورونده بر کوویچ در راستای عمود بر سطح مقطع لایه رویی در سیستم پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده به ازای نیروی ماکزیمم ۹۰۰۰ میکرو نیوتن.

مطابق با شکل ۱۲ هیچگونه انباشت<sup>۱</sup> و یا فرورفتگی<sup>۲</sup> قابل ملاحظه‌ای در اطراف محل منشا اثر فرورونده مشاهده نمی‌شود، بنابراین فرمول‌های ارائه شده در بخش روش تحقیق بدون نیاز به انجام اصلاحات بر روی سطح تماس تصویر شده فرورونده ( $A_c$ ) قابل کاربرد خواهند بود [۴۴].

دستگاه نانوفرورونده مجهز به میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) جهت کنترل و بررسی منشا اثر نفوذ در ابعاد نانو، ردیابی راستا و طول ترک‌های ایجاد شده بر روی سطح نمونه می‌باشد. شکل ۱۲ نمونه‌ای از تصاویر حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) را در نیروی ۶۰۰۰ میکرونیوتن نشان می‌دهد.

<sup>1</sup> Pile up

<sup>2</sup> Sink in



شکل ۱۲- تصویر AFM از اثر فرورونده بر کوویچ در راستای عمود بر سطح مقطع لایه رویی در سیستم پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده به ازای نیروی ۶۰۰۰ میکرونیوتن.

با استفاده از نمودار نیرو-جابجایی و با استفاده از روابط ارائه شده در بخش روش تحقیق سختی و مدول یانگ لایه سطحی محاسبه شد. نتایج در جدول ۴ گزارش شده است. مقدار متوسط سختی و مدول یانگ در محاسبه تافنس شکست و تنش لایه رویی پوشش سد حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

جدول ۴- نتایج محاسبه مدول یانگ و سختی در پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده

P	$E_r$	$E_i$	$\nu_i$	$\nu$	E	H
4000	170	1141	0.07	0.25	198.81	10.03
5500	215.7	1141	0.07	0.25	264.64	13.3
6500	238.8	1141	0.07	0.25	300.44	14.68
8000	167.1	1141	0.07	0.25	194.84	10.9
8500	199.6	1141	0.07	0.25	240.73	13.84
9000	217.5	1141	0.07	0.25	267.37	14.54
9500	130.7	1141	0.07	0.25	146.94	7.18
10000	129.4	1141	0.07	0.25	145.29	7.35

تصاویر، طول ترک‌های شعاعی در سه راستای  $C_1$ ،  $C_2$  و  $C_3$  تعیین شد و مقدار میانگین طول ترک C در محاسبات تنش مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول ۵ گزارش شده است.

با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و نرم‌افزار پردازش تصاویر، راستا و اندازه ترک‌های شعاعی در امتداد رئوس اثر فرورونده تعیین شد. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و نرم‌افزار پردازش

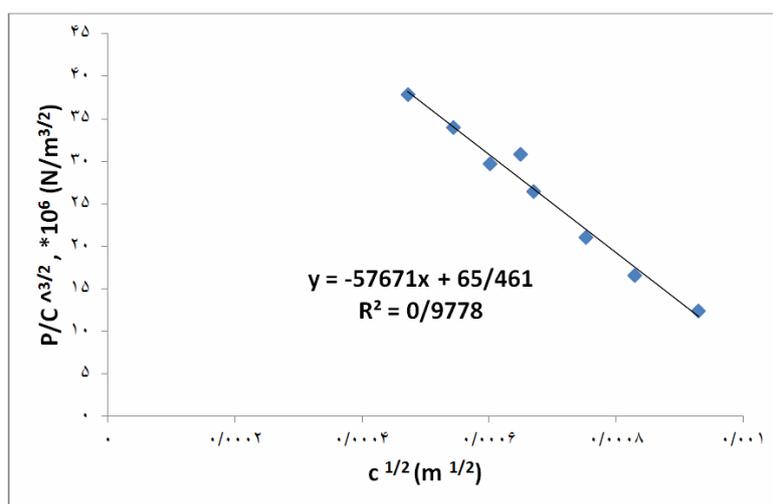


جدول ۵- نتایج محاسبه طول میانگین ترک در پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده

P (μN)	C <sub>1</sub> (μm)	C <sub>2</sub> (μm)	C <sub>3</sub> (μm)	C <sub>avg</sub> (μm)	C <sub>avg</sub> (m)	P/C <sup>1.5</sup> (N/m.m <sup>0.5</sup> )* 10 <sup>6</sup>	C <sup>0.5</sup> (m)
4000	0.2	0.2	0.27	0.23	2.23E-07	37.90	0.00047
5500	0.37	0.26	0.26	0.30	2.30E-07	34.04	0.00055
6500	0.43	0.33	0.33	0.36	3.63E-07	29.68	0.00060
8000	0.56	0.43	0.36	0.45	4.51 E-07	26.50	0.00067
8500	0.6	0.33	0.34	0.42	4.23E-07	30.86	0.00065
9000	0.7	0.57	0.43	0.57	5.67E-07	21.10	0.00075
9500	0.9	0.67	0.5	0.69	6.91 E-07	16.57	0.00083
10000	1.1	0.8	0.7	0.87	8.71E-07	12.39	0.00093

شده است. در مرحله بعد با معادل قرار دادن عدد شیب نمودار با عبارت  $\left(-\frac{2\sigma}{\sqrt{\pi X_i}}\right)$  مقدار تنش در راستای محور X در محدوده پوشش رویی نمونه پوشش سد حرارتی سه لایه شوک دیده تعیین می‌شود. نتایج محاسبات مربوط به تعیین تنش در لایه رویی پوشش سد حرارتی درجه‌بندی شده سه لایه شوک دیده در جدول ۷ و نتایج محاسبات مربوط به تعیین تافنس شکست در جدول ۸ گزارش شده است.

با رسم نمودار P/C<sup>1.5</sup> بر حسب C<sup>0.5</sup> و برازش نمودن خط به داده‌ها، شیب و عرض از مبدا خط حاصل به دست خواهد آمد. شکل ۱۳ نمودار مربوطه را نشان می‌دهد. در شکل ۱۳ شیب خط برازش شده به داده‌ها برابر با  $\left(-\frac{2\sigma}{\sqrt{\pi X_i}}\right)$  و عرض از مبدا معادله برازش شده معادل با  $\left(\frac{K_{IC}}{X_i}\right)$  است. با استفاده از مقادیر متوسط سختی و مدول یانگ محاسبه شده در جدول ۵ مقدار ثابت X تعیین می‌شود. نتایج محاسبات انجام شده در جدول ۶ گزارش



شکل ۱۳- رابطه مابین P/C<sup>1.5</sup> و C<sup>0.5</sup> هنگامی که نافرورونده عمود بر سطح مقطع لایه رویی پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده وارد می‌شود.



جدول ۶- نتایج محاسبه طول میانگین ترک در پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده

P ( $\mu\text{N}$ )	C <sub>1</sub> ( $\mu\text{m}$ )	C <sub>2</sub> ( $\mu\text{m}$ )	C <sub>3</sub> ( $\mu\text{m}$ )	C <sub>avg</sub> ( $\mu\text{m}$ )	C <sub>avg</sub> (m)	P/C <sup>1.5</sup> (N/m.m <sup>0.5</sup> )* 10 <sup>6</sup>	C <sup>0.5</sup> (m)
4000	0.2	0.2	0.27	0.23	2.23E-07	37.90	0.00047
5500	0.37	0.26	0.26	0.30	2.30E-07	34.04	0.00055
6500	0.43	0.33	0.33	0.36	3.63E-07	29.68	0.00060
8000	0.56	0.43	0.36	0.45	4.51 E-07	26.50	0.00067
8500	0.6	0.33	0.34	0.42	4.23E-07	30.86	0.00065
9000	0.7	0.57	0.43	0.57	5.67E-07	21.10	0.00075
9500	0.9	0.67	0.5	0.69	6.91 E-07	16.57	0.00083
10000	1.1	0.8	0.7	0.87	8.71E-07	12.39	0.00093

جدول ۷- نتایج محاسبه پارامتر x در لایه رویی پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده

$\alpha$	E <sub>avg</sub> (GPa)	H <sub>avg</sub> (GPa)	E/H	X
0.016	219.882	11.478	19.1700	0.070

جدول ۸- نتایج محاسبه تنش در لایه رویی پوشش سد حرارتی درجه بندی شده سه لایه شوک دیده

$\alpha$	E <sub>avg</sub> (GPa)	H <sub>avg</sub> (GPa)	X	عرض از مبدا
0.016	219.882	11.478	19.1700	65.461

سرامیکی YSZ، لایه واسط NiCrAlY و زیر لایه Hastelloy-x است. در این پژوهش با توجه به محدودیت عمده روش‌های اندازه‌گیری تنش در تخمین این کمیت در سطح نمونه، با استفاده از روش نانوفرورونده، اندازه‌گیری تنش در امتداد ضخامت پوشش امکان پذیر شد. از مجموع نتایج حاصل از این تحقیق موارد زیر به عنوان نتیجه‌گیری کلی قابل ارائه است:

- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در پوشش درجه بندی شده ریزساختار، تخلخل و ترکیب شیمیایی بطور تدریجی تغییر می‌کند.
- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در پوشش سد حرارتی درجه‌بندی شده نقشه توزیع عنصری Zr نشان دهنده آن است که حداقل مقدار این

مقدار تافنس محاسبه شده در تطابق قابل قبولی با مقادیر گزارش شده قبلی است [۲۳، ۴۵]. تفاوت اندک در مقادیر محاسبه شده و مقادیر گزارش شده می‌تواند به علت اختلاف در میزان تخلخل پوشش‌ها و وجود احتمالی ساختارهای غیرهموزن در پوشش باشد [۴۶].

در پایان سیکل حرارتی تشکیل TGO تنش‌ها در لایه رویی غالباً فشاری هستند. مقدار عددی متوسط تنش در این محدوده ۰/۱۵۱ مگاپاسکال است که در تطابق با نتایج گزارش شده است [۲۳، ۴۵].

#### ۴- نتیجه‌گیری

هدف از این مطالعه اعمال و مشخصه‌یابی پوشش سد حرارتی معمولی و درجه بندی شده شامل لایه رویی



- [3] D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal barrier coating materials". *Materials Today*, Vol. 8(6): pp. 22-29. 2005.
- [4] W. Smarsly, "Coatings for Advanced Aero Engine Materials". presented at the 8th HIPIMS Conference, University Sheffield, UK, 2009.
- [5] Vaßen, R., Jarligo, M. O., Steinke, T., Mack, D.E. and Stöver, D., Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205(4), pp.938-942, 2010.
- [۶] ا. کیوانی، م. بهامیران، "بررسی رفتار انبساط حرارتی پوشش های سد حرارتی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و سریا"، علم و مهندسی سرامیک، (2)5، ۷۳-۸۲، ۱۳۹۵.
- [7] B. Goswami, A. K. Ray, and S. Sahay, "Thermal barrier coating system for gas turbine application-A review". *High Temperature materials and processes*, Vol. 23(2): pp. 73-92, 2004.
- [8] Y. Tamarin, "Protective coatings for turbine blades", ASM international, 2002.
- [9] M. Hetmańczyk, L. Swadźba, and B. Mendala. "Advanced materials and protective coatings in aero-engines

عنصر در فصل مشترک لایه کامپوزیتی / 100% NiCrAlY و بیشترین میزان این عنصر در فصل مشترک YSZ / لایه کامپوزیتی تعیین شده است. این امر موید دستیابی به ساختار درجه بندی شده است.

- بررسی سطح ظاهری نمونه‌ها پس از اعمال شوک حرارتی نشان داد که جدایش و لایه لایه شدگی در پوشش سد حرارتی دولایه در مناطق وسیع‌تری نسبت به پوشش‌های درجه بندی شده اتفاق افتاده است که این پدیده با نتایج شبیه سازی توافق دارد.

- آنالیز پراش اشعه ایکس از ماده اولیه و سطح پوشش اعمال شده حاکی از آن بود که ماده اولیه و پوشش ایجاد شده دارای ترکیب شیمیایی اکسید زیرکونیم با ساختار غالب تتراگونال (استحاله ناپذیر و استحاله پذیر) و فاز مکعبی همراه با فاز مونوکلنیک هستند.

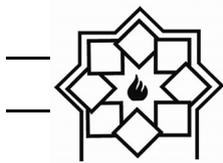
- نتایج اندازه گیری تنش پسماند به روش نانوفرورونده حاکی از آن است که روش طراحی شده با دقت مناسبی قادر به اندازه گیری تنش در در امتداد پوشش می‌باشد.

## مراجع

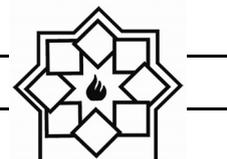
- [1] N. Curry, "Design of Thermal Barrier Coating Systems." PhD diss., University West, 2014
- [2] G. C.Chang, W. Phucharoen, and R. A. Miller, "Behavior of thermal barrier coatings for advanced gas turbine blades". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 30(1): pp. 13-28, 1987.



- shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$  thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying". *Ceramics International*, Vol. 38(5): pp. 3595-3606, 2012.
- [14] L.-N. Zhu, et al., "Measurement of residual stresses using nanoindentation method". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Vol. 40(2): pp. 77-89. 2015.
- [15] F. Yang, et al., "Residual Stress Determination Using Nanoindentation Technique", in *Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices*. Springer US, pp. 136-150. 2008.
- [16] J. Zhu, et al., "Cross-Sectional Residual Stresses in Thermal Spray Coatings Measured by Moiré Interferometry and Nanoindentation Technique". *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 21(5): pp. 810-817, 2012.
- [17] Q. Meng, et al., "Influence of the residual stress on the nanoindentation-evaluated hardness for zirconiumnitride films". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206(14), pp. 3250-3257, 2012.
- application." *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* Vol. 24(1): 372-381, 2007.
- [10] C., E. Karaoglanli, I. AltuncuOzdemir, A. Turk, and F. Ustel, "Structure and durability evaluation of YSZ +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite TBCs with APS and HVOF bond coats under thermal cycling conditions". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, pp. S369-S373, 2011.
- [11] W. R. Chen, R. Archer, X. Huang, and B. R. Marple "TGO growth and crack propagation in a thermal barrier coating". *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 17(5-6): pp. 858-864, 2008.
- [12] V. Stathopoulos, V. Sadykov, S. Pavlova, Y. Bepalko, Y. Fedorova, L. Bobrova, A. Salanov, A. Ishchenko, V. Stoyanovsky, T. Larina, and V. Ulianitsky, "Design of functionally graded multilayer thermal barrier coatings for gas turbine application". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 295: pp. 20-28, 2016.
- [13] L. Wang, Y. Wang, X. G. Sun, J. Q. He, Z. Y. Pan, and C. H. Wang. "Thermal



- Y. Zhang, W. G. Mao, and Chunsheng Lu. "Fracture characteristics of freestanding 8 wt%  $Y_2O_3-ZrO_2$  coatings by single edge notched beam and Vickers indentation tests." *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 581, 140-144. 2013.
- [24] E. Langroudi, "A Brief Review of Nanoindentation Technique and its Applications in Hybrid Nanocomposite Coatings". *International Journal of Bio-Inorganic Hybrid Nanomaterials*, Vol.2(2), pp. 337-344, 2013.
- [25] Q. N. Meng, et al., "Influence of the residual stress on the nanoindentation-evaluated hardness for zirconiumnitride films", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206(14): pp. 3250-3257, 2012.
- [26] X. Zhao, and P. Xiao, "Residual stresses in thermal barrier coatings measured by photoluminescence piezospectroscopy and indentation technique". *Surface and Coatings Technology*, Vol.201(3-4), pp. 1124-1131, 2006.
- [27] Y. Liu, "Fracture Toughness Assessment of Shales by Nanoindentation, in [18] J. Dean, G. Aldrich-Smith, and T. W. Clyne, "Use of nanoindentation to measure residual stresses in surface layers". *Acta Materialia*. Vol.59(7): pp. 2749-2761, 2011.
- [19] W. Chen, et al., TGO growth and crack propagation in a thermal barrier coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 17(5-6): pp. 858,2008.
- [20] Y. Liu, "Fracture toughness assessment of shales by nanoindentation." Master's thesis, University of Massachusetts Amherst, Amherst, MA. 4 (2015).
- [21] W. Mao, et al., "Evaluation of microhardness, fracture toughness and residual stress in a thermal barrier coating system: A modified Vickers indentation technique". *Surface and Coatings Technology*, Vol.206(21): pp. 4455-4461, 2012.
- [22] X. Zhao, and P. Xiao, "Residual stresses in thermal barrier coatings measured by photoluminescence piezospectroscopy and indentation technique". *Surface and Coatings Technology*, Vol.201(3): pp. 1124-1131, 2006.
- [23] J. Wan, M. Zhou, X. S. Yang, C. Y. Dai,



- composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ. *Surface and Coatings Technology*, Vol.127(2-3): pp. 120-129, 2000.
- [33] S. Bose, *High Temperature Coatings*. Elsevier Science. 2011
- [34] ح. زرگر، ح. سرپولکی، ح. رضایی، "آشنایی با پوشش‌های سرامیکی محافظ حرارت و روش‌های اعمال"، فصلنامه سرامیک ایران، شماره ۵۶، ص. ۵۹-۴۵، ۱۳۸۵.
- [35] Jan Ilavsky, J. W., Judith K. Stalick, "Thermal spray yttria-stabilized zirconia phase changes during annealing". *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol.10 (3): pp. 497-501, 2001.
- [36] J.D.Osorio, et al., "Phase transformations in air plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings". *DYNA*, Vol.81: pp. 13-18, 2014.
- [37] S. T. Aruna, N. Balaji, and K. S. Rajam, "Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria", *Materials Characterization*, Vol. 62(7): pp. 697-705, 2011.
- [38] X. Xinhua, Z. Jingchuan, Y. Zhongda, & Department of Civil and Environmental Engineering", University of Massachussetts Amherst. 2015
- [28] A. M. Khoddami, A. Sabour, and S. M. M. Hadavi, "Microstructure formation in thermally-sprayed duplex and functionally graded NiCrAlY/Yttria-Stabilized Zirconia coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol.201(12), pp. 6019-6024, 2007.
- [29] B. Saeedi, A. Sabour, A. Ebadi, and A. M. Khoddami, "Influence of the Thermal Barrier Coatings Design on the Oxidation Behavior", *J. Mater. Sci. Technol.*, Vol.25(04): pp. 499-507, 2009.
- [30] ر. احمدی پیدانی، ر. شجاع رضوی، ر. مظفری نیا و ح. جمالی، "اعمال و مشخصه‌یابی پوشش‌های سد حرارتی زیرکینایی پایدارشده با سریا و ایتریا روی سوپرآلیاژ اینکونل ۷۳۸"، نشریه علوم و مهندسی سطح، (۸) ۱۶، ص. ۴۴-۳۳، ۲۰۱۳.
- [31] A. D. Johari, and M. M. Rahman, "A review of advance thermal barrier coating architecture, in *The 3rd National Graduate Conference (NatGrad2015)*", Universiti Tenaga Nasional, Putrajaya Campus. 2015
- [32] J. Ilavsky, and J. K. Stalick, "Phase



- Technology, Vol.16(1): pp. 40-63. 2007.
- [43] D. Jha, T. Kant, and R. Singh, "A critical review of recent research on functionally graded plates". *Composite Structures*, Vol.96, pp. 833-849, 2013.
- [44] Zhu, Li-na, Bin-shi Xu, Hai-dou Wang, and Cheng-biao Wang. "Measurement of residual stress in quenched 1045 steel by the nanoindentation method." *Materials Characterization* Vol. 61(12) pp. 1359-1362, 2010.
- [45] Marinis, S. A. Aquilino, P. S. Lund, D. G. Gratton, C. M. Stanford, A. M. Diaz-Arnold, and F.Qian, "Fracture toughness of yttria-stabilized zirconia sintered in conventional and microwave ovens", *Journal of Prosthetic Dentistry*, Vol. 109(3), pp. 165-171, 2013.
- [46] A. M. Limarga, S. Widjaja, and T. H. Yip, "Mechanical properties and oxidation resistance of plasma-sprayed multilayered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings". *Surface and Coatings Technology*, Vol. 197(1), pp. 93-102, 2005.
- L. Zhonghong, "Fabrication and microstructure of ZrO<sub>2</sub>/NiCrCoAlY graded coating by plasma spraying". *Surface and Coatings Technology*, Vol.88(1-3): pp. 66-69, 1997.
- [39] U. Schulz,"Phase Transformation in EB-PVD Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings during Annealing", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.83(4): pp. 904-910, 2000.
- [40] G. Di Girolamo, et al., Phase evolution and thermophysical properties of plasma sprayed thick zirconia coatings after annealing. *Ceramics International*, Vol.36(8): pp. 2273-2280. 2010.
- [41] B. Goswami, A. Ray, S. Sahay. "Thermal Barrier Coating System for Gas Turbine Application- A Review". *High Temperature Materials and Processes*, Vol. 23(2), pp. 73-92,2011.
- [42] R. S. Lima, B. R. Marple, "Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review". *Journal of Thermal Spray*



## امکان‌سنجی بهبود کیفیت فلدسپات‌های استان اصفهان

## به منظور استفاده در صنایع کاشی و سرامیک

سیدمحمدرفوف حسینی\*، محمدرضا عزیزی‌نیا، ابراهیم عظیمی، علی احمدی عامله

ایران، اصفهان، ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی معدن

\* r.hosseini@cc.iut.ac.ir

## چکیده:

ذخایر خاک صنعتی فراوانی در استان اصفهان شناسایی شده و مورد بهره‌برداری قرار گرفته است که متاسفانه بعلت وجود ناخالصی‌هایی از جمله سیلیس و اکسیدهای آهن، با قیمت بسیار ارزان فروخته می‌شوند. هدف از انجام این پژوهش، حذف ناخالصی‌های مذکور و افزایش ارزش افزوده آنها جهت آرایه به کارخانجات کاشی و سرامیک می‌باشد. بدین منظور، سه نمونه فلدسپات از معادن واقع در ورزنه، نایین و کاشان تهیه و پس از خردایش و تعیین دانه‌بندی، تحت آنالیز شیمیایی و کانی شناسی قرار گرفت. سپس، نمونه زیر ۲۵۰ میکرون به منظور کاهش سیلیس وارد هیدروسیکلون شد که در سرریز سیکلون، به طور متوسط، میزان سیلیس ۴٪ کاهش و مقدار آلومینا، ۱/۲٪ افزایش یافت. لیکن، مقدار اکسید آهن حدود ۲٪ بیشتر شد. سرریز سیکلون، جهت کاهش آهن، تحت جدایش مغناطیسی شدت بالا قرار گرفت و در نهایت میزان اکسید آهن موجود، به طور متوسط ۱٪ کاهش یافت. برای حذف بیشتر آهن، کنساتره جدایش مغناطیسی، با استفاده از سدیم دیتیونایت لیچ شد که به دلیل حذف سیلیس همراه با آهن، کاهش آهن قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. در نهایت، خوراک اولیه، با بهره‌گیری از اگزالیک اسید تحت لیچینگ قرار گرفت که میزان اکسید آهن برای نمونه کاشان، به زیر ۱٪ رسید. همچنین، بررسی‌های اولیه، نشان داد که ایجاد کارخانه‌ای با ظرفیت ۱۵۰ هزار تن در سال، با توجه به قیمت تمام شده و فروش ۳۰ و ۸۰ هزار ریال بر تن و دوره بازگشت سرمایه چهار سال، اقتصادی می‌باشد.

## اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۶ آبان ۱۳۹۶

پذیرش: ۱۷ دی ۱۳۹۶

## کلید واژه:

فلدسپات، آهن، سرامیک، هیدروسیکلون، جدایش مغناطیسی، لیچینگ

## ۱- مقدمه

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (آنورتیت) [۱]. در جهان، سالانه نزدیک به

۲۰ میلیون تن فلدسپات تولید می‌شود که کشور ایتالیا ۲۵

درصد این تولیدات را به خود اختصاص داده و در رتبه بعدی،

کشورهای ترکیه و چین قرار دارند [۲]. از فلدسپات‌ها به

عنوان ماده اولیه در ساخت شیشه، محصولات سرامیکی،

فلدسپات‌ها (Feldspars) که از فراوان‌ترین کانی‌ها در

پوسته زمین می‌باشند، عبارتند از کانی‌هایی با فرمول

$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (فلدسپات پتاسیک)،  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (آلیت) و



استفاده از جدایش مغناطیسی سرریز، کانی‌های آهن‌دار مغناطیسی به راحتی حذف می‌شوند. در نهایت، کانی‌های آهن‌دار غیر مغناطیسی با استفاده از فلوتاسیون یا لیچینگ حذف خواهند شد. در پژوهش حاضر، نمونه‌های فلدسپات از سه نقطه مختلف استان اصفهان تهیه و پس از بررسی‌های شیمیایی و کانی‌شناسی اولیه، امکان بهبود کیفیت آنها از دیدگاه کاهش ناخالصی‌های آهن و سیلیس با بهره‌گیری از تست‌های هیدروسیکلون، جدایش مغناطیسی شدت بالا و لیچینگ مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- آماده‌سازی نمونه

خاک مورد مطالعه از محصول درجه دوم سه معدن خاک صنعتی استان اصفهان به نام‌های چاه‌شور در نزدیکی ورزنه، سپرو در نزدیکی نایین و توکل یحیی‌آباد در نزدیکی کاشان نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها پس از ورود به آزمایشگاه، با استفاده از سنگ شکن فکی و دیسکی خردایش شدند. سپس برای کاهش بیشتر اندازه ذرات، وارد آسیای گلوله‌ای شده و با درصد جامد ۵۰٪ به مدت ۷۵ دقیقه خرد شدند. در مرحله نهایی آماده‌سازی، دانه‌بندی محصول آسیا با استفاده از سری سرنندی ۲۵۰، ۱۰۵، ۸۸، ۶۳، ۴۴ و ۳۷ میکرون انجام شد و مانده روی هر سرنند جهت انجام آنالیز XRF به آزمایشگاه ارسال شد.

آنالیز شیمیایی و کانی‌شناسی بر روی محصول آسیاکاری، با استفاده از XRF و XRD انجام شد که نتایج حاصل در جدول (۱) و شکل (۱) نشان داده شده‌اند. بر طبق آنالیز XRD که در شکل (۱) مشاهده می‌شود، نمونه‌های مورد

لاستیک، رنگ، فایبرگلاس، کود شیمیایی و سایر محصولات استفاده می‌شود [۳].

در ایران معادن زیادی با عناوین فلدسپات، کائولن و خاک‌های صنعتی ثبت شده که در حال استخراج می‌باشند. طبق آمار، در استان اصفهان [۴]، حدود ۱۸ معدن خاک صنعتی به ثبت رسیده که متاسفانه به علت کیفیت پایین محصول و وجود ناخالصی‌های متعددی، بویژه اکسی/هیدروکسیدهای آهن، با وجود کارخانجات متعدد کاشی و سرامیک در استان و همچنین استان‌های همجوار، بیشتر آنها تعطیل هستند یا با ظرفیت بسیار پایینی استخراج می‌شوند.

وجود ناخالصی‌های آهن باعث ایجاد رنگ قرمز تا قهوه‌ای در بدنه سرامیک شده که بر روی کیفیت محصولات تولیدی تاثیر منفی می‌گذارد [۳، ۵]. به دلیل اینکه حضور ناخالصی‌های آهن یکی از مشکلات کلیدی جهت استفاده از کائولن و فلدسپات در صنعت کاشی و سرامیک است، لذا باید به زیر یک درصد کاهش داده شود [۶].

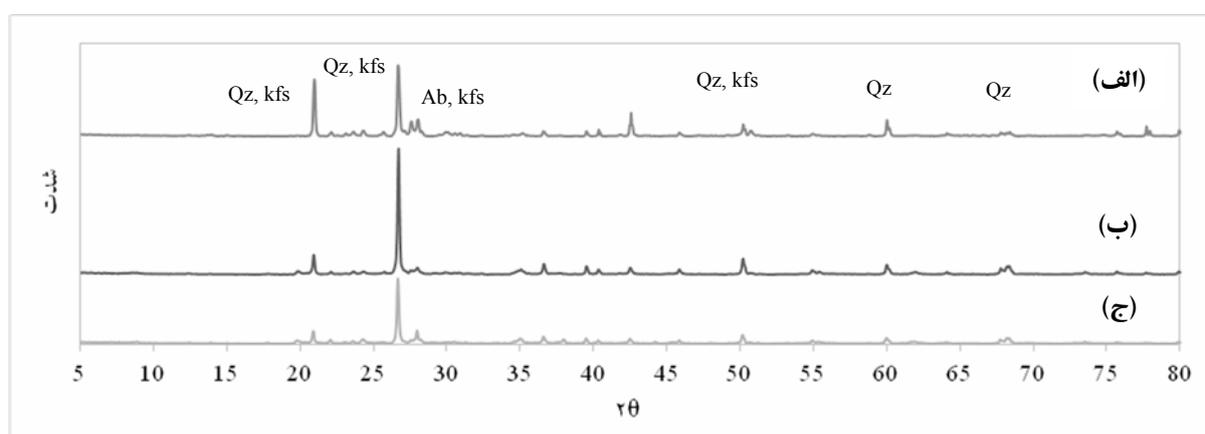
برای فرآوری فلدسپات‌ها با هدف کاهش ناخالصی‌های اکسید آهن و سیلیس از شیوه‌های متنوعی استفاده می‌شود. این روش‌ها شامل انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی از جمله جدایش مغناطیسی، جدایش ثقلی، فلوتاسیون و لیچینگ می‌باشند. کارایی روش‌های فلوتاسیون و لیچینگ بالاتر بوده و البته از نظر هزینه، گرانتر تمام می‌شوند. بنابراین راهکار رایج، انجام پیش‌تغلیظ با بهره‌گیری از روش‌های ارزان‌تر نظیر هیدروسیکلون و مغناطیسی و سپس استفاده از لیچینگ یا فلوتاسیون می‌باشد [۷]. با بکارگیری چند مرحله‌ای هیدروسیکلون‌ها، میزان سیلیس بدلیل راهیابی به ته‌ریز سیکلون، کاهش داده شده و سپس با



مطالعه، حاوی کوارتز، اورتوکلاز، آلبیت بعنوان فازهای اصلی و مقدار کمی موسکویت و کلسیت در فاز فرعی می‌باشند. تشخیص دقیق فاز حاوی اکسی/هیدروکسیدهای آهن بعلت مقدار کم (زیر ۵٪)، توسط آنالیز XRD امکان‌پذیر نمی‌باشد.

جدول ۱- خلاصه نتایج آنالیز شیمیایی محصول آسیا با استفاده از XRF

LOI	Cl	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	نمونه
۲/۶	۱/۳	۰/۵	۰/۷	۱/۸	۲/۲۵	۷/۴	۱۷/۴	۶۴/۸	نابین
۷/۳	۱/۵	۱/۲	۰/۴	۴/۱	۲/۶	۴/۱	۱۵/۶	۶۱/۶	ورزنه
۲/۶	۰/۴	۰/۷	۲/۴	۱/۶	۳/۱	۵/۶	۱۱/۹	۷۱/۳	کاشان



شکل ۱- نتایج آنالیز XRD بر روی محصول آسیاکاری.

(الف) نمونه کاشان، (ب) نمونه نابین، (ج) نمونه ورزنه. (Qz: کوارتز، kfs: فلدسپات پتاسیک، Ab: آلبیت)

### ۲-۳- آزمایش‌های لیچینگ

در این مرحله، جهت حذف ناخالصی آهن باقیمانده در محصول، کنسانتره جداکننده مغناطیسی شدت بالا، تحت لیچینگ شیمیایی با استفاده از سدیم دیتیونایت قرار گرفت. در این آزمایش‌ها، دانسیته دوغاب، ۳۰ درصد وزنی؛ زمان لیچینگ، یک ساعت؛ مقدار سدیم دیتیونایت، ۵۰ گرم بر لیتر؛ دور همزن، ۱۵۰ دور در دقیقه در دماهای ۳۰ و ۶۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. برای تنظیم اسیدیته در pH=۵ از اسید سولفوریک استفاده شد. در آزمایش دیگری، هر سه نمونه اولیه (محصول آسیاکاری) تحت لیچینگ با استفاده از

### ۲-۲- آزمایش‌های جداسازی

به منظور حذف ناخالصی سیلیس از نمونه‌ها، محصول زیر ۲۵۰ میکرون آسیای گلوله‌ای پس از تهیه دوغاب با درصد جامد ۵٪ و افزودن سیلیکات سدیم بعنوان روانساز به میزان ۵۰۰ گرم بر تن، به مدت ۱۵ دقیقه آماده سازی شد. سپس، دوغاب مذکور با فشار یک اتمسفر به هیدروسیکلونی با قطر سه سانتیمتر وارد شد. در مرحله بعدی، از سرریز هیدروسیکلون، دوغابی با جامد ۱۰٪ تهیه شد و پس از افزودن روانساز و آماده‌سازی، برای کاهش ترکیبات آهن‌دار تحت تاثیر میدان مغناطیسی با شدت دو تسلا قرار گرفت.



بهره‌گیری از هیدروسیکلون، جداکننده مغناطیسی شدت بالا و لیچینگ، تغلیظ شدند.

### ۳-۱- تعیین دانه‌بندی

توزیع ابعادی محصول آسیا با استفاده از آنالیز سرنندی تر به همراه میزان سیلیس، آلومینا و اکسید آهن برای هر محدوده ابعادی در جدول (۲) آورده شده است.

اگزالیک اسید قرار گرفت. شرایط این آزمایش مشابه حالت قبل بود با این تفاوت که pH دوغاب، عدد ۳ و دمای انحلال، ۸۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد.

### ۳- نتایج و بحث

هر سه نمونه اولیه، پس از خردایش و کاهش اندازه ذرات توسط سنگ‌شکن و آسیا، تعیین دانه‌بندی شده و سپس با

جدول ۲- توزیع اندازه ذرات نمونه‌های آسیا شده به همراه ترکیب شیمیایی هر محدوده ابعادی

نمونه	اندازه (میکرون)	+۲۵۰	-۲۵۰+۱۰۵	-۱۰۵+۸۸	-۸۸+۶۳	-۶۳+۴۴	-۴۴+۳۸	-۳۸
تجمع عبوری (%)	تجمعی عبوری (%)	۹۴/۴	۶۶/۰	۵۶/۹	۳۹/۸	۳۵/۴	۳۰/۶	۰/۰
	روی سرنند (%)	۵/۶	۲۸/۳	۹/۲	۱۷/۱	۴/۴	۴/۸	۳۰/۶
	SiO <sub>2</sub>	۷۴/۳	۷۴/۳	۷۷/۹	۷۹/۱	۷۸/۴	۷۵/۶	۶۹/۸
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۱/۷	۱۰/۶	۱۰/۵	۹/۷	۹/۶	۱۰/۳	۱۸/۶
	K <sub>2</sub> O	۶/۴	۶/۳	۴/۸	۴/۷	۴/۵	۴/۹	۴/۴
	Na <sub>2</sub> O	۱/۸	۱/۵	۱/۴	۱/۲	۱/۳	۱/۵	۱/۴
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱/۵	۱/۹	۱/۵	۱/۴	۱/۴	۱/۶	۲/۲
وزنه	تجمعی عبوری (%)	۶۵/۹	۴۱/۵	۳۸/۶	۳۶/۱	۳۵/۰	۳۳/۹	۰/۰
	روی سرنند (%)	۳۴/۱	۲۴/۳	۳/۰	۲/۵	۱/۱	۱/۱	۳۳/۹
	SiO <sub>2</sub>	۵۶/۷	۵۳/۳	۵۸/۷	۶۲/۰	۶۳/۸	۶۲/۹	۵۶/۷
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۲/۸	۱۱/۸	۱۲/۳	۱۱/۴	۱۴/۱	۱۴/۸	۲۱/۹
	K <sub>2</sub> O	۶/۵	۷/۳	۶/۱	۵/۵	۴/۵	۴/۴	۴/۱
	Na <sub>2</sub> O	۲/۵	۲/۳	۲/۱	۲/۱	۱/۷	۱/۷	۱/۷
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۱۰/۴	۱۳/۳	۱۰/۷	۹/۳	۲/۴	۷/۵	۷/۲
کاشان	تجمعی عبوری (%)	۷۰/۱	۵۱/۸	۴۷/۲	۴۲/۳	۳۶/۵	۳۳/۴	۰/۰
	روی سرنند (%)	۲۹/۹	۱۸/۳	۴/۶	۴/۹	۵/۸	۳/۱	۳۳/۴
	SiO <sub>2</sub>	۵۲/۹	۶۵/۹	۶۶/۹	۷۱/۸	۷۸/۷	۶۵/۷	۶۰/۵
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۸/۰	۷/۲	۷/۳	۸/۵	۸/۵	۱۰/۴	۱۵/۹
	K <sub>2</sub> O	۱۰/۰	۱۰/۱	۹/۰	۶/۷	۶/۳	۷/۱	۴/۹
	Na <sub>2</sub> O	۵/۳	۳/۵	۲/۹	۲/۷	۲/۶	۲/۸	۲/۴
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۴/۵	۲/۶	۲/۷	۲/۹	۲/۱	۴/۷	۴/۸



### ۲-۲-۳- هیدروسیکلون

در این مرحله، از هیدروسیکلون به منظور کاهش ناخالصی سیلیس و افزایش درصد فلدسپات نمونه‌ها استفاده شد. با شروع به کار پمپ دستگاه، دوغاب وارد سیکلون شده و یک جریان گردابی داخل سیکلون ایجاد می‌شود. ذرات سنگین‌تر که انتظار می‌رود ذرات سیلیس باشند، در اثر نیروی گریز از مرکز به سمت دیواره‌ها رانده شده و به سمت پایین می‌لغزند و از ته ریز خارج می‌شوند. در همین حال، ذرات ریز و سبک، مانند ذرات رسی که نیروی گریز از مرکز تاثیر کمتری بر آنها دارد، در مرکز سیکلون باقی مانده و به سمت بالا صعود نموده و از سرریز سیکلون خارج می‌شوند [۶]. نتایج آزمایش هیدروسیکلون در جدول (۳) مشاهده می‌شود. در مورد نمونه ناین، متاسفانه بازیابی عملیات بسیار پایین بوده، طوریکه تنها حدود ۱۸ درصد کل مواد از سرریز خارج شده و بقیه به بخش باطله راه یافته است. درصد بازیابی برای  $Al_2O_3$ ، ۲۰ درصد،  $K_2O$ ، ۱۵ درصد و  $Na_2O$ ، ۱۸ درصد می‌باشد. بعلاوه، همانطور که ملاحظه می‌شود، ناخالصی سیلیس در محصول، حدود ۴ درصد کاهش داشته است. از طرف دیگر، ناخالصی آهن، نه تنها کاهش نیافته بلکه متاسفانه به ۲/۲ درصد افزایش پیدا کرده است. همانطور که پیش از این اشاره شد، علت این رویداد، میزان بالای آهن در بخش ریزدانه است. با مراجعه به نتایج نمونه ورزنه، بازیابی کلی عملیات در مقایسه با روش‌های مرسوم هیدروسیکلون، مناسب و در حدود ۳۹ درصد است. با وجود اینکه توفیقی در کاهش محتوی سیلیس آن حاصل نشده و میزان ناخالصی آهن آن هم افزایش داشته است، میزان  $Al_2O_3$  و  $K_2O$  در سرریز افزایش نسبی از خود نشان می‌دهند که می‌تواند به دلیل

مشاهده می‌شود که در قسمت نرمه (زیر ۳۷ میکرون)، درصد آلومینا نسبت به بخش‌های دیگر بالاتر است که بعلت حضور مقادیر زیادی از کانی‌های رسی ریزدانه در این بخش می‌باشد. همچنین، مقدار سیلیس بعلت سختی بالا و خردایش کمتر، در قسمت نرمه نسبت به سایر بخش‌ها کمتر می‌باشد. همانطور که دیده می‌شود، مقدار سیلیس نمونه ناین، در تمامی فراکسیون‌های ابعادی از دو نمونه دیگر بالاتر می‌باشد. همچنین، میزان اکسید آلومینیوم، در نمونه ورزنه بیشتر از سایر نمونه‌ها بوده و نمونه کاشان دارای کمترین مقدار  $Al_2O_3$  است. از دیگر سو، از نظر مقدار  $K_2O$  و  $Na_2O$ ، نمونه کاشان در تمامی محدوده اندازه‌ها دارای وضعیت بهتری نسبت به دو نمونه دیگر می‌باشد، که با مراجعه به شکل (۱)، می‌توان نتیجه گرفت که میزان بالاتر آلئیت و پلاژیوکلازهای پتاسیک در این نمونه، دلیل این تفاوت آشکار است.

با در نظر گرفتن میزان ناخالصی آهن، می‌توان گفت که نمونه ورزنه در تمامی فراکسیون‌های ابعادی وضعیت بدتری نسبت به دو نمونه دیگر داشته و ناخالصی آهن نمونه کاشان، کمتر است. با توجه به بالا بودن مقدار ذرات ریز (حدود ۳۰ درصد ریز تر از ۳۷ میکرون) و همچنین در صد بالاتر ناخالصی آهن در این ذرات، می‌توان راهیابی ناخالصی آهن به جریان محصول (سرریز) را در مرحله جدایش با هیدروسیکلون پیش بینی نمود.

پس از انجام مرحله خردایش، محصول آسیا با مشخصات آورده شده در جدول (۲) بعنوان خوراک، وارد هیدروسیکلون شد. در بخش بعدی به تحلیل نتایج حاصل از جدایش توسط هیدروسیکلون پرداخته خواهد شد.



راهیابی کانی‌های فلدسپات به سرریز باشد. همچنین، بازیابی هر دو برابر با ۴۳ درصد و بازیابی  $\text{Na}_2\text{O}$ ، ۲۷ درصد است.

جدول ۳- نتایج آزمایش هیدروسیکلون بر روی هر سه نمونه

نمونه	جریان	درصد وزنی	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
نابین	سرریز	۱۷/۷	۶۰/۹	۱۹/۷	۶/۳	۲/۳	۲/۲
	ته ریز	۸۲/۳	۸۱/۹	۸/۵	۳/۵	۱/۵	۱/۰
ورزنه	سرریز	۳۹/۰	۶۰/۰	۱۷/۳	۴/۵	۱/۸	۶/۰
	ته ریز	۶۱/۰	۷۰/۲	۱۳/۲	۳/۵	۲/۱	۴/۴
کاشان	سرریز	۳۸/۵	۶۴/۴	۱۱/۶	۴/۹	۲/۶	۵/۳
	ته ریز	۶۱/۵	۷۴/۱	۷/۷	۵/۶	۲/۹	۲/۵

نمونه‌ها، کیفیت محصول بدست آمده در حد استانداردهای مورد نیاز برای صنایع شیشه و سرامیک نمی‌باشند. مطابق اطلاعات ارایه شده در جدول (۴)، نمونه نابین با حفظ نسبی درصد اکسیدهای موجود، از جمله آهن در کنسانتره مغناطیسی، بازیابی حدود ۷۵ درصد داشته است و بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که روش مغناطیس در مورد این نمونه، کارایی مطلوبی ندارد. دلیل این مشاهده، می‌تواند درگیری بالای ذرات اکسید آهن ریزدانه با دانه‌های رس و عدم آزادسازی مناسب آن باشد که مقدار زیادی از ماده ورودی را نیز با خود به بخش مغناطیسی (باطله) برده و بازیابی را کاهش داده است.

در مورد نمونه ورزنه، دیده می‌شود که میدان مغناطیسی با بازیابی بالای ۹۵ درصد و حفظ درصد اکسیدهای موجود در خوراک ورودی، ناخالصی آهن را در حدود ۱/۵ درصد کاهش داده است و لذا، در مقایسه با نمونه قبلی، نتیجه بهتری حاصل شده است. کنسانتره مغناطیسی نمونه کاشان نیز بهبود نسبی را نشان داده و ناخالصی آهن را در حدود یک درصد نسبت به سرریز هیدروسیکلون کاهش داده است.

عملیات جداسازی نمونه کاشان نیز با بازیابی در حدود ۳۹ درصد، موفقیت خوبی در کاهش میزان سیلیس (حدود ۷ درصد) داشته است. لیکن از نظر محتوای ناخالصی آهن، به عللی که قبلاً ذکر شد، بر خلاف انتظار افزایش اتفاق افتاده است. از دیدگاه مقادیر  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{K}_2\text{O}$  و  $\text{Na}_2\text{O}$ ، بهبودی در کیفیت ماده معدنی حاصل نشده و بازیابی این مواد در محصول هیدروسیکلون، بترتیب برابر با ۳۸، ۳۴ و ۳۲ درصد بوده است. از آنجاکه مقدار ناخالصی آهن در محصول هر سه نمونه افزایش داشته است، لذا سرریز حاصل از هیدروسیکلون برای حذف آهن، تحت عملیات جدایش مغناطیسی شدت بالا قرار گرفت، که تحلیل نتایج حاصل از این عملیات در بخش بعدی آورده شده است.

### ۳-۳- جدایش مغناطیسی شدت بالا

با توجه به ماهیت ناخالصی‌های هدف، انتظار می‌رفت که با انجام جدایش مغناطیسی با شدت دو تسلا بر روی سرریز هیدروسیکلون، ناخالصی آهن موجود در نمونه‌ها به نحو چشمگیری کاهش یابد. لیکن، نتایج بدست آمده از این مرحله، نشان داد که با وجود کاهش درصد آهن تمامی



جدول ۴- نتایج آزمایش جدایش مغناطیسی بر روی سرریز هیدروسیکلون

نمونه	محصول	درصد وزنی	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
نابین	کنسانتره	۷۵/۲	۶۲/۹	۱۹/۷	۶/۱	۱/۷	۲/۱
	باطله	۲۴/۸	۴۹/۱	۱۱/۰	۳/۵	۲/۳	۲۲/۸
ورزنه	کنسانتره	۹۸/۵	۶۲/۰	۱۷/۳	۴/۴	۱/۶	۴/۵
	باطله	۱/۵	۳۷/۶	۱۵/۵	۳/۵	۱/۵	۲۹/۰
کاشان	کنسانتره	۹۵/۱	۶۳/۸	۱۲/۴	۵/۲	۲/۸	۴/۱
	باطله	۴/۹	۵۸/۵	۱۱/۸	۴/۴	۲/۵	۹/۳

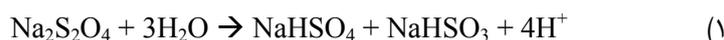
محلول‌های بدست آمده از این آزمایش‌ها، به رنگ زرد تا قهوه‌ای درآمد که نشان دهنده انحلال آهن از کنسانتره جدایش مغناطیسی بود. شدت رنگ با افزایش دما از ۳۰ به ۶۰ درجه سانتیگراد، به وضوح افزایش یافت. سدیم دیتیونایت، با استفاده از رابطه (۱) و (۲) اکسیدهای آهن فریک را احیا نموده و به صورت محلول آهن فروس در می‌آورد [۱۰].

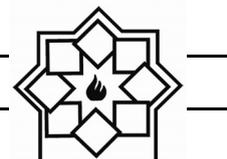
نتایج آنالیز XRF محصول لیچینگ احیایی را در جدول (۵) ملاحظه می‌کنید. در مورد لیچینگ در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد، می‌توان گفت که مقدار اکسید آهن موجود در نمونه‌های ورزنه و کاشان، حدود دو درصد کاهش یافته است و تغییر چندانی در نمونه نابین از این منظر، حاصل نشده است.

از آنجاکه پس از آزمایش جدایش مغناطیسی، هنوز میزان ناخالصی آهن تا حد مطلوب کاهش نداشته است، در مرحله نهایی خالص سازی از روش‌های لیچینگ شیمیایی بهره‌گیری شد. نتایج حاصل از لیچینگ با استفاده از سدیم دیتیونایت و اگزالیک اسید در بخش بعدی مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت.

### ۳-۴- نتایج آزمایش لیچینگ

سدیم دیتیونایت یا سدیم هیدروسولفیت (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) به علت خاصیت احیا کنندگی بالا، به عنوان عامل موثری در حذف ناخالصی آهن از کانی‌های صنعتی به کار می‌رود [۸، ۹]. به منظور کاهش بیشتر ناخالصی آهن محصول نهایی، کنسانتره جدایش مغناطیس شدت بالا، با استفاده از سدیم دیتیونایت، بعنوان احیاکننده، در یک محیط اسیدی لیچ شد.



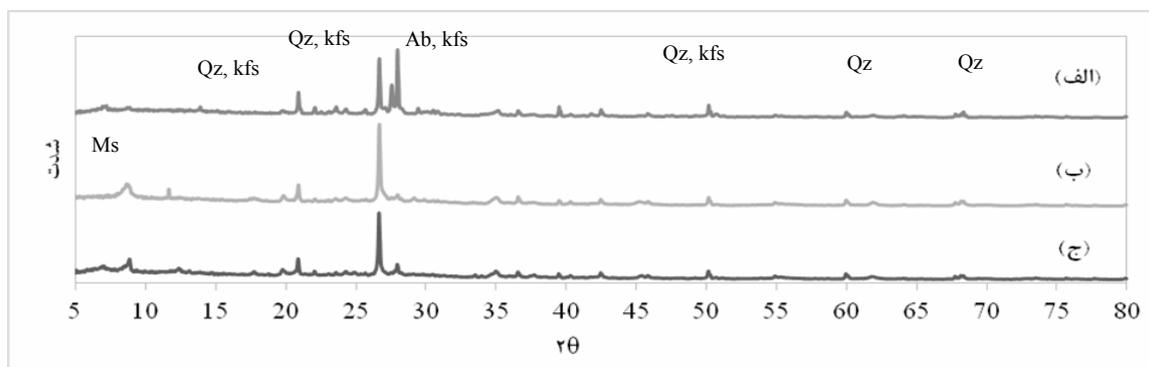


جدول ۵- ترکیب کنسانتره حاصل از لیچینگ کنسانتره مغناطیس با سدیم دیتیونایت

نمونه	دما	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
نابین	۳۰ °C	۵۶/۷	۱۹/۲	۶/۸	۲/۴	۲/۶
	۶۰ °C	۵۳/۶	۲۱/۰	۷/۵	۱/۵	۲/۴
ورزنه	۳۰ °C	۵۵/۹	۱۷/۸	۴/۶	۲/۱	۲/۵
	۶۰ °C	۵۲/۳	۱۷/۵	۴/۸	۱/۶	۴/۷
کاشان	۳۰ °C	۶۵/۰	۱۴/۲	۵/۴	۲/۵	۲/۳
	۶۰ °C	۵۸/۵	۱۵/۲	۶/۲	۲/۸	۳/۵

محلول باقیمانده، بعنوان شاهدهی بر حذف ناخالصی آهن از خاک‌های صنعتی استفاده شده و با کسر مقدار آهن حل شده از میزان آهن اولیه موجود در خاک، نتیجه‌گیری شده که درصد آهن در خاک کاهش یافته است. لیکن، در این کار تحقیقاتی، با استفاده از آنالیز XRF نشان داده می‌شود که با وجود انحلال آهن، درصد آن در خاک تغییری نکرده است. جهت بررسی دقیق‌تر این پدیده، از محصول لیچینگ احیایی در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد، آنالیز کانی‌شناسی XRD (شکل (۲)) تهیه و با نتیجه XRD نمونه‌های اولیه ارایه شده در شکل (۱) مقایسه شد.

با افزایش دمای واکنش به ۶۰ درجه سانتیگراد، میزان آهن در نمونه نابین همچنان بدون تغییر مانده و وضعیت درصد آهن نمونه‌های ورزنه و کاشان، نسبت به محصول لیچینگ ۳۰ درجه سانتیگراد، بدتر شده است. بنظر می‌رسد که افزایش دما تغییر چندانی در مقدار آهن کنسانتره جدایش مغناطیسی ایجاد نکرده است. این در حالی است که در مورد تمامی نمونه‌ها و در هر دو دما، شدت رنگ محلول باقیمانده، نشان‌دهنده انحلال قابل توجه ناخالصی آهن بود. کارهای مشابه در این زمینه [۱۱-۱۳] با استفاده از سدیم دیتیونایت، انحلال بالای آهن را مخصوصاً در دماهای بالا گزارش نموده‌اند. در برخی این گزارش‌ها، از غلظت آهن در



شکل ۲- نتایج آنالیز XRD بر روی محصول عملیات لیچینگ با سدیم دیتیونایت.

(الف) نمونه کاشان، (ب) نمونه نابین، (ج) نمونه ورزنه. (Qz): کوآرتز، (kfs): فلدسپات پتاسیک، (Ab): آلبیت، (Ms): موسکوویت)



همانطور که ملاحظه می‌شود، در مورد نمونه کاشان (الف)، شدت پیک‌های آلیت و پلاژیوکلاز پتاسیک در شکل (۲) در مقایسه با شکل (۱) به میزان زیادی افزایش یافته و حتی بعد از لیچینگ، پیک‌های پلاژیوکلاز از پیک کوارتز در ۲۶/۵ درجه، بلندتر هستند. این در حالیست که اگر نتایج XRF محصول لیچینگ را در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد که در جدول (۵) ارایه شده با جدول (۱) مقایسه کنید، مقادیر  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{K}_2\text{O}$  تغییر معناداری نکرده‌اند. در مقابل، مقدار سیلیس بیش از ۱۲ درصد نسبت به نمونه اولیه و بیش از پنج درصد نسبت به کنسانتره جدایش مغناطیسی کاهش داشته است. این مشاهدات بیانگر آن است که سدیم دیتئونایت علاوه بر انحلال ناخالصی‌های آهن، مقادیری از سیلیس موجود در نمونه را نیز حل کرده است. طبق کارهای مشابه صورت گرفته، سیلیس ممکن است از شبکه کریستالی کانی‌های آلومینوسیلیکاته موجود در خاک یا از انحلال سیلیس آمورف، به همراه آهن و یا بصورت جداگانه [۱۴، ۱۵]، استخراج شده باشد که با افزایش دما، غلظت سیلیس محلول افزایش می‌یابد [۱۶]. در مورد نمونه‌های نایین و ورزنه، همانطور که از مقایسه شکل (۱) و شکل (۲) بر می‌آید، شدت پیک‌های مسکوویت، پس از انجام عملیات لیچینگ، افزایش یافته است، به نحوی که پس از لیچینگ، پیک‌های موسکوویت به راحتی قابل تشخیص می‌باشند. آنالیز XRF نیز نشان می‌دهد که میزان سیلیس خاک بعد از انجام لیچینگ، نسبت به قبل از آن، نزدیک به ۱۰ درصد کاهش یافته است. بنابراین، انحلال سیلیس آمورف یا سیلیس موجود در کانی‌های آلومینوسیلیکاته با ساختار کریستالی ضعیف، باعث واضح شدن بیشتر پیک‌های مربوط به آلیت، پلاژیوکلاز پتاسیک و کوارتز شده است.

در صورتی که کاهش در مقدار سیلیس، نتیجه استخراج آن از درون شبکه کریستالی کانی‌های آلومینوسیلیکاته باشد، می‌تواند تاثیر مخربی بر روی خواص خاک جهت استفاده در صنایع مربوطه داشته باشد، طوری که مثلاً در مورد کاشی و سرامیک، به دلیل تخریب کانی‌های فلدسپات و کائولینیت موجود در خاک، خواص محصول تولیدی را پس از پخت با مشکلات جدی مواجه می‌سازد.

با در نظر گرفتن تمامی مشکلات مذکور و همچنین بعثت کاهش اندک مقدار ناخالصی سیلیس، افزایش اندک مقدار اکسیدهای آلومینیوم، پتاسیم و سدیم و همچنین افزایش قابل ملاحظه آهن در محصول هیدروسیکلون، یک آزمایش لیچینگ آهن بر روی مواد ورودی هیدروسیکلون انجام شد. در این آزمایش، عامل لیچینگ از سدیم دیتئونایت به اگزالیک اسید تغییر داده شد و دمای واکنش به ۸۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت. طبق رابطه (۳)، اگزالیک اسید با یون فریک موجود در اکسیدهای آهن، تشکیل کمپلکس داده و آنها را وارد محلول می‌نماید [۱۷، ۱۸].



پس از اتمام عملیات لیچینگ دوم، مشاهده شد که رنگ تمامی محلول‌های بدست آمده به زرد تا سبز فسفری تغییر کرد. این رنگ، علامت تولید کمپلکس اگزالات فریک محلول می‌باشد که نشان می‌دهد انحلال آهن از نمونه‌ها موفقیت‌آمیز بوده است [۱۷]. به منظور بررسی کاهش درصد آهن خاک، آنالیز XRF هم بر روی محصول عملیات لیچینگ انجام شد که نتایج آن در جدول (۶) ارایه شده است. در نتیجه این فرایند، ناخالصی آهن موجود در نمونه‌های فلدسپات به حدود یک و حتی زیر یک درصد برای نمونه کاشان رسیده است و برخلاف آزمایش‌های



انجام شده با سدیم دیتئونایت، با وجود انجام عملیات در دمای بالاتر، هیچگونه کاهش درصد سیلیس هم نسبت به خوراک اولیه دیده نمی‌شود. بنابراین، استفاده از اگزالیک اسید برای کاهش ناخالصی آهن از فلدسپات‌ها پیشنهاد می‌شود.

جدول ۶- ترکیب کنسانتره حاصل از لیچینگ هر سه نمونه اولیه با اگزالیک اسید

نمونه	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
نابین	۶۰/۲	۱۵/۰	۳/۶	۱/۱	۱/۲
ورزنه	۷۲/۲	۱۶/۴	۲/۸	۲/۱	۱/۱
کاشان	۷۳/۴	۱۲/۸	۴/۵	۳/۱	۰/۸

است. طبق اطلاعات ارائه شده، نرخ بازگشت سرمایه، ۲۴ درصد و دوره بازگشت سرمایه، نزدیک به چهار سال می‌باشد که با در نظر گرفتن ارزش خالص فعلی (Net Present Value) حدود ۲/۲ میلیارد ریال، احداث این واحد فرآوری از دیدگاه اقتصادی بصره است.

### ۳-۵- نتایج بررسی فنی و اقتصادی

در پایان پژوهش، به منظور بررسی امکان اجرای طرح در مقیاس صنعتی، محاسبات فنی و اقتصادی اولیه برای تاسیس کارخانه‌ای با ظرفیت ۱۵۰ هزار تن در سال، صورت گرفت که نتایج آن بطور خلاصه در جدول (۷) لیست شده

جدول ۷- نتایج بررسی فنی و اقتصادی طرح

مشخصه اقتصادی	مقدار	واحد
ظرفیت تولید (در زمان بهره برداری کامل)	۱۵۰	هزار تن
سرمایه گذاری ثابت	۲۱۹۳۰/۱۸	میلیون ریال
سرمایه در گردش (۳ ماهه)	۳۹۳/۸۹	میلیون ریال
فروش کل	۱۲۰۰۰	میلیون ریال
جمع هزینه های تولید (ثابت و متغیر)	۴۵۰۴/۸	میلیون ریال
سود خالص بعد از مالیات	۵۶۲۱/۴	میلیون ریال
قیمت تمام شده هر واحد محصول	۳۰۰۳۲	ریال
قیمت فروش هر واحد محصول	۸۰۰۰۰	ریال
نقطه سر به سر	۳۹۶۴۳	تن
نقطه سر به سر	۲۶	درصد
نرخ بازگشت سرمایه (IRR)	۲۴	درصد
دوره برگشت سرمایه	۴۷/۶	ماه
ارزش خالص فعلی (NPV)	۲۲۱۴/۵۴	میلیون ریال



#### ۴ - نتیجه گیری

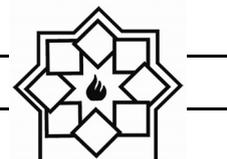
بر اساس کارهای انجام شده در این پژوهش، جهت افزایش کیفیت فلدسپات‌های استان اصفهان، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از هیدروسیکلون تاحدودی می‌تواند باعث کاهش ناخالصی سیلیس و افزایش نسبی اکسیدهای آلومینیوم، پتاسیم و سدیم شود. لیکن به علت بازیابی کم و افزایش ناخالصی آهن در سرریز، که حتی با استفاده از جداکننده مغناطیسی شدت بالا هم به راحتی قابل حذف نیست، استفاده از لیچینگ به کمک اگزالیک اسید پیشنهاد می‌شود. استفاده از سدیم دیتیونایت بعنوان عامل لیچینگ جهت انحلال آهن، بعلاوه انحلال سیلیس و آسیب احتمالی به شبکه فلدسپات‌ها پیشنهاد نمی‌شود. انجام لیچینگ با استفاده از اگزالیک اسید، نه تنها باعث کاهش ناخالصی آهن در حد استانداردهای مورد نیاز صنایع شد، بلکه تغییری در مقدار سیلیس موجود در نمونه اولیه هم ایجاد نکرد، که به نظر می‌رسد بر خلاف سدیم دیتیونایت، تاثیر مخربی در ساختار کانی‌های فلدسپات نداشته باشد. بنابراین، لیچینگ با بهره‌گیری از اگزالیک اسید جهت حذف ناخالصی آهن از فلدسپات‌های استان اصفهان پیشنهاد می‌شود. همچنین، با توجه به بررسی‌های فنی و اقتصادی انجام شده، انجام این طرح در مقیاس صنعتی، از دیدگاه اقتصادی بصره است.

#### تشکر و قدردانی

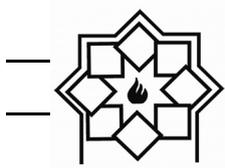
نویسندگان این مقاله، از سازمان صنعت، معدن و تجارت استان اصفهان به دلیل تامین مالی این طرح پژوهشی تحت قرارداد شماره ۱۰۴/۸۲۷۷۳ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

#### مراجع

- [1] F. Crundwell, The mechanism of dissolution of the feldspars: Part I. Dissolution at conditions far from equilibrium, *Hydrometallurgy*, Vol. 151, pp. 151-162, 2015.
- [2] M. R. Yazdani, T. Tuutijärvi, A. Bhatnagar and R. Vahala, Adsorptive removal of arsenic (V) from aqueous phase by feldspars: kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption, *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 214, pp. 149-156, 2016.
- [3] Y. Liu, H. Peng and M. Hu, Removing iron by magnetic separation from a potash feldspar ore, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol. 28, No. 2, pp. 362-366, 2013.
- [۴] م.ر. حسینی، م.ر. عزیزی‌نیا، ا. عظیمی، ع. احمدی، بررسی جداسازی ناخالصی‌های کائولن، فلدسپات و خاک‌های صنعتی به منظور ایجاد ارزش افزوده و استفاده در صنایع چینی‌سازی، کاشی‌سازی و صنایع دارویی و صادرات. ۱۳۹۶، سازمان صنعت، معدن و تجارت استان اصفهان.
- [5] M. R. Hosseini, and A. Ahmadi, Biological beneficiation of kaolin: A



- dithionite for removing rust stains from paper, The book and paper group annual, Vol. 30, pp. 37-46, 2011.
- [۱۱] ص. قاسمی فلاورجانی، م. عبداللهی، آهن زدایی از کاتولن رباط خان طیس به روش هیدرومیتالوژی و اثرات زیست محیطی آن و طراحی آزمایشگاه با استفاده از نرم افزار MiniTab، اولین سمینار تخصصی محیط زیست و رنگ. ۱۳۸۲، پژوهشکده صنایع رنگ.
- [12] N.H. Aguilera and M.L. Jackson, Iron oxide removal from soils and clays, Soil Science Society of America Journal, Vol. 17, No. 4, pp. 359-364, 1953.
- [13] V. Ambikadevi and S. Gopalakrishna, Iron stain removal by bleaching and leaching techniques, in Proceedings of the 10<sup>th</sup> Kerala Science Congress, 1997.
- [14] B. Smith, Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: Part I, Clay Minerals, Vol. 6, p. 23, 1965.
- [15] E.A.C. Follett, W.J. Mchardy, B.D. Mitchell and B.F.L. Smith, Chemical dissolution techniques in the study of soil clays: Part II, Clay Minerals, Vol. 6, p. 35, 1965.
- [16] J. McKeague and M. Cline, Silica in soil solutions: I. The form and concentration review on iron removal, Applied Clay Science, Vol. 107, pp. 238-245, 2015.
- [6] E. Barrachina, I. Calvet, D. Fraga and J.B. Carda, Ceramic porcelain stoneware production with Spanish clays purified by means of the removal of iron compounds and organic matter using physical methods, Applied Clay Science, Vol. 143, pp. 258-264, 2017.
- [7] L. Chen, R. Yang, J. Zeng, Y. Shao, Q. Xiao and S. Guo, A wet belt permanent high gradient magnetic separator for purification of non-metallic ores, International Journal of Mineral Processing, Vol. 153, pp. 66-70, 2016.
- [8] M. Lu, G. Xia and W. Cao, Iron removal from kaolin using thiourea dioxide: Effect of ball grinding and mechanism analysis, Applied Clay Science, Vol. 143, pp. 354-361, 2017.
- [9] M. Lu, G. Xia and X. Zhang, Refinement of industrial kaolin by removal of iron-bearing impurities using thiourea dioxide under mechanical activation, Applied Clay Science, Vol. 141, pp. 192-197, 2017.
- [10] S. Irwin, A comparison of the use of sodium metabisulfite and sodium



- of dissolved silica in aqueous extracts of some soils, *Canadian Journal of Soil Science*, Vol. 43, No. 1, pp. 70-82, 1963.
- [17] M.R. Hosseini, M. Pazouki, M. Ranjbar, M. Habibian, Bioleaching of iron from highly contaminated kaolin clay by *Aspergillus niger*, *Applied Clay Science*, Vol. 37, No. 3, pp. 251-257, 2007.
- [18] M. Taran and E. Aghaie, Designing and optimization of separation process of iron impurities from kaolin by oxalic acid in bench-scale stirred-tank reactor, *Applied Clay Science*, Vol. 107, pp. 109-116 2015.



## بررسی خواص مغناطیسی و توانایی تولید گرما توسط نانوذرات

### $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ تهیه شده به روش هم‌رسوبی

لیلا رخشا، سید مرتضی مسعودپناه\*، مرتضی تمیزی فر

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

\* masoodpanah@iust.ac.ir

#### چکیده:

در این پژوهش، نانوذرات فریت منگنز-کبالت  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) با روش هم‌رسوبی تهیه شدند. تاثیر افزودنی  $Co^{2+}$  بر توزیع کاتیونی در مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی در ساختار اسپینل، خواص مغناطیسی و مشخصات تولید گرما در میدان مغناطیسی متناوب مورد ارزیابی قرار گرفتند. ساختار و توزیع کاتیونی بدست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس و طیف‌های رامان نشان دادند که کاتیون  $Co^{2+}$  عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی می‌شوند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نشان دادند که اندازه ذرات با افزودن کاتیون‌های کبالت  $Co^{2+}$  کاهش می‌یابد. خواص مغناطیسی نانوذرات  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  بدست آمده از روش مغناطیس سنج نمونه مرتعش نشان دادند که بیشترین میدان پسماندزداي مغناطیسی ( $790 \text{ Oe}$ ) و مغناطش اشباع ( $32/1 \text{ emu/g}$ ) برای نانوذرات  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  حاصل شده است. نانو ذرات  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  منجر به افزایش دما تا  $8^\circ\text{C}$  با نرخ اتلاف گرمای  $1/4 \text{ W/g}$  می‌شوند، درحالی‌که این مقادیر برای پودرهای هم‌رسوبی شده  $MnFe_2O_4$  به ترتیب برابر با  $4^\circ\text{C}$  و  $0/35 \text{ W/g}$  هستند.

#### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۳ دی ۱۳۹۶

پذیرش: ۲۳ بهمن ۱۳۹۶

#### کلید واژه:

فریت منگنز-کبالت، هم‌رسوبی، خواص مغناطیسی، توان اتلاف ویژه

#### ۱- مقدمه

مغناطیسی متناوب خارجی فرآیند معکوس شدن مغناطش در ذرات مغناطیسی رخ می‌دهد که با برگشت به حالت اولیه، گرما بطور پیوسته تولید می‌شود. به دلیل استفاده از امواج الکترومغناطیسی رادیو فرکانسی، نفوذ میدان مغناطیسی متناوب به داخل بافت به راحتی صورت می‌گیرد. بازده تبدیل انرژی مغناطیسی به گرما توسط نانوذرات نسبتاً کم است که یا استفاده از این روش درمانی را محدود می‌کند و

انرژی گرمایی وسیله‌ای مهم برای کاربردهای متفاوت در سیستم‌های پزشکی مانند دارو رسانی، گرما درمانی، شناسایی سلولی و غیره است. در میان روش‌های گرما درمانی، روش گرما درمانی مغناطیسی با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی توجه قابل ملاحظه‌ای برای گرمایش انتخابی سلول‌های سرطانی یافته است [۱]. با اعمال یک میدان



ممکن است مغناطش اشباع برحسب مقدار کبالت و توزیع کاتیونی، افزایش یا کاهش یابد [۷].

چندین روش شیمیایی مانند هم‌رسوبی، سنتز احتراق محلولی، هیدروترمال و تجزیه حرارتی برای تهیه نانوذرات فریت‌های اسپینلی توسعه یافته‌اند [۸-۱۰]. در میان آنها، روش هم‌رسوبی روشی ساده، ارزان، تکرار پذیر و دسترس برای تولید انبوه نانوذرات مغناطیسی است. در این روش، هیدروکسیدهای فلزی بطور همزمان توسط عواملی چون NaOH، NH<sub>4</sub>OH و غیره رسوب داده می‌شوند. به دلیل اختلاط همگن اجزاء، محصولات نهایی بلافاصله پس از هم‌رسوبی و یا با کلسیناسیون بعدی در دماهای پایین بدست می‌آیند [۱۱].

در این پژوهش، ساختار، خواص مغناطیسی و توانایی تولید گرما توسط نانو ذرات Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تهیه شده توسط هم‌رسوبی به عنوان تابعی از افزودنی کبالت بررسی شده‌اند. کبالت افزوده شده عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شده و منجر به عدم توازن کاتیون‌های مغناطیسی در مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی و در نتیجه منجر به افزایش مغناطش اشباع می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

مواد FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O، MnCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O، CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O و NaOH به عنوان پیش سازه برای سنتز هم‌رسوبی Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بکار برده شدند. در این روش محلول آبی از مواد FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O و MnCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O، CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O با نسبت مولی Fe<sup>3+</sup> به Co<sup>2+</sup> و Mn<sup>2+</sup> به ترتیب برابر با ۲ به x و 1-x در ۱۰۰ سی سی آب مقطر حل شدند. ۵۰ سی سی

یا نیازمند استفاده از مقادیر زیادتر نانو ذرات بوده که منجر به اثرات مضر جانبی می‌شود. بنابراین، تلاش‌های زیادی برای توسعه نانو ذرات مغناطیسی جدید یا بهبود عملکرد نانوذرات مغناطیسی موجود انجام گرفته است [۲]. معیار ارزیابی نانوذرات مغناطیسی توان اتلاف ویژه است که به اندازه و شکل ذرات، مغناطش اشباع و ناهمسانگردی مغناطیسی ذرات بستگی دارد. این ویژگی‌ها توسط کنترل ترکیب و روش سنتز قابل تنظیم هستند. لی و همکارانش [۳] با استفاده از تزویج تبدیلی بین هسته سخت مغناطیسی و پوسته نرم مغناطیسی توانستند خواص مغناطیسی را کنترل و در نتیجه توان اتلاف ویژه را بهبود دهند.

فریت‌های اسپینل مغناطیسی (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) همچون Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>، MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و غیره به دلیل زیست سازگاری، پایداری شیمیایی و خواص مغناطیسی مناسب بطور وسیعی به عنوان تولید کننده گرما در گرما درمانی مغناطیسی استفاده شده‌اند [۴]. در میان فریت‌های اسپینل مغناطیسی، توجه خاصی به نانوذرات MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> به عنوان جایگزینی برای Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در کاربردهای پزشکی صورت گرفته است که ناشی از پایداری شیمیایی و خواص مغناطیسی بیشتر آنها است [۵]. نانو ذرات MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> با مغناطش اشباع زیاد و ناهمسانگردی مغناطیسی متوسط گزینه مناسبی برای استفاده در کاربردهای پزشکی هستند [۵]. توزیع کاتیونی روش مناسبی برای تنظیم خواص مغناطیسی است که در فریت‌های مغناطیسی چون Mn<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و غیره اثبات شده است [۶]. افزودن Co<sup>2+</sup>، ناهمسانگردی مغناطیسی بلوری و لذا میدان پسماندزدای مغناطیسی را افزایش می‌دهد، اگرچه



به قطر ۵ سانتی متر بود انجام شد. میدان مغناطیسی متناوب خارجی با فرکانس ۱۰۰ کیلوهرتز و دامنه میدان ۱۰۰ اورستد اعمال شد. افزایش دما با استفاده از ترمومتر الکلی با دقت  $\pm 1^\circ\text{C}$  اندازه گیری شد. نرخ اتلاف گرما تحت میدان مغناطیسی متناوب بر اساس رابطه ذیل محاسبه می شود [۱۲]:

$$\text{SLP} = C \left( \frac{dT}{dt} \right) \left( \frac{m_s}{m_m} \right) \quad (1)$$

که در آن C ظرفیت گرمایی ویژه سوسپانسیون ( $4/18 \text{ J/(g } ^\circ\text{C)}$ )،  $(dT/dt)$  شیب اولیه منحنی دما برحسب زمان و  $m_s$  جرم سوسپانسیون و  $m_m$  جرم ماده مغناطیسی موجود در سوسپانسیون است.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۱ الف الگوهای پراش پرتو ایکس نانو ذرات  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  را برحسب مقدار کاتیون کبالت افزوده شده نشان می دهد. همه پیک‌های اندیس گذاری شده  $(220)$ ،  $(311)$ ،  $(400)$ ،  $(422)$ ،  $(511)$  و  $(440)$  مربوط به ساختار اسپینل مکعبی با گروه فضایی  $\text{Fd}3m$  است. به علاوه، الگوهای XRD نشان می دهند که پودرهای هم‌رسوبی شده تک فاز و بدون فاز ناخالصی هستند. با افزایش مقدار کبالت، پیک‌های پراشی بهتر می شوند که مربوط به کاهش اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای ناشی از جایگزینی کبالت است. نتایج اصلاح رایتولد الگوی XRD پودرهای  $\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$  در شکل ۲ نشان داده شده‌اند که پارامترهای تطابقی مناسبی چون Rwp برابر با ۱۲ درصد و  $\chi^2$  برابر با ۱/۲ دارند. توزیع کاتیونی، پارامتر

محلول ۸ مولار سود به عنوان عامل رسوب دهنده استفاده شد. محلول سود بصورت قطره قطره به ۱۰۰ سی سی محلول حاوی کلریدهای فلزی که تا دمای  $80^\circ\text{C}$  گرم شده است افزوده شد. رسوبات سیاه رنگ حاصل جمع آوری و با آب مقطر چندین مرتبه شستشو شدند و در نهایت در دمای  $70^\circ\text{C}$  به مدت یکساعت در اتمسفر هوا خشک شدند.

نانوذرات حاصل در محلولی حاوی ۴ سی سی اولئیک اسید با استفاده از امواج فراصوت با توان ۳۰۰ وات به مدت ۳۰ دقیقه پراکنده شدند. ۱۰۰ سی سی محلول اسید استیک ۲ درصد وزنی که حاوی ۰/۱ گرم چیتوسان بود در دمای  $60^\circ\text{C}$  به محلول فوق افزوده شد. سوسپانسیون حاصل مجدداً به مدت یکساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفته و سپس ۳ سی سی محلول گلوکارآلدهید ۲۵ درصد وزنی جهت برقراری پیوند جانبی چیتوسان‌ها افزوده شد.

آنالیز فازی توسط پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PANalytical X'pert با استفاده از تابش تکفام  $\text{CuK}\alpha$  مورد بررسی قرار گرفت. به علاوه، الگوهای پراش پرتو ایکس تحت آنالیز رایتولد با استفاده از برنامه MAUD برای تعیین پارامتر شبکه‌ای و توزیع کاتیونی قرار گرفته‌اند.

مرفولوژی و ریزساختار نانوذرات با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی TESCAN Vega II مشاهده شدند. خواص مغناطیسی نمونه‌ها در دمای محیط توسط مغناطومتر نمونه مرتعش ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر مورد ارزیابی قرار گرفتند.

گرمایش القایی سوسپانسیون حاوی نانوذرات پوشش داده شده با چیتوسان با استفاده از مبدل القایی که حاوی کوبلی



می‌تواند با استفاده از رابطه ذیل براساس توزیع کاتیونی محاسبه شود [۱۷]:

$$\alpha_{th} = \frac{8}{3\sqrt{3}} \left[ (r_A + R_O) + \sqrt{3(r_B + R_O)} \right] \quad (2)$$

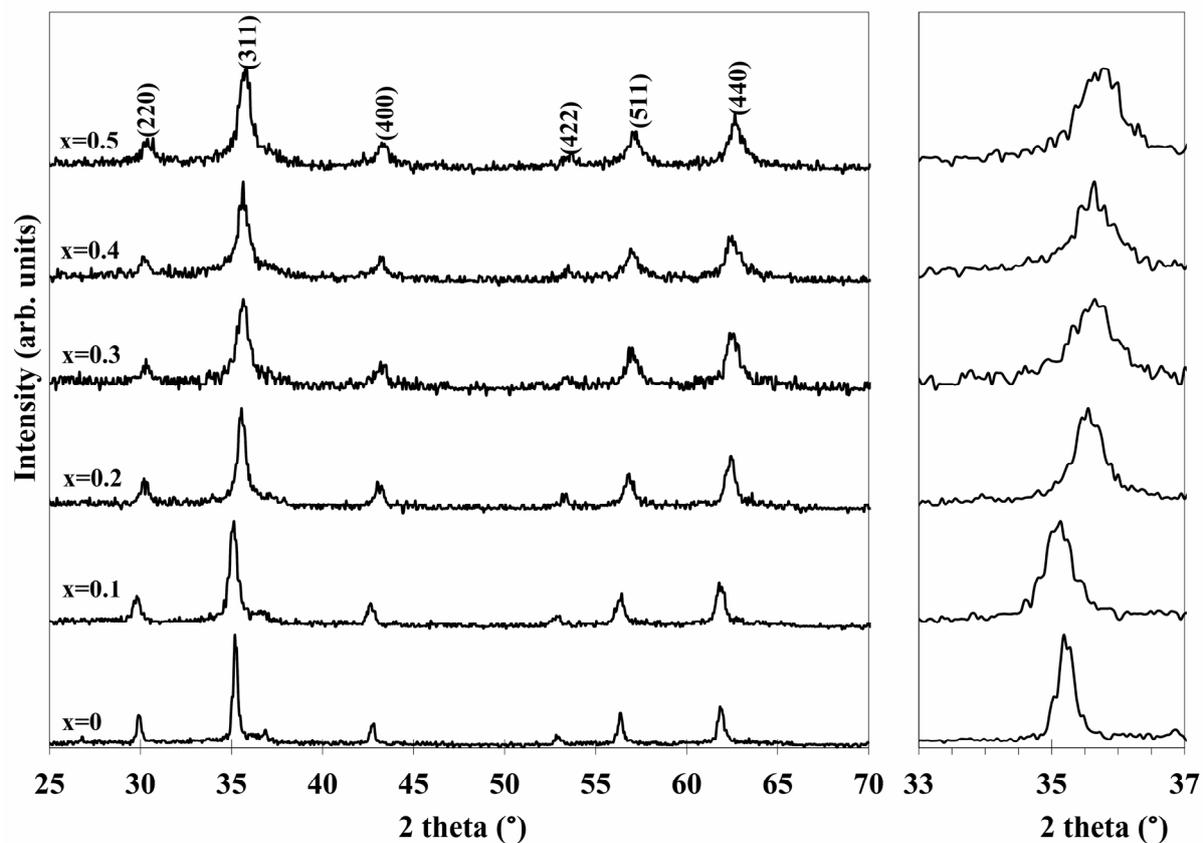
که در آن  $r_A$  و  $r_B$  اندازه متوسط مکان‌های چهار وجهی و هشت وجهی هستند که براساس توزیع کاتیونی بدست می‌آیند و  $R_O$  شعاع آنیون اکسیژن است. توافق بین پارامتر شبکه‌ای تئوری و تجربی ارائه شده در جدول ۱ بطور غیر مستقیم توزیع کاتیونی را اثبات می‌کند [۱۷].

طیف‌های رامان نانو ذرات  $MnFe_2O_4$ ،  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  و  $Mn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$  در محدوده  $200-900 \text{ cm}^{-1}$  در شکل ۳ ارائه شده‌اند. فرکانس مدهای فونونی فعال رامان شامل  $A1g$ ،  $T2g(1)$ ،  $T2g(2)$  و  $Eg$  با استفاده از برازش خط لورنتز تعیین شده و در شکل ۳ ارائه شده‌اند. پیک‌های رامان بیش از  $600 \text{ cm}^{-1}$  عمدتاً مربوط به حرکت اکسیژن در گروه چهار وجهی  $AO_4$  (مکان‌های A) هستند، در حالی که پیک‌های رامان کمتر از  $600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه هشت وجهی  $BO_4$  (مکان‌های B) هستند [۱۸]. در اثر افزودن کبالت، مد  $A1g$  به دلیل غلبه ارتعاش پیوند Co-O به سمت عدد موجی بالاتر جا به جا می‌شود. مساحت کمتر مدهای  $A1g$  نسبت به مدهای  $T2g$  نشان دهنده سهم بیشتر ارتعاشات هشت وجهی است که این امر توسط زینین و همکارانش [۱۹] در مطالعه سیستماتیک طیف‌های رامان  $Fe_{3-x}Ti_xO_4$  به ازای مقادیر متفاوت تیتانیم دوپه شده نشان داده شده است.

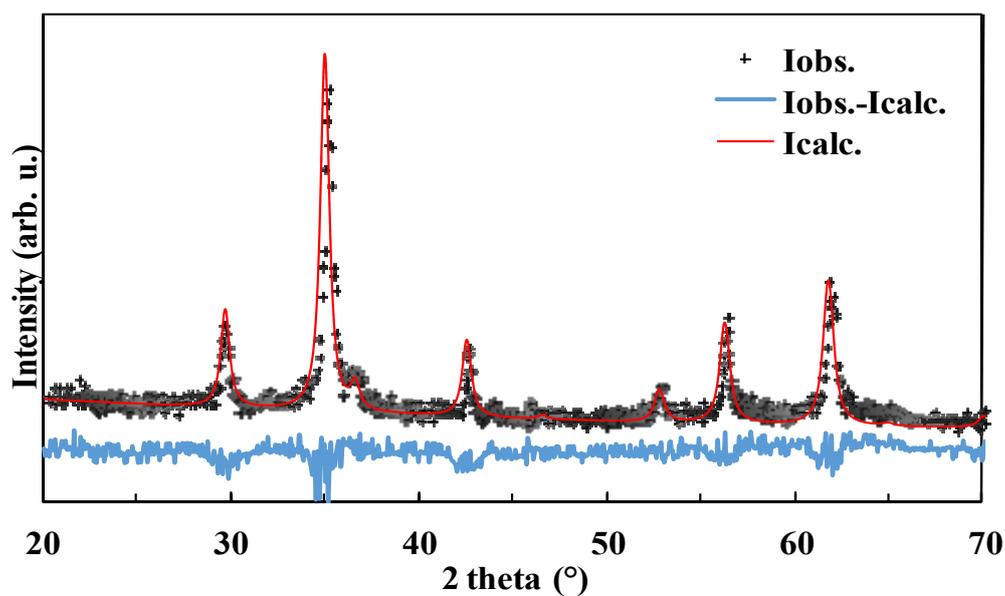
شبکه‌ای تجربی و پارامتر شبکه‌ای تئوری در جدول ۱ ارائه شده‌اند. پارامتر شبکه‌ای نیز از  $8/3645$  به  $8/2454$  آنگستروم کاهش می‌یابد که مربوط به شعاع‌های متفاوت کاتیون‌های کبالت و منگنز و بر اساس قانون وگارد<sup>۱</sup> است. شعاع یونی  $Co^{2+}$  ( $0.78 \text{ \AA}$ ) کوچکتر از کاتیون  $Mn^{2+}$  ( $0.83 \text{ \AA}$ ) است [۱۳]. تغییرات پارامتر شبکه‌ای باعث جابه جایی پیک‌های الگوی پراش به زاویایی پراشی بزرگتر براساس قانون براگ می‌شود، که در شکل ۱ ب به وضوح قابل مشاهده است.

فریت‌های اسپینل  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  دارای سیستم بلوری مکعبی هستند که از ۳۲ اتم اکسیژن با چیدمان فشرده تشکیل شده‌اند. در این ساختار ۶۴ مکان بین نشین چهار وجهی و ۳۲ مکان بین نشین هشت وجهی وجود دارد که از آنها ۸ مکان چهار وجهی (A) و ۱۶ مکان هشت وجهی بصورت تصادفی توسط کاتیون‌های  $Co^{2+}$ ،  $Mn^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  اشغال شده‌اند [۱۴]. اشغال مکان‌های بین نشین توسط کاتیون‌ها از طریق عواملی چون شعاع یونی، میدان بلوری، آرایش الکترونی و قطبش یونی به نوع کاتیون وابسته است [۱۵]. براین اساس، کاتیون‌های  $Mn^{2+}$  و  $Fe^{3+}$  ترجیح خاصی برای مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی ندارند. اما کاتیون‌های  $Co^{2+}$  مکان‌های هشت وجهی را ترجیح می‌دهند [۱۶]. توزیع‌های کاتیونی که با استفاده از روش رایتولد بدست آمده‌اند، در جدول ۱ ارائه شده‌اند. این جدول نشان می‌دهد که کاتیون‌های کبالت عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شده و کاتیون‌های منگنز را به مکان‌های چهار وجهی جا به جا کرده‌اند. پارامتر شبکه‌ای تئوری

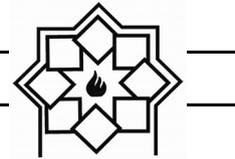
<sup>1</sup> Vegard's law



شکل ۱- الف) الگوهای XRD فریت‌های نانوذرات  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  و ب) جابه‌جایی پیک پراشی (۳۱۱) بر حسب مقدار  $x$

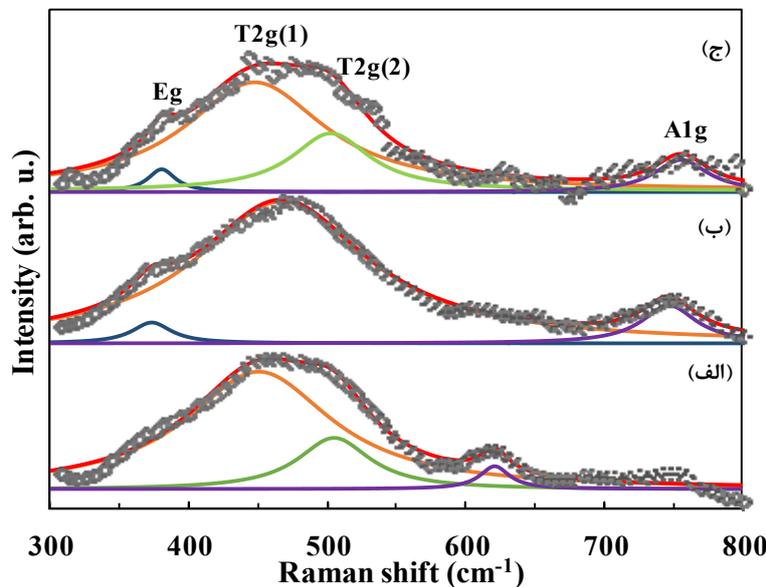


شکل ۲- الگوی XRD و نتایج رایتولد پودرهای هم‌رسوبی شده  $Mn_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$



جدول ۱- توزیع کاتیونی، پارامتر شبکه‌ای تجربی  $a_{exp}$ ، پارامتر شبکه‌ای تئوری  $a_{th}$  و برحسب مقدار کبالت افزوده شده

$a_{exp}$ (Å)	$a_{th}$ (Å)	توزیع کاتیونی	ترکیب
۸/۳۶۴۵	۸/۴۹۴۶	$(Mn_{0.66}Fe_{0.44})_A[Mn_{0.44}Fe_{1.66}]_B O_4$	۰
۸/۳۳۳۵	۸/۲۷۶۲	$(Mn_{0.60}Co_{0.02}Fe_{0.38})_A[Mn_{0.30}Co_{0.08}Fe_{1.62}]_B O_4$	۰/۱
۸/۲۷۶۵	۸/۲۷۱۷	$(Mn_{0.62}Co_{0.07}Fe_{0.31})_A[Mn_{0.18}Co_{0.13}Fe_{1.69}]_B O_4$	۰/۲
۸/۲۶۹۸	۸/۲۶۶۸	$(Mn_{0.65}Co_{0.09}Fe_{0.26})_A[Mn_{0.05}Co_{0.21}Fe_{1.74}]_B O_4$	۰/۳
۸/۲۶۰۵	۸/۲۵۹۳	$(Mn_{0.60}Co_{0.13}Fe_{0.27})_A[Co_{0.27}Fe_{1.73}]_B O_4$	۰/۴
۸/۲۴۵۴	۸/۲۳۱۴	$(Mn_{0.50}Co_{0.15}Fe_{0.35})_A[Co_{0.25}Fe_{1.75}]_B O_4$	۰/۵



شکل ۳- طیف‌های رامان نانوذرات (الف)  $MnFe_2O_4$ ، (ب)  $Mn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$  و (ج)  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$

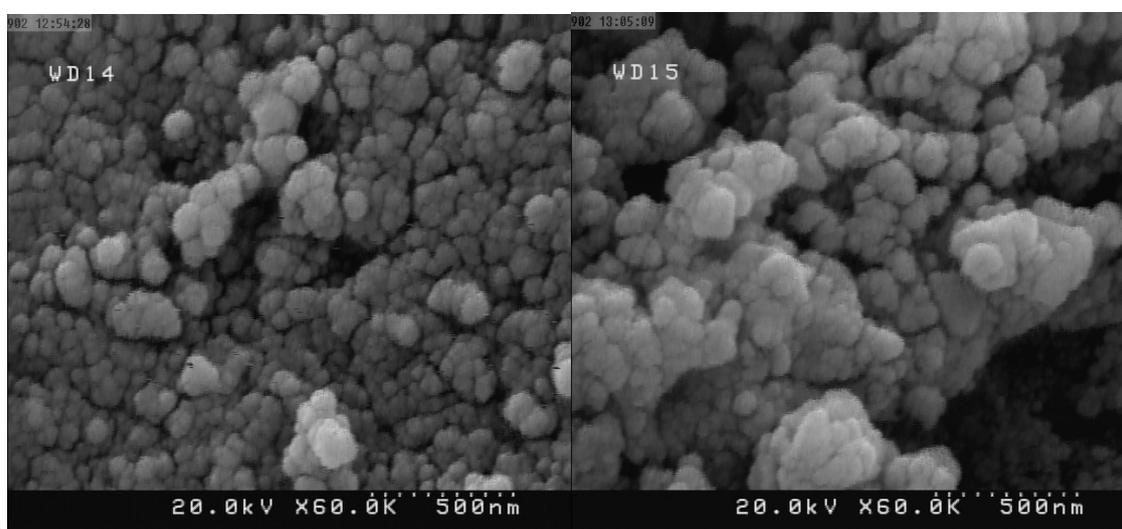
منگنز-اکسیژن نسبت داد که انرژی اکتیواسیون ورود کبالت به شبکه اسپینل فریت منگنز را دشوار و در نتیجه تشکیل و رشد فریت را به تاخیر می‌اندازد. منحنی‌های هیستریزس نانوذرات  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  در شکل ۵ ارائه شده‌اند. مقادیر مغناطش اشباع و میدان پسماندزاد مغناطیسی به عنوان تابعی از افزودنی کبالت در شکل ۶ ارائه شده‌اند. نانوذرات تولید شده رفتار فری

شکل ۴ تصاویر ریزساختاری نانوذرات  $MnFe_2O_4$  و  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  را نشان می‌دهد. نانوذرات  $MnFe_2O_4$  کروی شکل با اندازه متوسط ۱۱۰ نانومتر و توزیع اندازه نسبتاً پهن هستند. اما با افزودن کبالت، اندازه ذرات به ۶۵ نانومتر کاهش یافته و توزیع اندازه ذره‌ای پهن تر می‌شود. دلیل کوچکتر شدن اندازه ذرات با افزودن کبالت را می‌توان به بیشتر بودن انرژی پیوندی کبالت-اکسیژن نسبت به



اشباع برابر با جمع برداری ممان‌های مغناطیسی در زیرشبکه‌های (A) و [B] است [۲۰]. وجود مقادیر بیشتر کاتیون‌های  $Fe^{3+}$  و  $Co^{2+}$  با ممان‌های مغناطیسی به ترتیب ۳ و ۵ مگنتون بوهر در مکان‌های هشت وجهی در مقادیر زیادتر افزودنی کبالت ممان مغناطیسی مکان‌های [B] را افزایش و در نهایت ممان مغناطیسی کل افزایش می‌یابد.

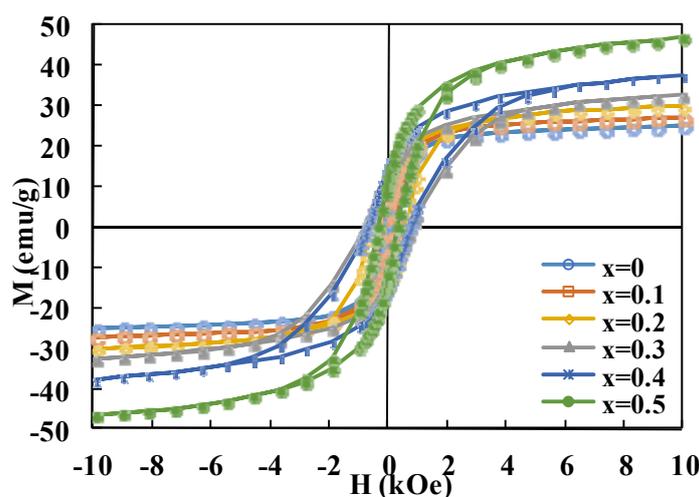
مغناطیسی از خود نشان می‌دهند. با افزودن کبالت، مغناطش اشباع بطور پیوسته از ۲۵ به  $47 \text{ emu/g}$  افزایش می‌یابد. فریت‌های اسپینل دارای دو زیر شبکه چون (A) و [B] برای کاتیون‌های مغناطیسی هستند که اندرکنش ابرتبادلی کاتیون‌ها در این زیرشبکه‌ها از طریق آنیون‌های اکسیژن نظم مغناطیسی در فریت‌های اسپینل مغناطیسی را کنترل می‌کند. براساس مدل نیل، مغناطش



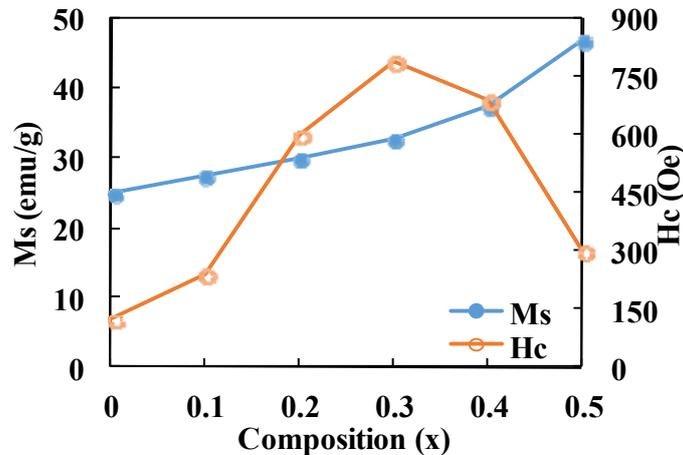
ب

الف

شکل ۴- تصاویر ریزساختاری نانوذرات (الف)  $MnFe_2O_4$  و (ب)  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$



شکل ۵- حلقه هیستریزس پودرهای هم‌رسوبی شده  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$



شکل ۶- تغییرات مغناطش اشباع و میدان پسماندزدای مغناطیسی برحسب مقدار افزودنی کبالت

افزایش دما تا  $4^{\circ}\text{C}$  با نرخ اتلاف گرمای  $0.35\text{ W/g}$  در مقایسه با  $8^{\circ}\text{C}$  و  $1/4\text{ W/g}$  برای پودرهای  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  هم‌رسوبی شده می‌شود. مکانیسم‌های اصلی تولید گرما توسط نانوذرات مغناطیسی تحت میدان مغناطیسی متناوب شامل جریان‌های گردابی، افت‌های هیستریزس و افت‌های آسایشی (براونی و نیل) است. تغییر سریع شار مغناطیسی در ذرات بزرگ (در حدود سانتی‌متر) منجر به گرمایش مقاومتی توسط جریان‌های گردابی می‌شود [۲]. افت هیستریزس بدلیل فرآیندهای مغناطش برگشت ناپذیر تحت میدان مغناطیسی متناوب در نانوذرات فرومغناطیسی است. اما نانوذرات سوپر پارامغناطیس گرما را توسط آسایش براونی (یعنی چرخش ذرات برای قرار گرفتن در راستای میدان مغناطیسی) و آسایش نیل (یعنی چرخش ممان مغناطیسی اتم‌های داخل ساختار بلوری در راستای میدان مغناطیسی) تولید می‌کنند. اندازه ذره بحرانی برای گذر از رفتار فری مغناطیس به رفتار سوپر پارامغناطیس برای  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  برابر ۴۲ نانومتر است [۲۲]. بر این اساس، افت هیستریزس مکانیسم اصلی تولید گرما برای پودرهای

میدان پسماندزدای مغناطیسی نانوذرات  $\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  با افزایش افزودنی کبالت از  $x=0.3$  تا  $x=0$  از ۱۲۵ تا ۷۹۰ و سپس به مقدار ۳۰۰ Oe برای  $x=0.5$  کاهش می‌یابد. افزایش میدان پسماندزدای مغناطیسی مربوط به ناهمسانگردی قوی کاتیون‌های کبالت در مکان‌های هشت وجهی است. اما کاهش میدان پسماندزدای مغناطیسی برای مقادیر  $x \geq 0.3$  احتمالاً مربوط به کاهش اندازه ذرات و کاهش بلورینگی نانوذرات است [۲۱]. با کاهش اندازه ذرات، میدان پسماندزدای مغناطیسی بدلیل تبدیل شدن ذرات چند سامانه به تک سامانه افزایش می‌یابد، اما اگر اندازه ذرات از حد بحرانی مربوط به ذرات تک سامانه کمتر شود، به دلیل کاهش انرژی ناهمسانگردی در مقایسه با انرژی حرارتی، مکعوس شدن ممان‌های مغناطیسی آسان‌تر رخ داده و باعث کاهش میدان پسماندزدای مغناطیسی می‌شود [۲۰].

منحنی‌های دما برحسب زمان برای نانوذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  هم‌رسوبی شده در اثر اعمال میدان مغناطیسی متناوب با دامنه ۱۰۰ Oe و فرکانس ۱۰۰ kHz در شکل ۷ ارائه شده‌اند. نانو ذرات  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  منجر به

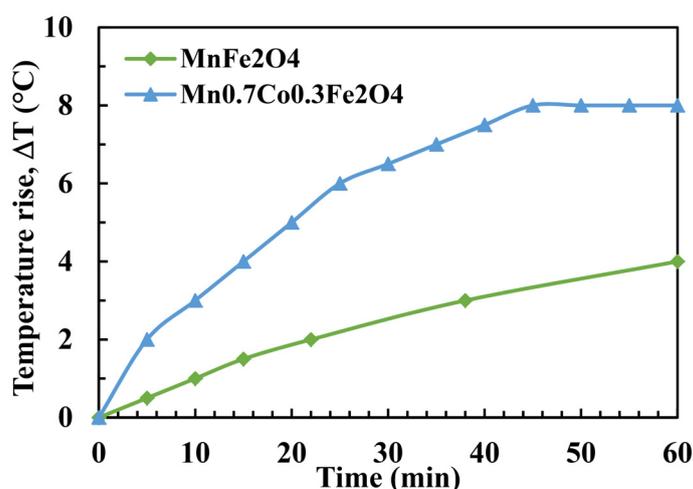


پسماندزداي مغناطیسی مساحت داخل حلقه هیستریزس و توان اتلاف انرژی را تعیین می‌کند. بدین ترتیب، توان اتلاف انرژی زیاد برای نانوذرات هم‌رسوبی شده  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  می‌تواند مربوط به ترکیب مناسب مغناطش اشباع و میدان پسماندزداي مغناطیسی باشد.

هم‌رسوبی شده  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  است. مقدار گرمای تولید شده بر واحد حجم عبارتست از حاصلضرب فرکانس و مساحت حلقه هیستریزس [۲۳]:

$$SLP = \mu_0 f \oint M dH \quad (3)$$

که در آن  $f$  فرکانس میدان مغناطیسی متناوب،  $M$  مغناطش و  $H$  میدان مغناطیسی اعمالی است. مغناطش اشباع و میدان



شکل ۷- منحنی دما بر حسب زمان نانو ذرات  $MnFe_2O_4$  و  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  در دامنه میدان اعمالی ۱۰۰ Oe و فرکانس ۱۰۰ kHz

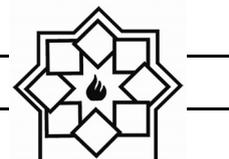
کاتیونی و اندازه ذرات مرتبط شدند. نانوذرات  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  دارای توان اتلاف ویژه برابر با  $1/4$  W/g است که به مکانیسم هیستریزس ارتباط داده شد.

## مراجع

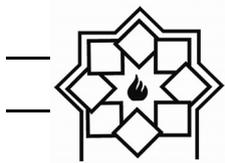
- [1] T.-Y. Liu, S.-H. Hu, D.-M. Liu, S.-Y. Chen, I.W. Chen, Biomedical nanoparticle carriers with combined thermal and magnetic responses, Nano Today, Vol 4, pp. 52-65, 2009.

## ۴- نتیجه‌گیری

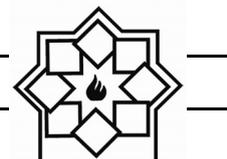
روش هم‌رسوبی برای تهیه نانوذرات تکفاز  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  بکاربرده شد. توزیع کاتیون‌ها بین مکان‌های هشت وجهی و چهار وجهی به مقدار کبالت افزوده شده بستگی داشت. کبالت افزوده شده عمدتاً وارد مکان‌های هشت وجهی شدند. با افزودن کبالت، مغناطش اشباع بطور پیوسته از ۲۵ به ۴۷ emu/g افزایش یافت در حالی که میدان پسماندزداي مغناطیسی ابتدا از ۱۲۵ به ۷۹۰ Oe برای  $x=0$  به  $x=0.3$  افزایش یافته و سپس به ۳۰۰ Oe برای  $x=0.5$  کاهش یافت که به تغییرات توزیع



- Optimization, ACS Nano, Vol 7, pp.8990-9000, 2013.
- [7] C. Fernandes, C. Pereira, M. P. Fernandez-Garcia, A. M. Pereira, A. Guedes, R. Fernandez-Pacheco, A. Ibarra, M. R. Ibarra, J. P. Araujo, C. Freire, Tailored design of  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoferrites: a new route for dual control of size and magnetic properties, Journal of Materials Chemistry C, Vol 2, pp.5818-5828, 2014.
- [8] فرهود حیدری، مهرداد منطقیان، سید سلمان سید افقهی، سنتز نانوذرات کامپوزیتی حاوی نانولوله‌های کربنی- پلی آنیلین- فریت نیکل و بررسی خواص ساختاری آن، مجله علم و مهندسی سرامیک، دوره ۵، شماره ۲ - (۱۳۹۵-۶)
- [9] S. A. Seyyed Ebrahimi, S. M. Masoudpanah, H. Amiri, M. Yousefzadeh, Magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by SHS and sol-gel autocombustion techniques, Ceramics International, Vol 40, pp.6713-6718, 2014.
- [10] J. Kwon, J.-H. Kim, S.-H. Kang, C.-J. Choi, J.A. Rajesh, K.-S. Ahn, Facile hydrothermal synthesis of cubic spinel  $\text{AB}_2\text{O}_4$  type  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystallites
- [2] I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri, Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol 324, pp. 903-915, 2012.
- [3] J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi, S.H. Moon, S.-h. Noh, J.-w. Kim, J.-G. Kim, I.-S. Kim, K.I. Park, J. Cheon, Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction, Nat Nano, Vol 6, pp. 418-422, 2011.
- [4] N. Venkatesha, S. M. Pudakalakatti, Y. Qurishi, H. S. Atreya, C. Srivastava,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$  core-shell nanoparticles as a potential contrast agent for magnetic resonance imaging, RSC Advances, Vol 5, pp.97807-97815, 2015.
- [5] M. M. Cruz, L.P. Ferreira, J. Ramos, S. G. Mendo, A. F. Alves, M. Godinho, M. D. Carvalho, Enhanced magnetic hyperthermia of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, Vol 703, pp.370-380, 2017.
- [6] R. Chen, M. G. Christiansen, P. Anikeeva, Maximizing Hysteretic Losses in Magnetic Ferrite Nanoparticles via Model-Driven Synthesis and Materials



- Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [16] N. A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and applications*, Cambridge University Press 2010.
- [17] H. M. Zaki, S. Al-Heniti, N. Al Shehri, New scheme for cation distribution and electrical characterization of nanocrystalline aluminum doped magnesium ferrite  $MgAl_xFe_{2-x}O_4$ , *Physica B: Condensed Matter*, Vol 436, pp.157-163, 2014.
- [18] S. M. Masoudpanah, M. Hasheminisari, A. Ghasemi, Magnetic properties and photocatalytic activity of  $ZnFe_{2-x}La_xO_4$  nanoparticles synthesized by sol-gel autocombustion method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol 80, pp.487-494, 2016.
- [19] P. Zinin, L. Tatsumi-Petrochilos, L. Bonal, T. Acosta, J. Hammer, S. Gilder, M. Fuller, Raman spectroscopy of titanomagnetites: Calibration of the intensity of Raman peaks as a sensitive indicator for their Ti content, *American Mineralogist*, Vol 96, pp.1537-1546, 2011.
- [20] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction and their electrochemical performance*, *Applied Surface Science*, Vol 413, pp.83-91, 2017.
- [11] N. Aliyan, S. M. Mirkazemi, S. M. Masoudpanah, S. Akbari, The effect of post-calcination on cation distributions and magnetic properties of the coprecipitated  $MgFe_2O_4$  nanoparticles, *Applied Physics A*, Vol 123, pp.446, 2017.
- [12] V. M. Khot, A. B. Salunkhe, N. D. Thorat, M. R. Phadatare, S. H. Pawar, Induction heating studies of combustion synthesized  $MgFe_2O_4$  nanoparticles for hyperthermia applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol 332, pp.48-51, 2013.
- [13] R. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, Vol 32, pp.751-767, 1976.
- [14] K. E. Sickafus, J.M. Wills, N. W. Grimes, Structure of Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 82, pp.3279-3292, 1999.
- [15] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*,



to magnetic materials, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.

- [21] S. V. Trukhanov, A. V. Trukhanov, S. G. Stepin, H. Szymczak, C. E. Botez, Effect of the size factor on the magnetic properties of manganite  $\text{La}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{MnO}_3$ , *Physics of the Solid State*, Vol 50, pp.886-893, 2008.
- [22] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran, Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, *Applied Physics Reviews*, Vol 2, pp.041302, 2015.
- [23] S.-h. Noh, W. Na, J.-t. Jang, J.-H. Lee, E.J. Lee, S.H. Moon, Y. Lim, J.-S. Shin, J. Cheon, Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis, *Nano Letters*, Vol 12, pp.3716-3721, 2012.

## سنتر دما پایین کاربرد سیلیسیم نانو سایز به روش منیزوترمال با استفاده از

### پیش‌سازهای نانو لوله کربنی و نانو لوله کربنی عامل دار شده

دانیال دانایی<sup>۱</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۱\*</sup>، پروانه عسگریان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، ایران  
<sup>۲</sup> شرکت آروین دیرگداز ویژه سپانو، بلوار دانشگاه صنعتی اصفهان، شهرک علمی و تحقیقاتی اصفهان، ایران

\* Anourbakhs@yahoo.com

#### چکیده:

در تحقیق حاضر، سنتر کاربرد سیلیسیم به روش منیزوترمال با استفاده از سیلیکای مزوحره MCM-48 به عنوان منبع تامین کننده سیلیس و انواع مختلف کربن از جمله CNT<sup>۱</sup> و نانوکامپوزیت MCM-48/CNT<sup>۲</sup> به روش تهیه درجا<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در نسبت‌های مولی مختلف MCM-48، کربن و منیزیم در اتمسفر آرگون در محدوده دمایی ۷۰۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گرفت. در فرآیند سنتر به روش منیزوترمال، خواص MCM-48، نانولوله‌های کربنی و نمونه‌های سنتر شده، توسط تکنیک‌های جذب و واجذب (BET)، پراش پرتو ایکس XRD، طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR)، تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM)، آنالیز تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX) و تصویر میکروسکوپ عبوری (TEM) شناسایی شد. همچنین پس از تهیه و شناسایی MCM-48 و نانو لوله‌ی کربنی، تاثیر میزان و نوع کربن نیز بر انجام واکنش در سنتر کاربرد سیلیسیم بررسی گردید. مقایسه آنالیز فازی XRD از نمونه‌هایی با منابع کربنی متفاوت در جهت سنتر کاربرد سیلیسیم نشان داد نوع و مورفولوژی کربن و همچنین نحوه قرارگیری اجزاء واکنش در کنار یکدیگر عامل‌های مهمی در سنتر کاربرد سیلیسیم می‌باشند. با توجه به بررسی‌های انجام گرفته مشخص گردید که ساختار کاربرد سیلیسیم سنتر شده به صورت شبه الیافی و الگو گرفته از پیش سازنده نانو تیوب کربنی است. همچنین عامل دار کردن نانو لوله کربنی سبب تماس مناسب تر پیش سازنده سیلیسی (MCM-48) و عامل کربنی (CNT) در فرآیند منیزوترمال بوده و لذا راندمان سنتر کاربرد سیلیسیم افزایش یافته است.

#### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ دی ۱۳۹۶  
پذیرش: ۱۳ اسفند ۱۳۹۶

#### کلید واژه:

کاربرد سیلیسیم، منیزوترمال، نانو لوله‌های کربنی، نانو لوله‌های کربنی عامل دار شده، MCM-48

<sup>1</sup> Carbon Nano Tube

<sup>2</sup> Carbon Nano Tube Functionalized

<sup>3</sup> Insitu



## ۱- مقدمه

کاربرد سیلیسیم (SiC) یکی از سرامیک‌های مهندسی پر کاربرد است. کاربرد سیلیسیم دارای مزیت‌های برجسته بسیاری، نظیر پایداری حرارتی خوب در دمای بالا، مقاومت نسبت به سایش، پایداری شیمیایی نسبت به عوامل شیمیایی نظیر اسیدها یا بازها و به ویژه رسانایی حرارتی بالا است. با توجه به مطالب فوق، نانو SiC متخلخل با سطح ویژه‌ی بالا می‌تواند به عنوان پایه کاتالیست و همچنین به عنوان افزودنی زینترینگ در بدنه‌های SiC به کار گرفته شود [۱]. استفاده از مزوحفره‌های سیلیکاتی متخلخل منظم با حفرات با اندازه‌ی (۲ تا ۵۰ نانومتر)، مساحت سطح و حجم بالا به عنوان پیش‌ساز، مسیری برای تولید SiC متخلخل با مساحت سطح ویژه بالا می‌باشد [۲].

از متداول‌ترین روش‌های سنتز SiC احیای کربوترمال پیش‌سازنده نانو کامپوزیت سیلیکاتی مزوحفره/کربن است. در این روش سیلیکاتی مزوحفره هم به عنوان قالب و هم به عنوان واکنشگر در طول فرآیند سنتز عمل می‌کند که احتمال فروریختن بخشی از اسکلت مزوحفره‌ی سیلیس وجود دارد [۳]. پارمینتر و همکارانش در سال ۲۰۰۲، حفرات مزوحفره‌ی MCM-48 را با استفاده از نفوذ بخار شیمیایی پروپیلن (Propylene) به عنوان عامل کربن پلیمری تلقیح نموده و کاربرد سیلیسیم با سطح ویژه‌ی بالا سنتز کردند [۱]. یانگ و لو و همکارانشان در سال‌های ۲۰۰۴ و ۲۰۰۵، مزوحفره‌های SiC را با استفاده از روشی مشابه، اما با منابع مختلف کربن (Carbon)، یعنی ساکاروز

(Sucrose) و فورفوریل الکل (Furfuryl alcohol) ساختند [۳ و ۴].

روش دیگر سنتز SiC فرآیند منیزوترمال می‌باشد، در فرآیند منیزوترمال، تولید پودر نانو ساختار SiC از سیلیس و کربن، (به عنوان عامل واکنش کننده) و منیزیم به عنوان عامل احیا مد نظر است. در این ارتباط و با استفاده از مطالعه‌ی دیاگرام الینگهام مشاهده می‌گردد که منیزیم، نسبت به کربن می‌تواند سیلیس را در دماهای پایین‌تری احیا کند، بنابراین نیاز به صرف انرژی زیاد و هزینه برای تامین کوره‌های دما بالا نیست [۵].

جهت سنتز SiC متخلخل تا کنون تلاش‌هایی با استفاده از سیلیکاتی مزوحفره به عنوان پیش‌سازنده و تبدیل مستقیم نانو ساختارهای کامپوزیت SiO<sub>2</sub>/C به SiC انجام شده است. در سال ۲۰۱۱، ژائو و همکاران کاربرد سیلیسیم دارای مزو حفره را از طریق احیای منیزوترمال کامپوزیت SBA-15 / ساکارز در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز کرده‌اند [۶].

برای تهیه نانو کامپوزیت مزوحفره سیلیکاتی/پلیمر حاوی مزو حفره روش‌های مختلفی از جمله فرآیند سل-ژل، مخلوط سازی و پلیمریزاسیون درجا وجود دارد [۷ و ۸]. پلیمریزاسیون درجا مونومر در حفرات مزوحفره سیلیکا روش بسیار مناسبی برای افزایش سطح تماس سیلیکا و کربن است. از طرف دیگر به دلیل توزیع یکنواخت کربن در حفرات مزو سیلیکا در طی فرآیند سنتز SiC ساختار بهتر حفظ می‌شود. کلباسی و مصدق در سال ۲۰۱۱ سنتز نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی(۴-وینیل پیریدین) را با استفاده از پلیمریزاسیون درجای مونومرهای ۴-وینیل پیریدین در داخل حفرات MCM-48 انجام داده‌اند [۹].

<sup>4</sup> Mesopore



## ۲- فعالیت‌های تجربی

در فعالیت تحقیقاتی حاضر، سنتز کاربید سیلیسیم به روش مینیوترمال با استفاده از MCM-48 به عنوان منبع تامین کننده سیلیس و منبع کربنی CNT و نانوکامپوزیت MCM-48/CNTF به روش تهیه درجا تحت اتسفر آرگون در نسبت‌های مختلف استوکیومتری مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مراحل زیر به ترتیب انجام پذیرفت:

### ۲-۱- سنتز MCM-48

سیلیکای مزوحفره MCM-48 با ساختار سه بعدی مکعبی طبق روش ذکر شده در منبع [۱۰] و طبق مراحل زیر سنتز شد:

میزان مواد برای رسیدن به ۱/۵ گرم سیلیکای مزوحفره محاسبه شده است. ابتدا ۲/۴ گرم (۶/۶ میلی مول) ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) در ۵۰ میلی لیتر آب حل شد. سپس ۵۰ میلی لیتر اتانول (۰/۸۷ مول) و ۱۵/۳۶ میلی لیتر آمونیم هیدروکسید (۲۵ درصد وزنی) به محلول اضافه گردید. محلول بدست آمده، به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی هم زده شد. به محلول در حال همزدن ۳/۴ گرم (۱۶ میلی مول) تترا اتیل ارتو سیلیکات اضافه گردید. سپس مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. رسوب تشکیل شده فیلتر و با آب شستشو داده شد و سپس در دمای محیط خشک شد. به منظور حذف مولکول‌های آلی قالب دهنده (CTAB) کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت انجام گردید. ستیل تری متیل آمونیم برمید، هیدروکسید آمونیم و تترا اتیل ارتو سیلیکات از شرکت مرک تهیه شد و در تمام مراحل تحقیق از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

## ۲-۲- عامل دار کردن کربن

نانو لوله کربنی با خلوص ۱۰۰ از شرکت آلدریچ تهیه گردید و عامل دار کردن آن با روش ذکر شده در منبع [۱۲] و به شرح زیر انجام شد.

ابتدا ۱ گرم CNT وزن گردید و به داخل بالون منتقل شد سپس به آن، ۳۰ میلی لیتر اسیدنیتریک ۵ مولار اضافه شد. محلول سیاه رنگ حاصل به مدت ۸ ساعت در شرایط رفلاکس تحت دمای ۹۰-۹۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت. سپس مخلوط توسط قیف بوختر صاف گردید و جامد باقی مانده با مقدار زیادی آب دوبار تقطیر شستشو داده شد تا PH برابر ۷ شود. نهایتاً CNT در آن خلاء در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ساعت خشک شد.

### ۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت MCM-48/CNTF

ابتدا ۲/۴ گرم (۶/۶ میلی مول) ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB) در ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد. سپس ۵۰ میلی لیتر اتانول (۰/۸۷ مول) و ۱۵/۳۶ میلی لیتر آمونیم هیدروکسید (۲۵ درصد وزنی)، به محلول اضافه گردید. محلول بدست آمده، به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی به هم زده شد. برای تهیه کامپوزیت با نسبت استوکیومتری و ۱/۵ برابر استوکیومتری به محلول در حال همزدن به ترتیب ۰/۲ گرم و ۰/۳ گرم نانو لوله کربنی و سپس ۳/۴ گرم (۱۶ میلی مول) تترا اتیل ارتو سیلیکات اضافه گردید. سپس مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. رسوب تشکیل شده فیلتر و با آب شستشو داده شد و سپس در دمای محیط خشک شد. به منظور حذف مولکول‌های آلی قالب دهنده (CTAB) تکلیس در



نمونه‌ها پس از مخلوط کردن به صورت دستی در قایقک آلومینایی قرار گرفت. نمونه‌ها در کوره تیویی تحت اتمسفر آرگون و در محدوده‌ی دمایی (۶۵۰-۷۰۰) درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش ۵ °C/min و زمان نگهداری در درجه حرارت بیشینه پنج ساعت به منظور سنتز SiC قرار گرفتند. پودر حاصل به منظور حذف فاز MgO و فازهای ناخالص دیگر در اسیدکلریدریک ۱۸٪ به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات اسیدشویی قرار گرفتند و پس از شستشو با آب به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردیدند.

دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت تحت خلاء انجام شد.

## ۲-۴- سنتز SiC

سه فرمول مطابق جدول ۱ بر اساس نسبت‌های مولی مختلف طراحی شد. در فرمول ۱، واکنش به صورت استوکیومتری آورده شده است (واکنش ۱) [۱۱]. در فرمول ۱، SiO<sub>2</sub> از MCM-48، کربن از CNT و منیزیم از پودر آن تهیه شد. در فرمول ۲ و ۳ SiO<sub>2</sub> و کربن از کامپوزیت MCM-48 حاوی نانو لوله کربنی عامل دار شده (MCM/CNTF) و منیزیم از پودر منیزیم تهیه گردید. پودر منیزیم مورد استفاده دارای اندازه کمتر از ۰/۱ میلی متر و از شرکت مرک خریداری شده بود.

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های تهیه شده

ردیف	کد نمونه	نوع کربن مورد استفاده	ترکیب شیمیایی	نسبت‌های مولی	درجه حرارت سنتز (درجه سانتی‌گراد)
۱	CNT <sub>1.5</sub>	CNT	CNT:MCM-48:Mg	1.5:1:2	650-700
۲	CCNTF <sub>1</sub>	CNTF	Composite (MCM-48 , CNT): Mg	(1,1):2	650-700
۳	CCNTF <sub>1.5</sub>	CNTF	Composite (MCM-48 , CNT): Mg	(1,1.5):2	650-700

مقایسه زاویه تفرق پیک‌های XRD و میزان شدت مربوطه با مقادیر ارائه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند. جهت بررسی ریزساختاری از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) مدل (Mira3tescan-xmu) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (Philips – CM120) استفاده شد. پارامترهای سطح ویژه (BET) با استفاده از دستگاه (Gemini modele 2365) ساخت شرکت Micromeritics اندازه گیری شد.

جهت آنالیز فازی منبع سیلیس (MCM-48) و محصولات تولید شده به ترتیب از دستگاه پراش پرتوایکس (Low Angle XRD)، BRUKER D8 ADVANCE، با تیوپ اندی مس در طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم و دستگاه پراش پرتوایکس، مدل (Philips- PW 3040) تحت ولتاژ 40Kv و جریان 30mA استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲ درجه و بسته به نوع ماده مورد آنالیز محدوده روبش انتخاب گردید. فازهای موجود با



### ۳- نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس در زوایای کم<sup>۵</sup> از سیلیکای مزو حفره MCM-48 بعد از کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس مزو حفره‌ی MCM-48 در  $10^\circ-2^\circ=2\theta$  و مقایسه آن با نمونه مرجع [۱۰]، یک پیک قوی در محدوده  $2\theta=32^\circ$  مشاهده می‌شود که بیانگر تطابق ساختار با الگوی سه بعدی مکعبی می‌باشد [۱۳].

با توجه آنالیز BET، نانو لوله کربنی مورد استفاده دارای سطح ویژه  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشد.

در نمونه‌ی  $\text{CNT}_{1.5}$ ، نانو لوله کربنی، با منیزیم و سیلیس با نسبت مولی  $\text{MCM-48}; \text{CNT}; \text{Mg} = 1:1.5:2$  مخلوط شد و به مدت شش ساعت تحت اتمسفر آرگون در محدوده‌ی دمای  $(650-700)$  درجه سانتی گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. شکل (۲) الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ی سنتز شده قبل از فرآیند تخلیص را نشان می‌دهد. مقایسه اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه قبل از فرآیند تخلیص با کارت‌های ASTM موجود در نرم افزار X'Pert نشان می‌دهد پیک‌های اصلی موجود در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فازهای  $\beta\text{-SiC}$  و  $\text{Si}$  و  $\text{MgO}$  می‌باشد. شکل (۳) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی  $\text{CNT}_{1.5}$  بعد از فرآیند تخلیص را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه، با توجه به شدت پیک‌ها، حضور مقداری کربن در کنار کاربید سیلیسیم قابل رویت است. با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت به

علت مورفولوژی نانو لوله کربنی، کاربید سیلیسیم حاصله در سطح آگلومره‌های نانو لوله کربنی تشکیل شده و CNT در بین لایه سطحی  $\text{SiC}$  به دام افتاده است و سیستم قادر به ادامه انجام واکنش نبوده است (شکل ۴). لذا در تحقیق حاضر چنین پیش بینی گردید که با وجود آمدن گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل بر سطح نانو لوله کربنی و تشکیل درجای MCM-48/CNTF می‌توان به وضعیت مناسبی جهت اختلاط کربن و پیش سازه‌ی سیلیسی دست یافت که به تبع آن پیشرفت واکنش تهیه‌ی  $\text{SiC}$  را در برخواهد داشت.

در نمونه‌های  $\text{CCNTF}_1$  و  $\text{CCNTF}_{1.5}$ ، کامپوزیت MCM-48/CNTF با منیزیم با نسبت‌های مولی  $(1,1): 2$   $\text{Mg} = (\text{MCM-48}, \text{CNT})$  و  $(1,1.5): 2$   $\text{Mg} = (\text{MCM-48}, \text{CNT})$  مخلوط شد و سپس به مدت شش ساعت در محدوده‌ی دمایی  $(650-700)$  درجه سانتی گراد در اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی برای تشکیل فازهای مطلوب قرار گرفت.

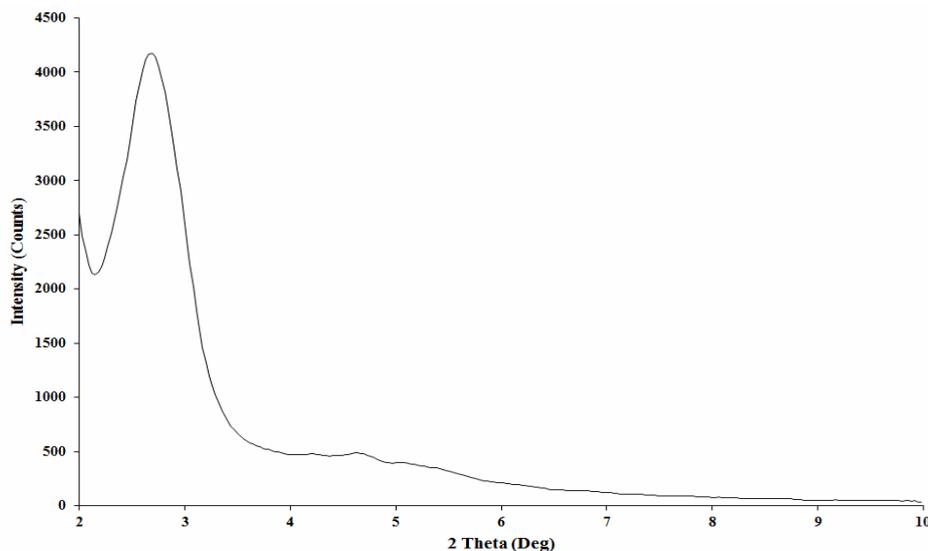
شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ی  $\text{CCNTF}_1$  را بعد از فرآیند تخلیص نشان می‌دهد. با مقایسه نتایج بدست آمده از نمونه  $\text{CNT}_{1.5}$  و  $\text{CCNTF}_1$  می‌توان گفت با تهیه کامپوزیت MCM-48/CNTF و عامل دار کردن نانو لوله کربنی، سیلیس (MCM-48) مطمئناً در کنار CNT در شرایط ایده آل قرار دارد و فاصله نفوذی بین اجزاء واکنش دهنده کاهش یافته است. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $\text{CCNTF}_1$  اثر فاز مربوط به  $\text{SiC}$  از فاز  $\text{Si}$  و فاز ناخالص  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  قوی تر است. بنابراین می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که با عامل دار کردن نانو لوله کربنی با

<sup>5</sup> Low Angel XRD

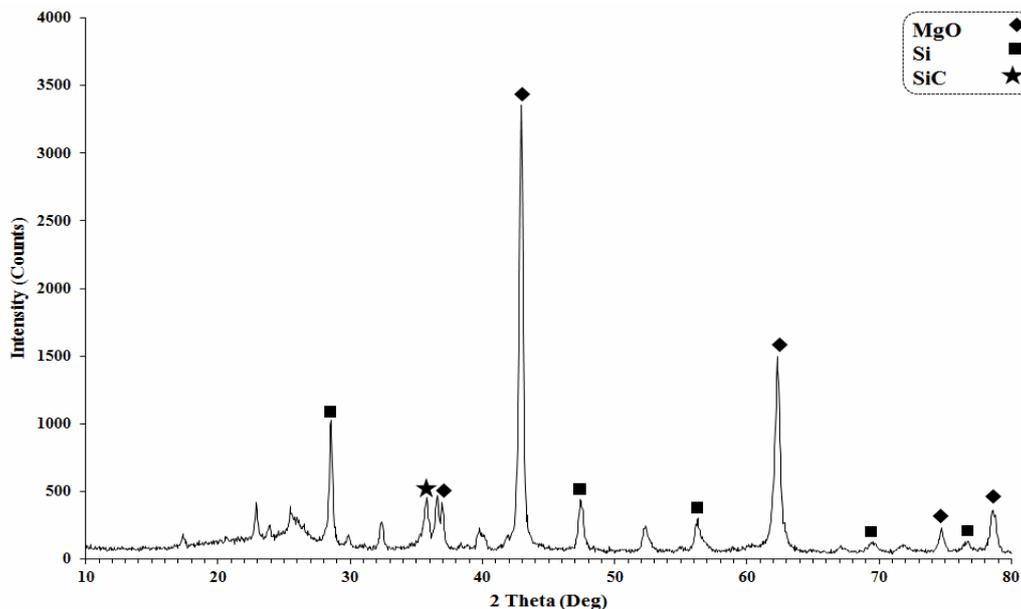


خوب پیش رفته است. در منبع ۱۱ به تشکیل کاربید سیلیسیم از پیش سازنده های MCM-48 همراه با ماده آلی و با روش منیزوترمال انجام شد، آنها نیز در دمای ۵۵۰- ۶۰۰ درجه سانتی گراد قبل از فرآیند تخلیص فازهای  $Mg_2Si$  و  $Mg_2SiO_4$ ،  $Si$ ،  $SiC$ ،  $MgO$  را مشاهده کردند.

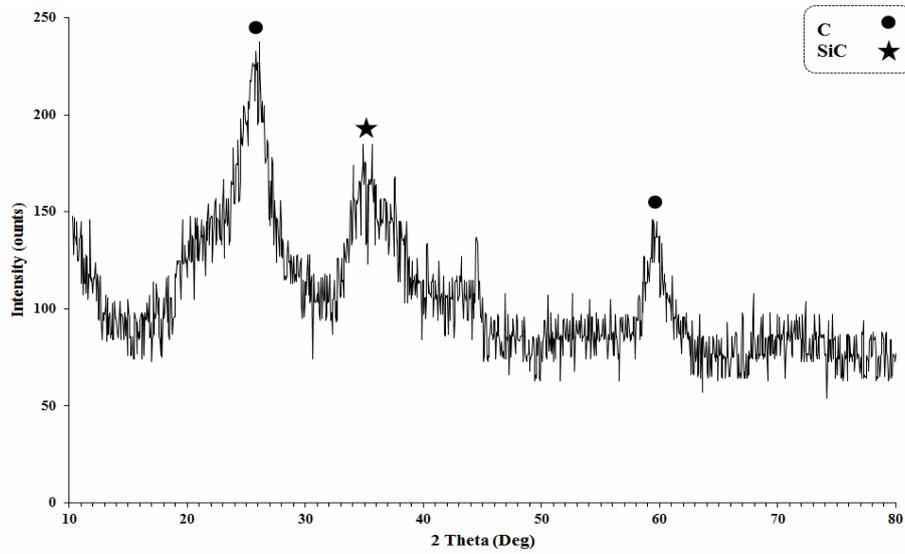
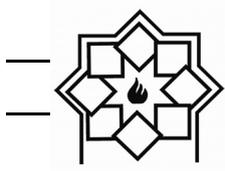
اسید نیتریک و تشکیل گروه های کربوکسیل با خاصیت اسیدی و گروه های هیدروکسیل با خاصیت قلیایی بر روی دیواره های نانو لوله کربنی تمامی آن در تماس با سیلیس (MCM-48) بوده و وارد واکنش شده که منجر به تولید بیشتر فاز  $SiC$  شده است و سینتیک واکنش به صورت



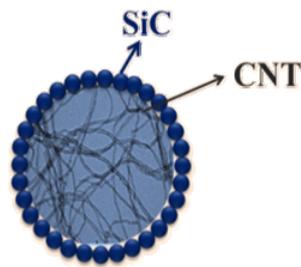
شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس مزو حفره سیلیکاتی MCM-48



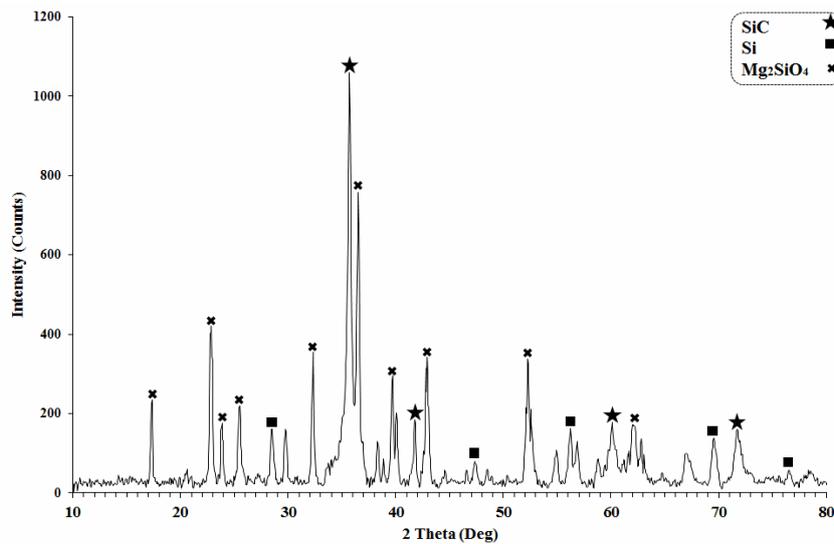
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $CNT_{1.5}$  قبل از اسیدشویی



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه CNT<sub>1.5</sub> بعد از اسیدشویی



شکل ۴- شماتیک مقطع فرضی از سنتز SiC با استفاده از CNT



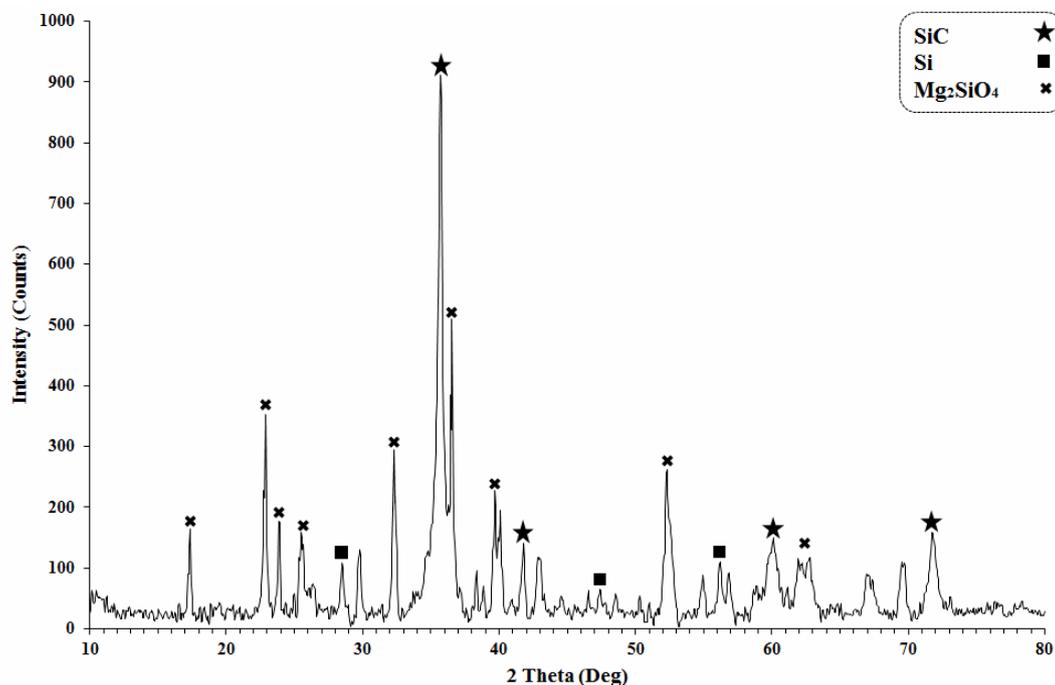
شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه CCNTF<sub>1</sub> بعد از اسیدشویی



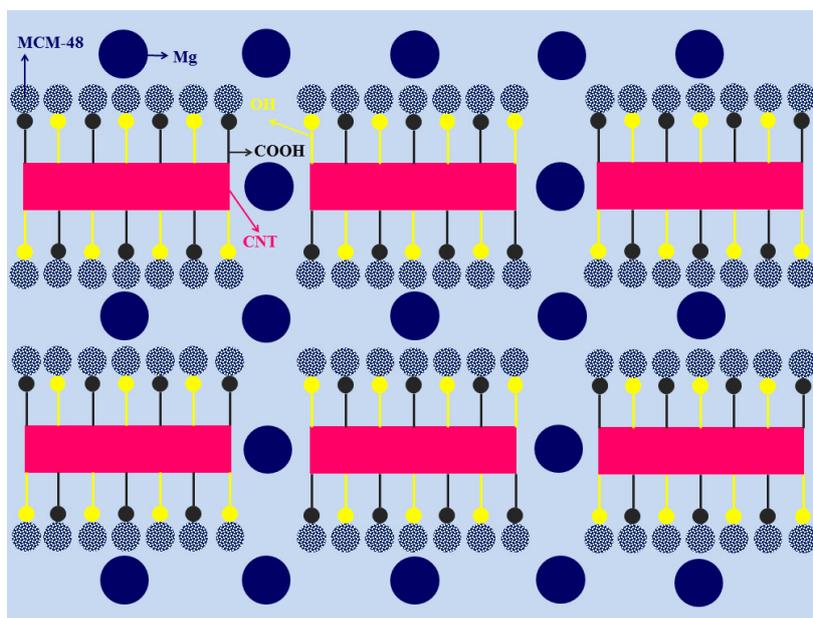
پژوهش حاضر بیشتر مقایسه سنتز کاربرد سیلیسیم از پیش سازنده‌های نانو لوله کربنی و نانو لوله کربنی عامل‌دار شده مطرح بود.

با عامل دار کردن نانو لوله کربنی (CNT) و تهیه نانو کامپوزیت این کربن با MCM-48 در واقع واکنش طوری طراحی شده که ذرات سیلیس (MCM-48) توسط گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل به طور کامل در تماس با سطح نانو لوله کربنی (CNT) قرار گرفته و واکنش سیلیس (MCM-48) و کربن (CNT) با سهولت بیشتری انجام گرفته (شکل ۷) و به همین دلیل در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های  $CCNTF_{1.5}$  و  $CCNTF_1$  با اینکه درصد کربن افزایش پیدا کرده است تغییر چندانی در شدت پیک‌های این دو نمونه مشاهده نمی‌شود.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $CCNTF_{1.5}$  با نسبت مولی MCM-48; CNT; Mg = 1:1.5:2 بعد از فرآیند تخلیص در شکل ۶ آورده شده است. همانطور که در فعالیت‌های تجربی بیان شد از اسید کلریدریک ۱۸٪ وزنی جهت فرآیند تخلیص استفاده شد. با توجه به اینکه فاز MgO در محلول اسید کلریدریک به  $MgCl_2$  تبدیل می‌شود و این فاز قابلیت حل شدن در آب را دارد بنابراین فاز MgO در فرآیند تخلیص کاملا حذف شده ولی فاز  $Mg_2SiO_4$  در محلول اسید کلریدریک تشکیل کلرید نمی‌دهد در نتیجه حذف کامل ناخالصی‌های ایجاد شده در سنتز با استفاده از اسید کلریدریک امکانپذیر نیست و به علت اینکه مجموعه‌های مجزا هستند با روش‌های شستشوی دیگر قابل حذف هستند منتها فرآیند شستشو باید مورد بررسی قرار گیرد. البته در



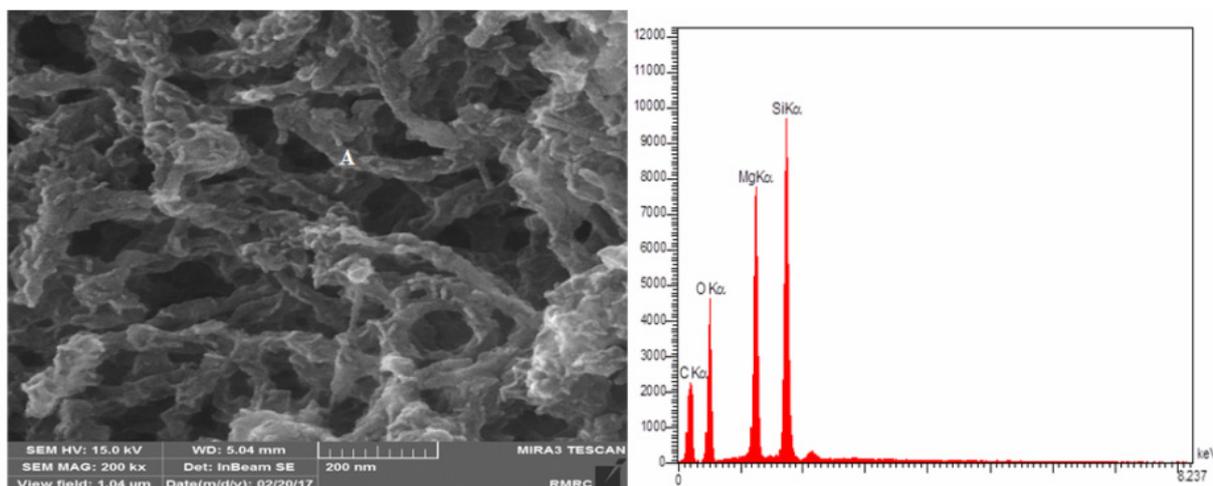
شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه‌ی  $CCNTF_{1.5}$  بعد از اسیدشویی



شکل ۷- شماتیکی از نحوه قرار گیری نانو کامپوزیت MCM-48/CNTF و منیزیم قبل از شروع انجام واکنش

می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ساختارهای سنتز شده دارای مورفولوژی شبه الیافی به تبعیت از نانو لوله‌های کربنی بوده و به ندرت ساختارهای کروی قابل رویت است.

شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان (FESEM) و آنالیز نقطه‌ای EDX، نمونه CCNTF<sub>1.5</sub> سنتز شده بعد از فرآیند تخلیص در بزرگنمایی، ۲۰۰KX را نشان



شکل ۸- تصویر FESEM و آنالیز نقطه ای نمونه CCNTF<sub>1.5</sub> بعد از اسیدشویی تصویر FESEM و آنالیز نقطه ای

نمونه CCNTF<sub>1.5</sub> بعد از اسیدشویی

می‌توان بیان کرد ساختارهای شبه الیافی مربوط به فاز کاربید سیلیسیم است که ساختاری مشابه نانو لوله کربنی را

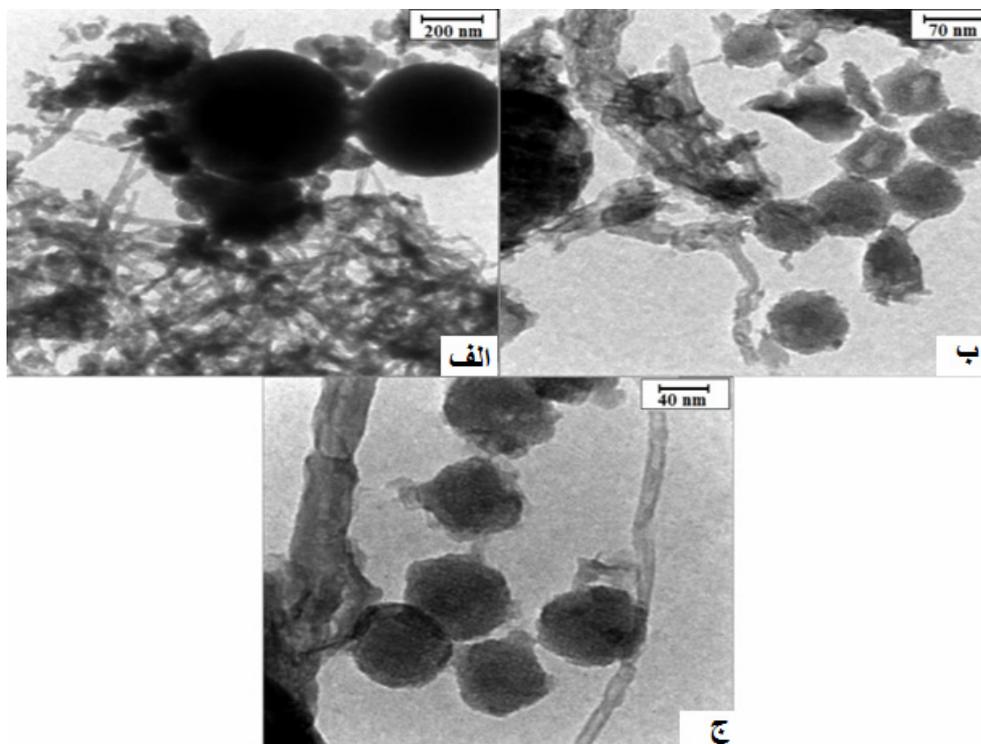
با توجه به نتایج بدست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه CCNTF<sub>1.5</sub> (شکل ۶) و نتایج EDX (شکل ۸)



اثبات این قضیه، نمونه  $CCNTF_{1.5}$  در بزرگنمایی بیشتر مورد بررسی و تحلیل قرار گرفت. با مقایسه نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری می‌توان گفت ساختار کاربید سیلیسیم سنتز شده در نمونه  $CCNTF_{1.5}$  دارای ساختار شبه الیافی شبیه منبع کربنی CNT است. در شکل ۹ ب ساختارهای کروی شکل با قطر حدود ۵۰ نانومتر و کمتر مشاهده می‌شود، اندازه این ساختارهای کروی در حدود اندازه سیلیس (MCM-48) مورد استفاده است، از آنجایی که با عامل دار کردن نانو لوله کربنی ذرات سیلیس (MCM-48) از یک طرف در تماس با کربن هستند و از طرف دیگر در تماس با منیزیم قرار دارند احتمالاً ناخالصی‌های فاز منیزیم ( $Mg_2SiO_4$ ) ساختار کروی منبع سیلیس (MCM-48) را به خود گرفته‌اند. در شکل ۹ ج نیز ساختارهای فیبری و ساختارهای کروی کاملاً قابل مشاهده هستند.

به خود گرفته‌اند. حضور عناصر Mg، O و Si اضافی در نتایج EXD مربوط به حضور فاز  $Mg_2SiO_4$  است. فاز  $Mg_2SiO_4$  باقی مانده در ساختار مشخص می‌کند برای دستیابی به نمونه‌ای با خلوص بالاتر لازم است این فاز اضافی با روش‌های شستشوی دیگری حذف شود، بنابراین باید فرآیند تخلیص مورد بررسی قرار گیرد.

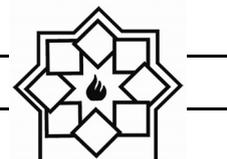
نتایج بررسی‌های ریز ساختاری از نمونه  $CCNTF_{1.5}$  توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM در شکل ۹ نمایش داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌گردد ساختار الیافی کاربید سیلیسیم قابل مشاهده است. در شکل ۹ الف یک سری از فازهای تشکیل شده دارای مورفولوژی میله‌ای شکل هستند که این مورفولوژی را به غیر از SiC نمی‌توان به فاز دیگری نسبت داد البته ممکن است تا حدودی مربوط به ناخالصی‌های ناشی از منیزیم باشد ولی عمدتاً کاربید سیلیسیم هستند. برای



شکل ۹- تصویر TEM نمونه  $CCNTF_{1.5}$  بعد از فرآیند



- "High surface area mesoporous SiC synthesized via nanocasting and carbothermal reduction process", *Journal Of Materials Science*, Vol. 40, pp. 5091-5093, 2005.
- [5] Y. Shi, F. Zhang, Y. S. Hu, X. Sun, Y. Zhang, H. I. Lee, L. D. Chen, G. Stucky, " Low-Temperature Pseudomorphic Transformation of Ordered Hierarchical Macro-mesoporous SiO<sub>2</sub>/C Nanocomposite to SiC via Magnesiothermic Reduction", *Journal of The American chemical Society*, Vol. 132, pp. 5552-5553, 2010.
- [6] Zhao, H. Zhang, H. Tao, Z. Tan, Z. Jiao, Zh. Jiao, M.Wu, " Low temperature synthesis of mesoporous silicon carbide via magnesiothermic reduction", *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 1552-1555, 2011.
- [7] P. Gómez-Romero, C. Sanchez, *Functional hybrid materials*, Wiley-VCH, Weinheim, pp. 86-121, 2003.
- [8] L. Wei, N. Hu, Y. Zhang, "Synthesis of polymer-mesoporous silica nanocomposites" *Materials*, Vol. 3, pp. 4066-4079, 2010.
- [9] R. J. Kalbasi, N. Mosaddegh, "Synthesis and characterization of Poly(4-vinylpyridine)/ MCM-48 catalyst for one-pot synthesis of substituted 4H-chromenes", *catalysis communications*, Vol. 12, pp. 1231-1237, 2011.
- [10] Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, M.J.Ledoux, "The First Preparation of Silicon Carbide Nanotubes by Shape Memory Synthesis and Their Catalytic Potential", *Journal of Catalysis*, Vol. 200, pp. 400-410, 2001.
- [11] Z. Saedifar, A.A. Nourbakhsh, R.J. Kalbasi, R. Ebrahimi, " Low-temperature Magnesiothermic Synthesis of Mesoporous Silicon Carbide from an MCM-48/Polyacrylamide Nanocomposite Precursor " *J. Mater. Sci. Technol*, Vol. 29(3), pp.255-260, 2013.
- [12] K. Balasubramanian, M. Burghard, ۴ - نتیجه گیری
- با توجه به بررسی‌های انجام گرفته مشخص گردید که ساختار کاربید سیلیسیم سنتز شده به صورت شبه الیافی و الگو گرفته از پیش سازنده نانو تیوپ کربنی است. همچنین عامل دار کردن نانو لوله کربنی سبب تماس مناسب تر پیش سازنده سیلیسی (MCM-48) و عامل کربنی (CNT) در فرآیند منیزوترمال بوده و لذا راندمان سنتز کاربید سیلیسیم افزایش یافته است. مقایسه نتایج بین استفاده از نانو لوله کربنی و نانو لوله کربنی عامل دار شده نتایج فوق را تایید نمود. همچنین نانو ساختار بودن کاربید سیلیسیم سنتز شده توسط تصاویر TEM مورد تایید قرار گرفت.
- ### مراجع
- [1] J. Parmentier, J. Patarin, J. Dentzer, C. V.Guterl, "Formation of SiC via carbothermal reduction of a carbon-containing mesoporous MCM-48 silica phase: a new route to produce high surface area SiC", *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 1-7, 2002.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates", *Journal Of The American Ceramic Chemical Society*, Vol. 114, pp.10834-10843, 1992.
- [3] Z. X. Yang, Y. D. Xia, R. Mokaya, " High surface area silicon carbide whiskers and nanotubes nanocast using mesoporous silica", *Chemistry Of Materials* , Vol. 16, No. 20, pp. 3877-3884, 2004.
- [4] H. Lu, W. Schmidt, W. Kiefer, F. Schüth,



"Chemically Functionalized Carbon Nanotubes", Nano Small Micro, Vol. 1, pp. 180-192, 2005.

- [13] K. Wang, Y. Lin, M. A. Morris, J.D.Holmes, "Preparation of MCM-48 Materials with enhanced hydrothermal stability", Journal of materials Chemistry, Vol. 16, pp. 4051-4057, 2006.

## بررسی تاثیر دانسیته جریان اعمالی بر روی مورفولوژی و خواص خوردگی پوشش اکسید تیتانیوم ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی

حسن بختیاری زمانی<sup>۱</sup>، احسان صائب نوری<sup>۲\*</sup>، سید علی حسن زاده تبریزی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران  
<sup>۲</sup> استادیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران  
<sup>۳</sup> دانشیار، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف‌آباد، ایران

\* saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ دی ۱۳۹۶  
 پذیرش: ۶ اسفند ۱۳۹۶

### چکیده:

در این پژوهش خواص ریزساختاری و خوردگی پوشش سرامیکی اکسید تیتانیوم ایجاد شده در یک الکترولیت کربناتی تحت تاثیر عامل کلیدی دانسیته جریان فرآیند پوشش‌دهی مورد بررسی قرار گرفت. عملیات پوشش‌دهی اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی در دانسیته جریان‌های ۶۵، ۸۲/۵ و  $100 \text{ mA/cm}^2$ ، فرکانس  $1500 \text{ Hz}$  و سیکل کاری  $10\%$  طی مدت ۱۰ دقیقه بر روی سطح تیتانیوم خالص تجاری انجام گردید. نتایج نشان داد که مورفولوژی سطح و خواص خوردگی پوشش‌ها به تغییرات دانسیته جریان بستگی دارد. افزایش دانسیته جریان اعمالی منجر به تغییراتی در مورفولوژی، از حالت پنکیکی به پنکیکی با دهانه‌های آتشفشانی می‌شود و متوسط قطر حفرات از حدود ۱ میکرومتر به ۴ میکرومتر افزایش می‌یابد که سبب افزایش زبری سطح نیز می‌گردد. تغییرات دانسیته جریان سبب تغییرات ولتاژ و شدت پلاسمای اطراف نمونه‌ها می‌شود به طوری که بر روی شدت میکروجرقه‌ها و گرادیان حرارتی فیلم اکسیدی تاثیر مستقیم می‌گذارد و باعث تبدیل هر چه بیشتر فاز اکسیدی آناناز به روتیل می‌شود. مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجاد شده با افزایش دانسیته جریان پوشش‌دهی افزایش می‌یابد به طوری که شدت جریان خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش ۱۰ برابر کاهش یافته است که علت آن به افزایش ۲/۵ برابری ضخامت پوشش و فشرده‌تر شدن لایه درونی پوشش، کاهش تخلخل‌های باز سطحی فاز و وجود فاز عمده روتیل نسبت داده شد.

### کلید واژه:

اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی، الکترولیت کربناتی قلیایی، دانسیته جریان فرآیند پوشش‌دهی، دهانه‌های آتشفشانی، ضخامت پوشش، مقاومت به خوردگی

### ۱- مقدمه

مقاومت به خزش و خستگی خوب، خواص مکانیکی مطلوب و غیر مغناطیسی بودن هستند [۱ و ۲]. این فلز مقاومت خوبی نسبت به خوردگی یکنواخت در محیط‌هایی مثل آب مقطر، آب دریا (هوا زدایی شده و اکسیژن دار) و آب شور دارد. افزون بر این، تیتانیوم در محیط‌های حاوی اسیدهای اکسید

تیتانیوم و آلیاژهای آن دارای خواص عالی چون دانسیته و مدول الاستیک کم، دمای ذوب و نسبت استحکام به وزن بالا، مقاومت به خوردگی خوب، زیست سازگاری بالا،



کننده مثل اسید کرومیک و اسید نیتریک به دلیل تشکیل یک لایه غیرفعال، مقاومت به خوردگی خوبی دارد. در نقطه مقابل فیلم اکسیدی تشکیل شده روی تیتانیوم، در محیط‌های اسیدی، مثل اسید سولفوریک و اسید کلریدیک حل شده و در نتیجه نمی‌تواند از تیتانیوم محافظت کند [۳]. این لایه اکسیدی در محیط‌های ساینده و هم چنین، در محیط‌های اسیدی احیایی از بین می‌رود و سطح این فلز در معرض محیط خوردنده قرار می‌گیرد. به همین دلیل کاربرد تیتانیوم بدون اعمال پوشش محافظ روی سطح آن محدود است [۴-۷]. اکسید تیتانیوم به علت تطبیق پذیری مناسب، یک پوشش سرامیکی خوب برای سطح فلزات است که اساساً برای افزایش مقاومت به خوردگی استفاده می‌شود، از طرفی هم بواسطه کاربردش در زمینه‌های فتوالکتروشیمیایی، نوری و نیز به علت خواص کنترل رطوبت و درجه بالای زیست سازگاری در کاربردهای پزشکی استفاده می‌شود و مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است [۸-۱۰]. روش‌های متعددی جهت پوشش دهی تیتانیوم و آلیاژهای آن وجود دارد که از جمله آنها می‌توان به رسوب فیزیکی و شیمیایی بخار، فرآیندهای نفوذی، پاشش پلاسما، عملیات اشعه لیزر و نیتروژن دهی اشاره نمود. این روش‌ها با تشکیل پوشش‌هایی سخت باعث بهبود خواص مواد می‌شوند [۱۱ و ۱۲]. با این حال اکثر این روش‌ها گران قیمت و وقت گیر هستند و ممکن است چسبندگی مطلوبی ایجاد نکنند [۱۳ و ۱۴]. بنابراین فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی که از روش آندایزینگ مرسوم مشتق شده است و باعث تشکیل پوشش‌های سرامیکی اکسیدی می‌شود در سالهای اخیر ابداع شد.

روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) بر پایه پلاریزاسیون آندی مواد تحت فرآیند در یک محلول الکترولیت آبی در شرایط تخلیه پلاسمایی بر سطح آند، استوار می‌باشد. این فرآیند را می‌توان برای فلزاتی چون آلومینیوم، تیتانیوم، منیزیم و آلیاژهای آن‌ها (فلزات والو<sup>۱</sup>) به کار برد. امروزه تمایل رو به افزایشی در زمینه کاربرد این پوشش‌ها وجود دارد، سرعت فرآیند نسبتاً بالا بوده و از لحاظ اقتصادی به صرفه است و این امکان وجود دارد که برای قطعاتی به هر شکل و هر اندازه مورد استفاده قرار گیرد. اصلی‌ترین پارامتری که در حین فرآیند باید کنترل شود، دانسیته جریان اعمالی می‌باشد. به طور معمول جهت رسیدن به شرایط مورد نیاز برای الکترولیز پلاسمایی، دانسیته جریان در محدوده بین ۰/۱ تا ۰/۳ آمپر بر سانتیمتر مربع تنظیم می‌گردد بر اساس قانون اول فارادی که بیان می‌کند میزان جرم رسوب کرده برابر است با حاصل ضرب جریان در زمان، می‌توان نرخ رشد پوشش را تعریف نمود [۱۵ و ۱۶]. چگالی جریان اعمالی برای ایجاد پوشش و بر روی ویژگی‌های آن بسیار تاثیرگذار است. از آنجایی که رشد پوشش از طریق ذوب فلز و سرد شدن سریع آن است، با افزایش چگالی جریان آندی اعمالی، انرژی وارد شده به پوشش نیز افزایش می‌یابد و از این رو مقدار بیشتری فلز ذوب شده و بنابراین ضخامت و نرخ رشد پوشش افزایش می‌یابد. البته باید توجه نمود که در چگالی جریان‌های خیلی بالا، گرمای آزاد شده توسط فرآیند نیز زیادتر می‌شود و از این رو قدرت حل کنندگی الکترولیت نیز افزایش می‌یابد که تاثیرات مضر بر خواص پوشش می‌گذارد. همچنین به

<sup>1</sup> Valve



شدند تا فرآیند قلیایی‌شویی بر روی آنها صورت پذیرد. عملیات حکاکی جهت حذف اکسیدهای سطحی در محلول هیدروفلوئوریک اسید، اسید نیتریک و آب مقطر با نسبت ۳۰:۱۰:۱ (درصد حجمی) به مدت ۹۰ ثانیه بصورت غوطه‌ور انجام گرفت. فرآیند پوشش‌دهی در این مرحله به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی (PEO) صورت پذیرفت. در این روش نمونه‌های تیتانیومی در نقش آند (قطب مثبت) و ظرف فلزی از جنس فولاد زنگ‌نزن (قطب منفی) به عنوان کاتد ایفای نقش می‌کنند. شرایط سیستماتیک دستگاهی برای انجام این تحقیق مطابق جدول ۲ در نظر گرفته شد.

جدول ۲- شرایط اعمال پوشش با دانسیته جریان متفاوت

نوع نمونه	نوع برق	دانسیته جریان (mA/cm <sup>2</sup> )	فرکانس (Hz)	سیکل کاری	زمان فرآیند (دقیقه)
A	AC	۶۵	۱۵۰۰	٪۱۰	۱۰
B	AC	۸۲/۵	۱۵۰۰	٪۱۰	۱۰
C	AC	۱۰۰	۱۵۰۰	٪۱۰	۱۰

به منظور شناسایی فازهای موجود در سطح نمونه‌های پوشش داده شده، آزمایش پراش سنجی پرتو ایکس بر روی آنها انجام شد. پراش سنج پرتو ایکس مورد استفاده، ساخت شرکت Philips مدل PW 1730 و لامپ تولید کننده پرتو X آن، آند مسی و مجهز به تک فام ساز بلوری پرتو K $\alpha$ -Cu با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بوده است. در کلیه آزمایش‌ها گام پراش سنج ۰/۰۵ درجه و زمان هر گام ۱ ثانیه، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر انتخاب گردید. برای بررسی‌های مورفولوژی از

دلیل مقاومت الکترولیت، فاصله آند تا کاتد می‌تواند بر چگالی جریان آندی اعمالی بر نمونه‌ها موثر باشد [۱۷]. هدف از انجام این پژوهش تعیین تاثیر دانسیته جریان اعمالی بر روی ساختار و خواص خوردگی پوشش اکسید تیتانیوم تشکیل شده به روش PEO می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

نمونه‌های مورد آزمایش در این تحقیق از جنس تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ ساخت شرکت تیمت<sup>۱</sup> آلمان بود که ترکیب شیمیایی آنها در جدول ۱ ذکر گردیده است:

جدول ۱- ترکیب شیمیایی اسمی تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ (wt.%)

Fe	C	N	H	O	other	Ti
۰/۱۲	۰/۰۰۹	۰/۰۱۳	۰/۰۰۱۸	۰/۱۰	۰/۴	۹۹/۳۵۶۲

نمونه‌ها از یک ورق تیتانیوم خالص تجاری گرید ۲ به ضخامت ۳ میلی‌متر با ابعاد ۱۳×۱۳ میلی‌متر انتخاب گردید. شیاری بر روی یکی از سطوح آنها جهت اتصال سیم مسی با قطر ۱/۵ میلی‌متر ایجاد گردید (انجام این عملیات باعث می‌شود که از فرآیندهایی همچون جوش نقطه‌ای، استفاده از چسب نقره و یا آبکاری نیکل و لحیم‌کاری جلوگیری به عمل آید [۱۷]). نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌های SiC با شماره‌های ۱۲۰، ۲۴۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ پرداخت شدند و سپس با پودر آلومینای ۰/۵ میکرومتر پولیش گردیدند. برای حذف آلاینده‌های آلی مانند چربی‌ها نمونه‌ها به مدت ۱۰ دقیقه درون محلول ۲۰٪ وزنی هیدروکسید سدیم با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور

<sup>۱</sup> TIMET



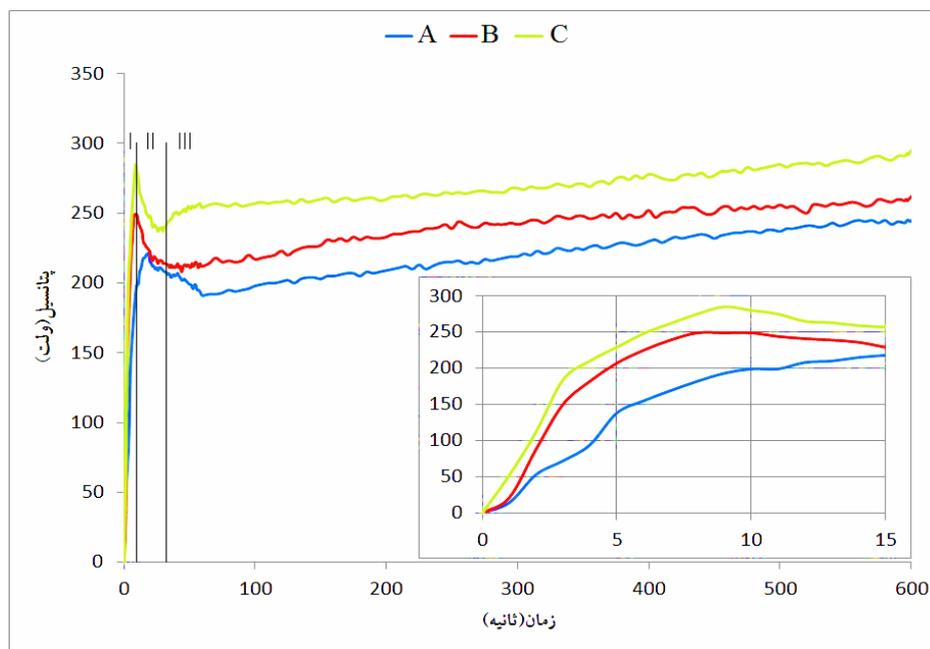
محدوده ۱۰ mHz تا ۱۰۰ kHz در پتانسیل مدار باز  $\pm 10$  mV انجام گردید.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی تغییرات نمودار ولتاژ-زمان

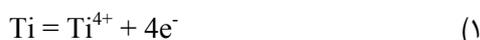
شکل ۱ نمودار V-t پوشش‌های تشکیل شده در دانسیته جریان‌های اعمالی مختلف را نشان می‌دهد. در منطقه یک نمودار ولتاژ- زمان برای نمونه‌های پوشش داده شده تحت دانسیته جریان متفاوت، ولتاژ به صورت خطی و با شیب زیاد رو به افزایش است؛ به طوری که فیلم اکسیدی شروع به تشکیل شدن می‌نماید. در این منطقه چون که دانسیته‌های جریان روال افزایشی دارند، شیب افزایش ولتاژ نیز بر اساس قانون اهم افزایش می‌یابد. از طرفی هم مقاومت محلول سیستم به طور قابل پیش‌بینی (به دلیل آزاد شدن گاز اطراف آند و تشکیل فیلم اکسیدی) روبه افزایش است. افزایش ولتاژ در طی مدت زمان‌های ۲۰، ۱۱ و ۹ ثانیه به ترتیب برای نمونه‌های A، B و C در حدود ۲۲۱، ۲۴۹ و ۲۸۵ ولت است. متوسط نرخ افزایش ولتاژ برای نمونه‌های یاد شده در این منطقه به ترتیب ۱۱، ۲۵ و ۳۲ می‌باشد. در تحلیل کلی این منطقه با تغییر دانسیته جریان می‌توان گفت چگالی جریان یونی سهم بیشتری از چگالی جریان کل در اختیار دارد، اما با افزایش مقاومت پوشش در برابر انتقال یون به دلیل ضخیم شدن فیلم اکسیدی، سهم آن از چگالی جریان کل کاهش می‌یابد. از این رو مقادیر ولتاژ به منظور کنترل قدرت میدان الکتریکی و ثابت نگاه داشتن چگالی جریان کل، می‌بایست افزایش یابد [۱۷].

دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO 435VP ساخت مشترک کشورهای آلمان و انگلستان با رزولوشن ۴ نانومتر، ولتاژ شتاب دهنده ۳ تا ۳۰ کیلو وات و بزرگنمایی ۱۵ تا ۱۲۰۰۰۰ برابر استفاده گردید. از دستگاه زبری سنج سوزنی Mahr مدل M303 ساخت کشور آلمان جهت بررسی ناهمواری و خشن بودن سطح استفاده شد. از دستگاه میکرو سختی سنج (ویکرز) Koopa مدل KM3 جهت اندازه‌گیری میزان سختی پوشش تحت استاندارد ASTM E 384 استفاده گردید. سختی سطح در سه نقطه و با اعمال بار ۵۰۰ گرم به کمک فرو رونده مربع القاعده از جنس الماس با مدت نشست ۱۰ ثانیه در بزرگنمایی ۲۰ برابر مورد ارزیابی قرار گرفت. میانگین سه سختی اندازه‌گیری شده به عنوان سختی سطح در نظر گرفته شد. ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها با تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول کلرید سدیم ۳/۵٪ در دمای محیط انجام شد. نمونه‌ها در این آزمایش بوسیله دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات EG&G مدل PARSTAT 2273 ارزیابی گردید. نمونه‌های مورد آزمایش قبل از انجام تست جهت پایداری پتانسیل درون محلول مذکور به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شدند. از الکترود مرجع کالومل اشباع، الکترود کمکی پلاتین و الکترود کاری به عنوان مجموعه سل الکتروشیمیایی استفاده گردید. میزان سرعت روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه بود، شاخه کاتدی تقریباً از ۰/۲۵ ولت منفی‌تر از پتانسیل مدار باز نمونه شروع می‌شد و تا حدود ۲ ولت به سمت مقادیر نجیب در شاخه آندی ادامه می‌یافت. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در ۳۰ نقطه در



شکل ۱- نمودار v-t برای شرایط: (A)  $65 \text{ mA/Cm}^2$ ، (B)  $82/5 \text{ mA/Cm}^2$  و (C)  $100 \text{ mA/Cm}^2$

به طور کلی واکنش‌هایی که امکان رخ دادن آنها برای تولید  $\text{TiO}_2$  وجود دارد عبارت هستند از:

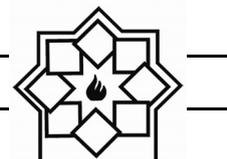


اختلاف در کاهش ولتاژ و زمان برای نمونه‌های ذکر شده احتمالاً بخاطر انحلال فیلم اکسیدی ایجاد شده است؛ به عبارت بهتر با افزایش دانسیته جریان سرعت انحلال (کاهش ولتاژ) بیشتر می‌گردد، لیکن با جرقه‌زنی زودتری برای نمونه‌های یاد شده روبه‌رو هستیم به طوری که لایه اکسیدی سریع‌تر شکسته می‌شود و فرآیند جرقه‌زنی تسریع می‌گردد.

منطقه دو نمودار مذکور از قانون الکترولیز فارادی پیروی می‌کند و برای نمونه‌های دارای پوشش، کاهش ۱۳، ۱۵ و ۱۷ درصدی ولتاژ وجود دارد. این امر نشان دهنده شکست فیلم اکسیدی در منطقه یک می‌باشد که با شروع جرقه‌زنی همراه است. کاهش ولتاژ برای نمونه‌های A، B و C به ترتیب طی مدت ۴۱، ۴۸ و ۲۰ ثانیه از ۲۲۱ V به ۱۹۱ V، ۲۴۹ V به ۲۱۱ V و ۲۸۵ V به ۲۳۷ V بوده است. فرآیند جرقه‌زنی در این منطقه رخ می‌دهد که اطلاعات آن در جدول ۳ آمده است:

جدول ۳- اطلاعات تکمیلی نمودار V-t

نمونه	ولتاژ جرقه‌زنی (V)	زمان جرقه‌زنی (s)	ولتاژ نهایی فرآیند (V)
A	۲۱۴	۲۲	۲۴۵
B	۲۲۷	۱۷	۲۶۲
C	۲۷۵	۱۲	۲۹۵

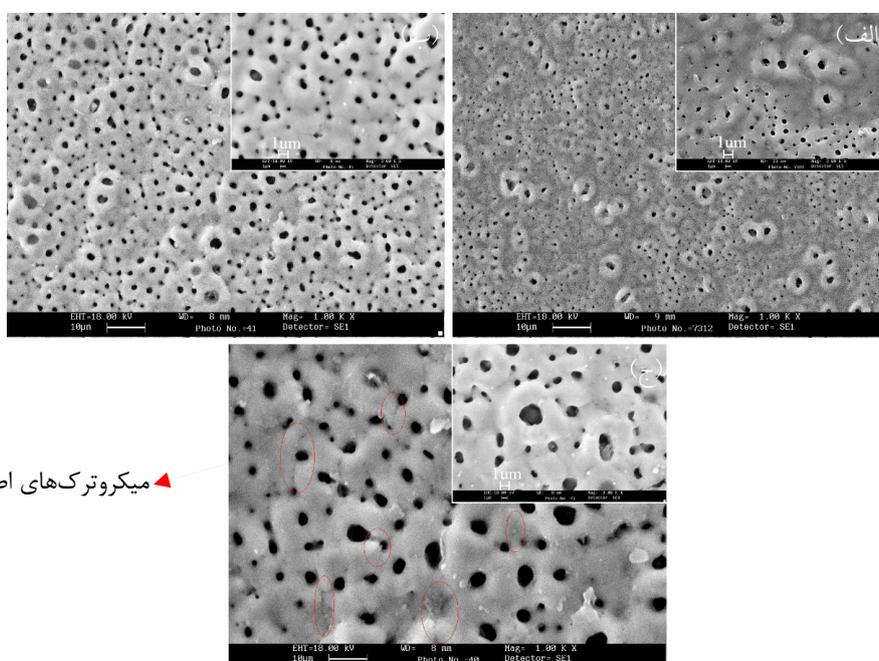


ناحیه‌های اول و دوم به یکدیگر نزدیک‌تر شده و ناحیه دوم در پاسخ ولتاژ-زمان کوچک‌تر می‌گردد. شیب بیشتر ناحیه اول نمودارهای ولتاژ-زمان در چگالی جریان‌های اعمالی بیشتر نیز می‌تواند به همین دلیل باشد [۱۷].

### ۳-۲- بررسی مورفولوژی و ساختار

با توجه به شکل ۲ ملاحظه می‌شود مورفولوژی سطحی پوشش با تغییر دانسیته جریان دستخوش تغییرات شده است به طوری که با افزایش دانسیته جریان به میزان  $17/5 \text{ mA/cm}^2$  شاهد افزایش قطر تخلخل‌های به وجود آمده بر روی سطح هستیم. این افزایش قطر حفرات یقیناً بخاطر افزایش ولتاژ اعمالی می‌باشد چرا که این افزایش منجر به ایجاد جرقه‌های با شدت و قدرت بالاتری می‌گردد که نتیجه آن بزرگ‌تر شدن قطر تخلخل‌ها می‌شود و افزایش زبری سطح را در پی دارد.

در منطقه سه نمودار  $V-t$  که از زمان‌های ۶۱، ۶۰ و ۳۱ ثانیه شروع می‌گردد ولتاژ با شیب خطی ملایمی افزایش می‌یابد که نمایانگر ثابت شدن پتانسیل و مقاومت سیستم است چرا که در این مرحله چگالی جریان الکترونی سهم غالب از چگالی جریان کل را در اختیار دارد (دلیل متفاوت بودن ولتاژهای نهایی نمونه‌های پوشش داده شده، کاهش مقاومت سیستم و بعضاً پوشش می‌باشد که نشأت گرفته از افزایش دانسیته جریان اعمالی است). جرقه‌ها در این مرحله با توجه به افزایش دانسیته جریان برای نمونه C به صورت قوس‌های کوچک بوده؛ این در حالی است که این روال برای نمونه A برعکس بوده و جرقه‌های کوچک با توزیع غیریکنواخت بر روی سطح همراه است. با افزایش چگالی جریان اعمالی وسعت ناحیه دوم کاهش می‌یابد. این کاهش می‌تواند به رشد سریع‌تر پوشش در چگالی جریان‌های بالاتر مربوط باشد. بنابراین، با افزایش سرعت رشد پوشش،



▲ میکروترک‌های اطراف حفرات

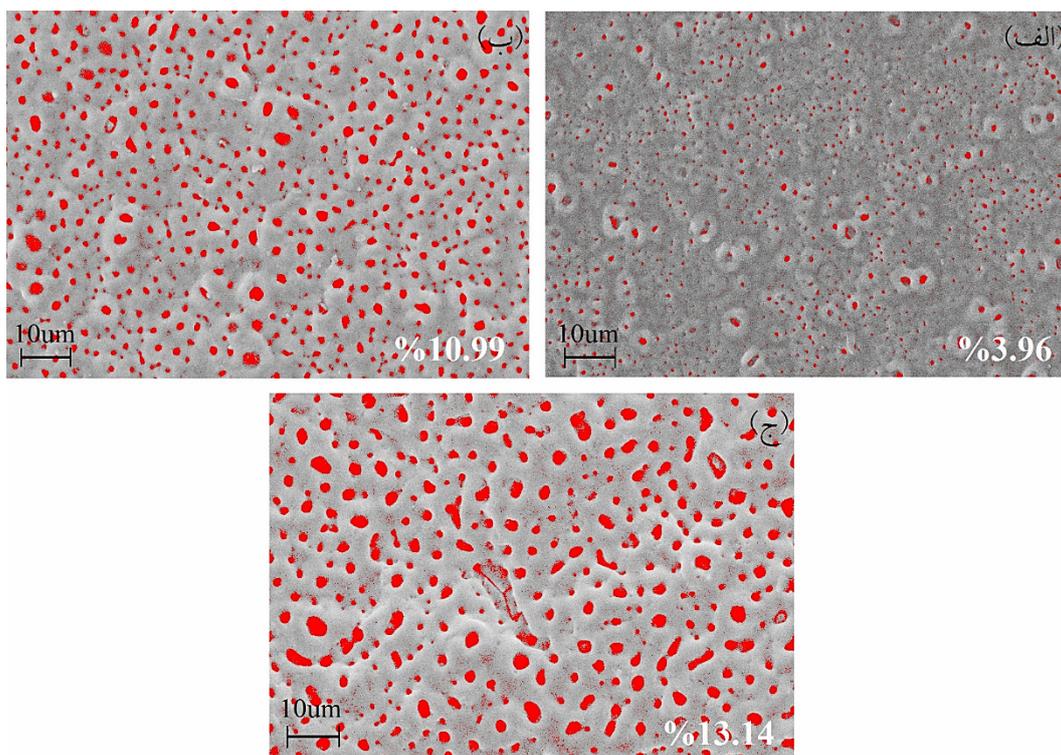
شکل ۲- تصاویر SEM در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۳۰۰۰ برابر برای نمونه‌های: (الف) A، (ب) B و (ج) C



شده است. همچنین تغییرات دانسیته جریان سبب ایجاد زبری بیشتر در سطح بر اثر تغییر قطر منافذ و توزیع آنها (به دلیل تغییر اندازه جرقه‌ها در فرآیند پوشش‌دهی) می‌شود. متوسط قطر تخلخل‌های اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های A، B و C به ترتیب ۰/۹۲۵، ۲/۱۴۱ و ۳/۸۷۰ میکرومتر می‌باشد.

همچنین مطابق شکل ۳ درصد تخلخل‌های سطحی برای نمونه‌های مذکور ۳/۹۶، ۱۰/۹۹ و ۱۳/۱۴ درصد با استفاده از نرم افزار ImageJ تخمین زده شد. نتایج نشان داد که نمونه A دارای کمترین درصد تخلخل و اندازه حفرات می‌باشد.

پوشش‌های بدست آمده همگی دارای ساختار پنیکی متخلخل با دهانه‌های آتشفشانی و توزیع ناهمگن بر روی سطح هستند. دلیل وجود دهانه‌های آتشفشانی در ساختار سطحی، انجماد سریع مذاب تیتانیومی می‌باشد که از کانال‌های تخلیه جرقه به سطح آمده است به عبارت دیگر دمای موضعی بالای جرقه‌ها، تیتانیوم را ذوب می‌کند؛ مذاب حاصل حین انتقال به سطح به دلیل تماس با اکسیژن موجود در الکترولیت پوشش‌دهی، اکسید شده و منجمد می‌گردد [۱۷]. طبق تصاویر SEM با افزایش دانسیته جریان، قطر تخلخل‌ها افزایش یافته اما از تعداد آنها کاسته



شکل ۳- تصاویر تخلخل سنجی محاسبه شده با نرم افزار ImageJ بر اساس ASTM E2109 برای نمونه‌های:

A (الف)، B (ب) و C (ج)

ناشی از ذوب و انجماد هرچه بیشتر در فرآیند جرقه‌زنی می‌باشد؛ به عبارت دیگر وجود انرژی الکتریکی برای

با افزایش دانسیته جریان، در سطح نمونه‌ها شاهد به وجود آمدن میکرو ترک‌هایی هستیم که دلیل آنها حرارت



متغیر بودن دانسیته جریان در فرآیند جرقه‌زنی در طی فرآیند پوشش‌دهی می‌باشد. درصد وزنی اکسیدهای بدست آمده از شدت پیک‌ها در الگوهای XRD با روابط ۶ و ۷ [۱۹ و ۲۰] محاسبه گردیده است:

$$X_R = \frac{1}{1 + 0.8 \left( \frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (6)$$

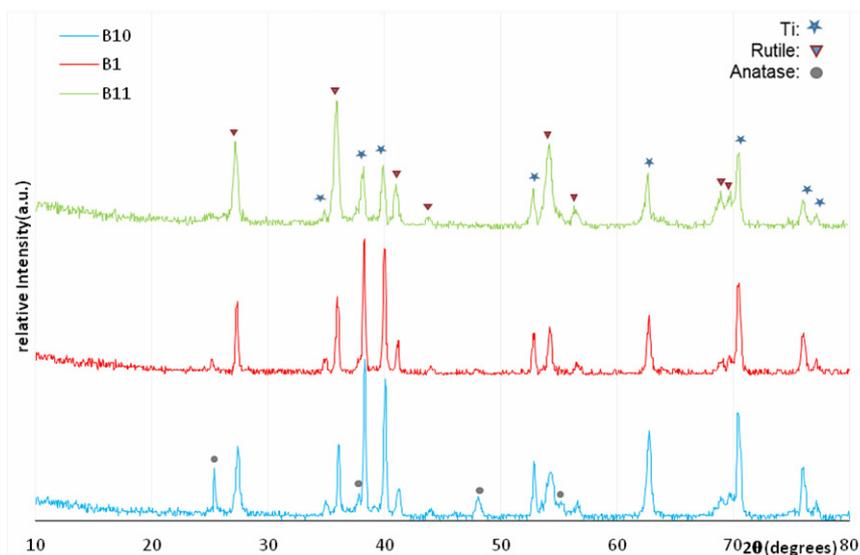
$$X_A = \frac{1}{1 + 1.26 \left( \frac{I_R}{I_A} \right)} \quad \text{یا} \quad X_A = 1 - X_R \quad (7)$$

در روابط فوق  $X_A$  و  $X_R$  به ترتیب درصد وزنی فازهای روتیل و آناتاز هستند همچنین  $I_A$  و  $I_R$  نیز به ترتیب شدت پیک‌های آناتاز (۱۰۱) و روتیل (۱۱۰) می‌باشند؛ میزان فازهای اکسیدی ایجاد شده در جدول ۴ ذکر گردیده است. با توجه به مقادیر و الگوهای XRD ملاحظه می‌شود که با افزایش دانسیته جریان از میزان فاز اکسیدی آناتاز کاسته و بر میزان فاز اکسیدی روتیل افزوده شده است.

دانسیته جریان‌های بالا در فرآیند جرقه‌زنی سبب ذوب موضعی بیشتر فلز می‌شود و با توجه به اینکه، سرد شدن ناگهانی در سطح و محل جرقه‌زنی رخ می‌دهد شاهد انقباض حوضچه‌های مذاب تولید شده توسط تخلیه الکتریکی هستیم که منجر به ایجاد میکرو ترک‌های سطحی گردیده است. با توجه به نمودار ولتاژ- زمان و رابطه مستقیم ولتاژ با دانسیته جریان (طبق قانون اهم) در فرآیند پوشش‌دهی، نشان می‌دهد که تغییرات ولتاژ و دانسیته جریان منجر به تغییراتی در مورفولوژی سطح، اندازه و قطر تخلخل‌ها می‌شود و مهر تاییدی بر دلیل ساختار متفاوت نمونه‌ها می‌باشد.

### ۳-۳- بررسی فازی

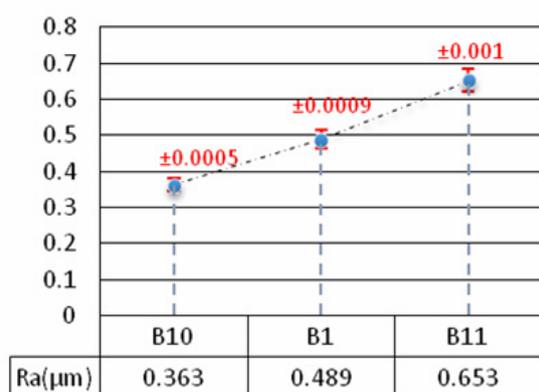
شکل ۴ الگوی XRD فیلم‌های تشکیل شده در دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. بر اساس این الگو ملاحظه می‌شود پوشش‌های بدست آمده دارای دو فاز اکسید تیتانیوم آناتاز و روتیل می‌باشد. این تغییرات حاکی از



شکل ۴- الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان‌های: (A)  $65 \text{ mA/cm}^2$  (B)  $82/5 \text{ mA/cm}^2$  و  $100 \text{ mA/cm}^2$  (C)



مورفولوژی را می‌توان به تغییرات و لتاژ در فرآیند اکسیداسیون پلاسمایی الکترولیتی نسبت داد؛ به عبارت بهتر افزایش جریان استفاده شده در فرآیند سبب افزایش انرژی برای میکرو تخلیه‌ها در سینترینگ می‌شود بنابراین افزایش دانسیته جریان منجر به افزایش ابعاد کانال‌های تخلیه و در نتیجه افزایش زبری در سطح پوشش می‌گردد [۲۱].



شکل ۵- نمودار زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده

با شروع فرآیند پوشش‌دهی در ابتدا با اعمال جریان فلز پایه در الکترولیت شروع به انحلال می‌نماید و با گذشت زمان و ایجاد شکست دی‌الکتریک و نیز تشکیل پلاسمای بر روی سطح نمونه، فرآیند اکسیداسیون آغاز شده و به صورت تبدیلی تیتانیوم به اکسید تیتانیوم تبدیل می‌شود. برآیند این دو وزن حاصل از قبل از عملیات و بعد از فرآیند پوشش‌دهی، وزن نهایی را مشخص می‌نماید. با توجه به تعاریف ذکر شده می‌توان برای پوشش‌های حاصل شده در این مرحله گفت که وزن پوشش تشکیل شده در مقایسه با زیر لایه انحلال یافته کمتر بوده، چرا که وزن نهایی نمونه‌ها کاهش پیدا کرده است. با توجه به شکل ۶ و محاسبات انجام شده با فرمول ۸ [۲۲]، کمترین کاهش مربوط به

#### جدول ۴- درصد فازهای اکسیدی تشکیل شده در دانسیته جریان‌های متفاوت

نمونه	TiO <sub>2</sub> - روتیل (%Wt)	TiO <sub>2</sub> - آاناتاز (%Wt)
A	۷۴/۵	۲۵/۵
B	۸۳/۹	۱۶/۱
C	۹۷/۵	۲/۵

میزان فاز آاناتاز در نمونه A، ۲۵/۴۴٪ و در نمونه C، ۲/۵٪ محاسبه شده است این در حالیست که درصد وزنی فاز روتیل برای دو نمونه مذکور از ۷۴/۵۶٪ به ۹۷/۵٪ افزایش داشته است. دلیل این امر تغییرات و لتاژ و شدت پلاسمای اطراف نمونه‌ها می‌باشد به طوری که بر روی شدت میکرو جرقه‌ها و گردان حرارتی فیلم اکسیدی، تأثیری مستقیم ایفا می‌نمایند. به عبارت دیگر و لتاژ تشکیل فیلم با افزایش دانسیته جریان بالاتر رفته که این امر منجر به شدت جرقه‌زنی بیشتر کانال‌های جرقه گردید به این ترتیب انرژی جرقه‌زنی بالاتر رفته که باعث افزایش دمای موضعی می‌شود؛ با توجه به این تحلیل از لحاظ ترمودینامیکی فاز آاناتاز به فاز روتیل پایدار تبدیل شده است [۲۱]. در نتیجه، با توجه به تحلیل فوق، این گمانه زده می‌شود که افزایش دانسیته جریان باعث تبدیل هر چه بیشتر فاز اکسیدی آاناتاز به روتیل می‌گردد و عمده فاز اکسیدی بدست آمده غالباً فاز روتیل خواهد بود.

#### ۳-۴- بررسی تغییرات وزن، زبری، ضخامت و سختی

با توجه به آزمون زبری سنجی از سطح در شکل ۵ و تصاویر میکروسکوپی به وضوح افزایش زبری سطح با افزایش دانسیته جریان قابل ملاحظه می‌باشد. این تغییر

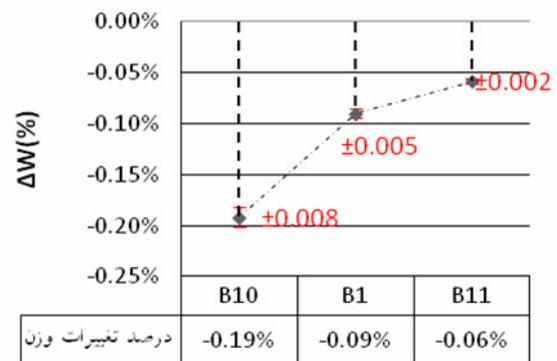


تصاویر ذیل ملاحظه می‌شود که نمونه‌های A، B و C دارای ضخامت‌های ۳/۱، ۶/۲ و ۷/۹ میکرومتر می‌باشند به طوری که می‌توان نرخ رشد پوشش را برای نمونه‌های یاد شده ۳۱۰، ۶۲۰ و ۷۹۰ نانو متر بر دقیقه در نظر گرفت. همان طور که در تصاویر ملاحظه می‌شود با افزایش دانسیته جریان در فرآیند پوشش‌دهی، ضخامت افزایش یافته است. افزایش  $35 \text{ mA/cm}^2$  در فرآیند پوشش‌دهی منجر به افزایش ۲/۵ برابری ضخامت پوشش شده است. می‌توان گفت پوشش‌دهی در دانسیته جریان کم باعث می‌شود که جرقه‌های کوچک با گرما و انرژی کمتری تولید شود در نتیجه پوشش به آهستگی رشد کرده است. انرژی کم اعمال شده توسط جرقه‌ها و نرخ سرد کنندگی بالای الکترولیت سبب انجماد سریع تیتانیوم مذاب می‌گردد؛ به دلیل انجماد سریع مذاب، حفراتی در ساختار پوشش به وجود می‌آید و این حالت به وضوح در مقطع نمونه A قابل مشاهده است. در مورد مقطع نمونه C که دارای دانسیته جریان بیشتری می‌باشد می‌توان گفت، جرقه‌های پر انرژی مذابی با دمای بالا ایجاد می‌کنند که به صورت یکنواخت بر سطح نمونه پخش می‌گردند. از این رو ساختار چگال و متراکم این پوشش می‌تواند به دلیل پر شدن خلل و فرج موجود در مقطع عرضی پوشش با مذاب اکسید تیتانیوم نسبت داده می‌شود. در یک تحلیل کلی، زمانی که از دانسیته جریان بالایی حین فرآیند پوشش‌دهی استفاده گردد، به دلیل اعمال انرژی بیشتر، جرقه‌های قوی‌تری رخ می‌دهد. بنابراین پوشش سریع‌تر رشد می‌کند. زمانی که ضخامت پوشش به حد مشخصی برسد، جرقه‌های قدرتمند به صورت موضعی در نواحی ضعیف پوشش رخ می‌دهند که بسیار زیان بارند. بنابراین لازم است که پوشش‌دهی در دانسیته جریان

نمونه C است که با اعمال دانسیته جریان  $100 \text{ mA/cm}^2$  پوشش داده شده است همچنین بیشترین کاهش وزن مربوط به نمونه A بوده که با دانسیته جریان  $65 \text{ mA/cm}^2$  پوشش‌دهی گردیده است. دلیل اختلاف در مقدار وزن پوشش‌ها و نمونه‌های پوشش داده شده می‌تواند بخاطر انحلال زیر لایه و فرآیند تخلیه با توجه به میزان دانسیته جریان اعمالی باشد؛ به عبارت دیگر با افزایش جریان از یک طرف در مراحل اولیه ایجاد  $\text{TiO}_2$  سرعت انحلال تیتانیوم افزایش می‌یابد اما با رسیدن به ولتاژ شکست، سرعت انحلال کاهش یافته و در عوض بر سرعت تبدیل تیتانیوم به اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابد که نتیجه این امر کاهش وزن کمتر نمونه در دانسیته جریان بالاتر است.

$$\% \Delta W = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100 \quad (8)$$

در این رابطه  $M_1$  وزن نمونه قبل پوشش‌دهی،  $M_2$  وزن نمونه پس از پوشش‌دهی و  $\Delta W$  درصد تغییرات وزن نمونه می‌باشد.



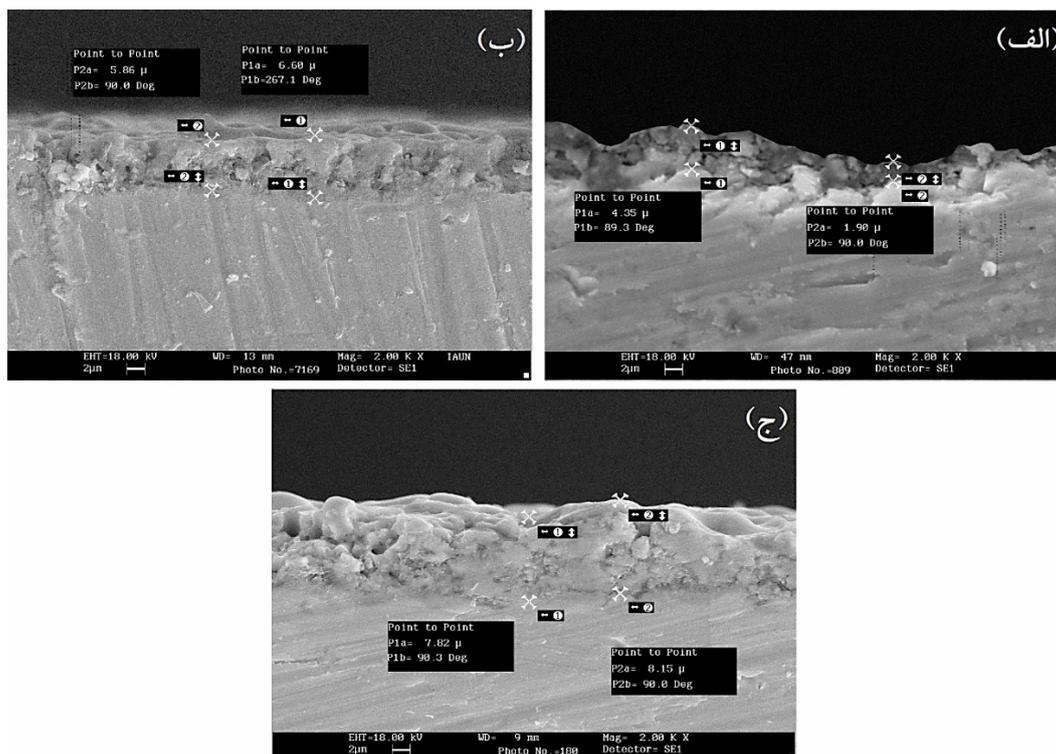
شکل ۶- نمودار درصد تغییرات وزن نمونه‌های پوشش داده شده

شکل ۷ تصاویر سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به

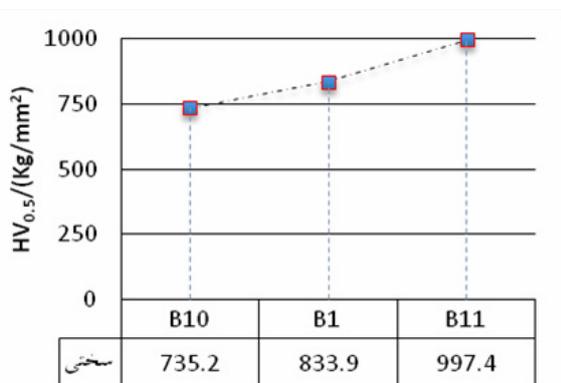


مختلف پوشش‌دهی استفاده می‌شود. به کار بردن مقیاسی مانند ظاهر پوشش برای تعیین دولایه‌ای بود پوشش، ایده‌آل نیست کما این که در پوشش بدست آمده نیز این ساختار قابل تشخیص نمی‌باشد.

اعمالی بالا برای مدت زمان کمتری انجام شود [۱۷]. ادعای وجود ساختار دولایه‌ای واضح در برخی منابع [۲۳]، به ندرت دیده می‌شود و غالباً از ضخامت نسبی لایه‌های متخلخل و کاربردی به عنوان پارامتری برای مشخص کردن شرایط



شکل ۷- سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده در بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر دانسیته جریان‌های: (الف) ۶۵، (ب) ۸۲/۵ و (ج) ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup>



شکل ۸- نمودار سختی نمونه‌های پوشش داده شده

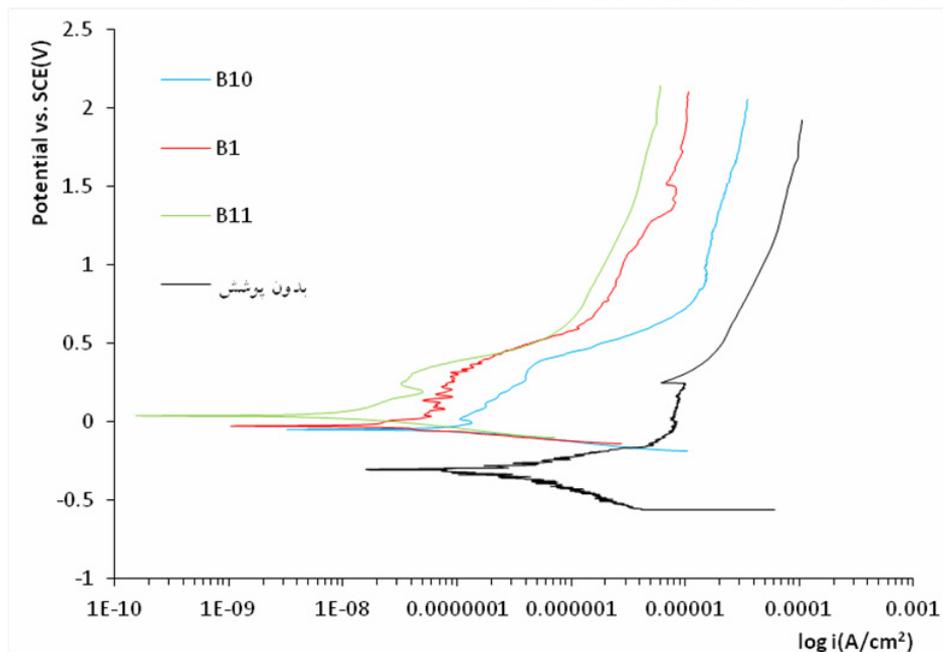
شکل ۸ نمودار سختی نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است با افزایش دانسیته جریان بر میزان سختی پوشش افزوده شده که دلیل اصلی آن افزایش ضخامت پوشش‌ها می‌باشد. به عبارت بهتر، اختلاف سختی ۲۶۰ ویکرز برای نمونه‌های پوشش داده شده با کمترین و بیشترین دانسیته جریان به دلیل افزایش ضخامت ۲/۵ برابری، متراکم‌تر بودن پوشش و وجود فاز عمده روتیل است.



### ۳-۵- بررسی رفتار خوردگی

رفتار خوردگی پوشش‌های حاصل از فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی توسط روش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک ارزیابی گردید. نتایج آزمون پلاریزاسیون

برای پوشش PEO در دانسیته جریان‌های اعمالی متفاوت پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در NaCl ۳/۵٪ در شکل ۹ نشان داده شده است. جدول ۵ نیز خروجی‌های حاصل از نمودار یاد شده را ذکر کرده است.



شکل ۹- نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان متفاوت: (A) ۶۵ mA/cm<sup>2</sup>، (B) ۸۲/۵ mA/cm<sup>2</sup> و (C) ۱۰۰ mA/cm<sup>2</sup>

جدول ۵- نتایج نمودار پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک نمونه‌های پوشش داده با دانسیته جریان متفاوت

نمونه	$\beta_c$ (mV/decade)	$\beta_a$ (mV/decade)	$E_{corr}$ (mV vs. SCE)	$I_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	$I_{passivation}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (K $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ ( $\mu$ m/year)	درصد تخلخل‌های باز	بازده پوشش
بدون پوشش	-۱۱۲	۱۰۷	-۳۰۹	۸۶	۶/۳	۱۳۶	۲۹/۸	-	-
A	-۶۶	۱۱۱	-۴۳	۴۸/۱	۳/۹	۵۶۳	۱۶/۶	۴۷/۰۷	۴۴
B	-۳۹	۱۱۴	-۲۲	۹/۸	۴/۷	۱۱۱۰	۳/۴	۲۵/۳	۸۸/۵
C	-۷۴	۱۹۵	۳۷	۸/۴	۱/۲	۱۸۷۲	۲/۹	۱۵/۱۹	۹۰/۱

استرن - گری [۲۴] مقاومت پلاریزاسیون ( $R_p$ ) بدست آمد:

$$R_p = \frac{\beta_c \times \beta_a}{2.303 \times (\beta_c + \beta_a) \times I_{corr}} \quad (9)$$

به کمک برون یابی تافل خطوط کاتد و آنود مقادیر شیب آنودی و کاتدی محاسبه شد و با قرار دادن آنها در رابطه



که در معرض محیط خورنده است کاهش می‌دهند و از این رو سبب کاهش دانسیته جریان خوردگی و در نتیجه بهبود رفتار خوردگی می‌گردد که دلیل این امر کاهش تحریک حامل‌های بار در فصل مشترک زیر لایه/الکترولیت می‌باشد. بیشترین مقاومت به خوردگی مربوط به نمونه C است، این نمونه چگال‌ترین ساختار و بیشترین ضخامت را در میان پوشش‌ها دارد؛ بنابراین مقاومت به خوردگی بالای این نمونه به این حقیقت اشاره دارد که غلظت عیوب پوشش تاثیر بسیار مهم‌تری نسبت به ضخامت آن بر رفتار خوردگی دارد. نتایج بیان می‌کنند که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها به ترتیب  $C > B > A$  افزایش پیدا می‌کند و میزان حفراتی که به سطح فلز راه دارند نیز به همین ترتیب کاهش می‌یابد. در تحلیل کلی، با افزایش دانسیته جریان اعمالی، یک روند کاهشی در سرعت خوردگی دیده می‌شود. این کاهش دانسیته جریان خوردگی و افزایش مقاومت به خوردگی ناشی از کاهش درصد تخلخل‌ها و حفرات باز در پوشش تشکیل شده در دانسیته جریان بالا و همچنین افزایش ضخامت پوشش اکسیدی ایجاد شده به علت انجام سریع‌تر واکنش‌های مربوط به تشکیل و رسوب اکسید تیتانیوم در سطح نمونه می‌باشد. به عبارت بهتر می‌توان گفت که با افزایش دانسیته جریان اعمالی از ۶۵ به  $100 \text{ mA/Cm}^2$  پتانسیل خوردگی نجیب‌تر گردیده است و نشان دهنده کاهش تمایل ترمودینامیکی نمونه‌ها در مقابل تهاجم یون کلر می‌باشد. همچنین اختلاف ۶ برابری در دانسیته جریان خوردگی، کاهش سرعت خوردگی از  $16/6$  به  $2/9 \mu\text{m/year}$  و افزایش بیش از ۳ برابری در مقاومت خوردگی، همگی مهر تاییدی بر ایده‌آل‌تر بودن پوشش C می‌باشد که این

به کمک رابطه ۱۰ نرخ خوردگی ( $V_{\text{corr}}$ ) نمونه‌ها محاسبه شد. در این رابطه  $M.W$  جرم مولکولی ماده خورده شده،  $n$  تعداد بار انتقال یافته در حین فرآیند،  $d$  دانسیته فلز خورده شده و  $I_{\text{corr}}$  دانسیته جریان خوردگی می‌باشد [۷]:

$$V_{\text{corr}} = \frac{0.0032 \times I_{\text{corr}} \times (M.W)}{n \times d} \quad (10)$$

طبق یافته‌های کروس و همکاران، میزان تخلخل‌های باز پوشش‌های سرامیکی به صورت الکتروشیمیایی و با استفاده از معادله ۱۱ [۲۵] قابل محاسبه است:

$$P = \left( \frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10 \left( \frac{\Delta E_{\text{corr}}}{\beta_a} \right) \quad (11)$$

در معادله فوق،  $P$  میزان کل تخلخل‌های باز،  $R_{ps}$  مقاومت پلاریزاسیون زیر لایه،  $R_p$  مقاومت پلاریزاسیون پوشش،  $\beta_a$  تفاوت پتانسیل‌های خوردگی پوشش و زیر لایه و  $E_{\text{corr}}$  شیب شاخه آندی در نمودار تافل زیر لایه می‌باشد. بازده چسبندگی و حفاظتی پوشش با استفاده از رابطه ۱۲ محاسبه گردید. در این رابطه  $I_{\text{corr}}$  دانسیته جریان خوردگی نمونه بدون پوشش و  $I_{\text{corr}(C)}$  دانسیته جریان خوردگی نمونه پوشش داده شده می‌باشد. نتایج حاصل راندمان نشان داد که نمونه C با  $90/1\%$  دارای بیشترین بازدهی حفاظتی می‌باشد.

$$\text{بازده} = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}(C)}}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (12)$$

شکل ۹ و جدول ۶ نشان می‌دهند که پوشش‌های اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی دانسیته جریان خوردگی را کاهش می‌دهند، در حالی که می‌توان از تغییر پتانسیل خوردگی چشم پوشی کرد. پوشش‌های PEO سطح فعالی را



اختلاف نشأت گرفته از میزان تخلخل‌های راه به در کم و ضخامت بیشتر و متراکم بودن پوشش می‌باشد که مانع از نفوذ یون‌های مخرب به درون پوشش و رسیدن آن‌ها به سطح فلز می‌گردد.

شکل ۱۰ و ۱۱ به ترتیب نمودار نایکوئیست و مدار معادل پیشنهادی را برای نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دهی شده تحت شرایط سیستماتیک دستگاهی متفاوت پس از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری در محلول NaCl ۳/۵٪ نشان می‌دهد. همچنین جدول ۷ اطلاعات استخراج شده از نمودار و مدار معادل را مشخص می‌نماید. مکانیزم عملکرد مقاومت به خوردگی پوشش  $TiO_2$  ایجاد شده با طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بررسی گردید که روش قدرتمندی در ارزیابی رفتار خوردگی پوشش‌ها می‌باشد.

نمودار نایکوئیست برای زیرلایه تیتانیومی شامل یک نیم حلقه لهیده خازنی در تمامی فرکانس‌های اعمالی است که نشان دهنده تشکیل یک لایه اکسیدی رویین روی سطح فلز می‌باشد. اما نمودار نایکوئیست نمونه‌های پوشش داده شده شامل سه نیم حلقه لهیده می‌باشند. یک نیم حلقه کوچک که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود مربوط به مقاومت به خوردگی لایه خارجی متخلخل است که به دلیل وجود همین تخلخل و مقاومت کم لایه خارجی، این نیم حلقه خیلی کوچک خواهد بود [۲۶]. اما وجود نیم حلقه بزرگ و ناحیه شبه خطی بترتیب مربوط به لایه داخلی فشرده ایجاد شده پایین لایه متخلخل و فصل مشترک پوشش با زیر لایه تیتانیومی است که در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود، نشان از مقاومت به خوردگی خوب این لایه نسبت به لایه خارجی و همچنین نسبت به لایه رویین

تشکیل شده روی سطح فلز دارد. لایه متخلخل دارای مقاومت کمتری نسبت به لایه فشرده داخلی می‌باشد که علت تشکیل آن هم به موجب حضور جرقه‌ها در طی فرآیند پوشش‌دهی می‌باشد.

در این مدار  $R_s$  به معنی مقاومت محلول بین الکتروود کار و الکتروود مرجع،  $R_p$ ،  $R_b$  و  $R_{ct}$  به ترتیب مقاومت خوردگی لایه اکسیدی متخلخل، مقاومت لایه متراکم داخلی و مقاومت پلاریزاسیون خوردگی واقع در فصل مشترک پوشش با فلز پایه است و  $C$  یک خازن غیر ایده‌آل یا عنصر فاز ثابت<sup>۱</sup> (CPE) نامیده می‌شود. در واقع به دلیل آنکه صفحات لایه دوگانه ایجاد شده بین سطح الکتروود و الکتروولیت دقیقاً موازی با هم نیست و همچنین صفحه الکتروود زبر و ناهمگون است از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل استفاده می‌شود. تفاوت این دو عنصر در فرمول امپدانس خودش را نشان می‌دهد:

امپدانس خازن برابر است با:  $Z=1/j\omega C$  و این مقدار برای CPE برابر است با:  $Z=1/(Y_0j\omega)^n$  که در این فرمول‌ها  $C$  به معنی ظرفیت خازن،  $\omega$  فاز،  $Y_0$  ادیتمانس (برعکس امپدانس و معادل پارامتر ظرفیت در خازن ایده‌آل) و  $Z$  عبارت موهومی  $\sqrt{-1}$  است. همان طور که دیده می‌شود اختلاف این دو تنها در یک توان  $n$  است که این مقدار عددی بین صفر و یک است. مقدار صفر آن مقاومت ایده‌آل و مقدار یک آن خازن ایده‌آل را تداعی می‌کند.

از طرفی، از آنجایی که مقدار CPE نشان دهنده سطح تماس پوشش با محلول خورنده است، افت مقدار  $C_p$  با تغییر دانسیته جریان اعمالی به منزله کاهش موثر سطح تماس و

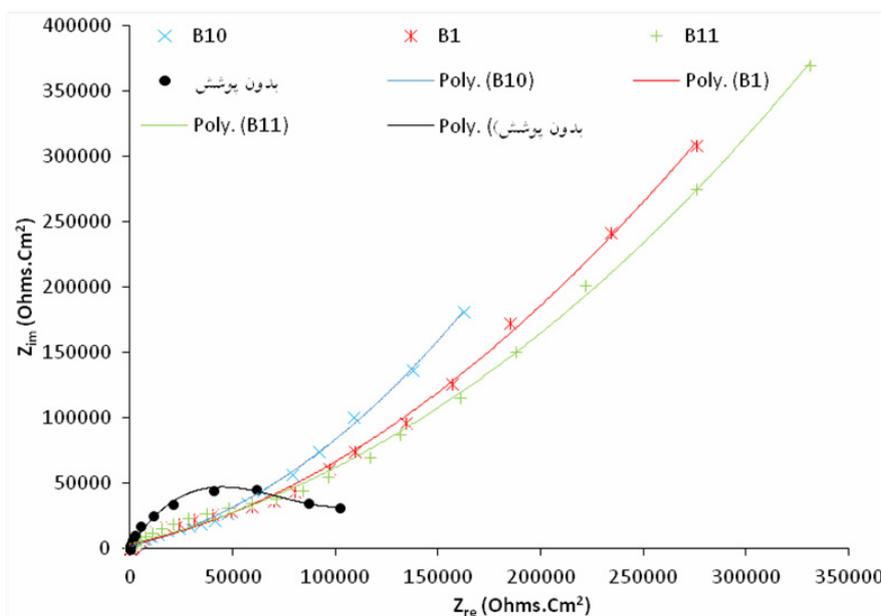
<sup>1</sup> constant phase element



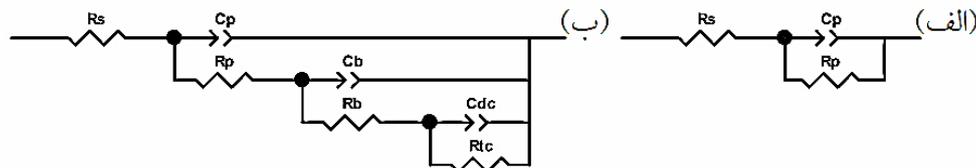
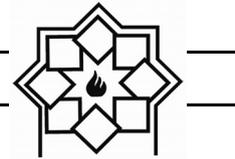
شدن کامل، با خارج شدن از مدار، مدار الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه، نرخ خوردگی فلز را کاهش می‌دهد. هر چه عدد  $C_{dc-P}$  بزرگتر باشد، به معنی پیوستگی و یکنواختی بیشتر در فصل مشترک پوشش با فلز است. در این صورت جریان خوردگی کمتر می‌باشد؛ زیرا جریان خوردگی متناسب با سطح تماس محلول با فلز است. هر چه عیوب و ناپیوستگی‌ها بیشتر باشد، سطح تماس مؤثر محلول و فلز بیشتر شده و در نتیجه جریان خوردگی افزایش می‌یابد.

با محاسبه امیدانس می‌توان دریافت که با افزایش قطر نیم دایره در نمودار نایکوئیست، مقدار مقاومت پلاریزاسیون خوردگی ( $R_{ct}$ ) در برابر خوردگی افزایش یافته است. طبق نمودارهای نایکوئیست و داده‌های خروجی از آن در جدول ۶ ملاحظه می‌شود که نمونه C دارای بیشترین مقاومت به خوردگی و نمونه A دارای کمترین مقاومت به خوردگی در بین نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشند.

یا عبارتی کاهش تخلخل‌های سطحی و بهبود عملکرد خوردگی پوشش حاصل می‌باشد. به عبارت بهتر پوشش‌های متراکم داخلی و متخلخل خارجی نسبت به زیرلایه بدون پوشش مقدار مقاومت بالاتری را نشان می‌دهند. به طوری که این امر بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش‌دار نسبت به زیرلایه بدون پوشش در برابر خوردگی می‌باشد [۲۷]. بعلاوه هر دوی پوشش متراکم داخلی و متخلخل خارجی ظرفیت خازنی به مراتب پایین‌تری دارند که این امر نیز بیانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش‌دار در برابر خوردگی می‌باشد. برای توجیه مقدار پایین ظرفیت خازنی در افزایش مقاومت به خوردگی می‌توان گفت که هرچه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتر شارژ شده و از مدار خارج می‌شود. با خارج شدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست. زیرا با شارژ شدن خازن، جریان از آن عبور نمی‌کند و مدار قطع می‌شود. لایه اکسیدی متراکم بر روی سطح تیتانیوم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خازن پس از شارژ



شکل ۱۰- نمودار طیف‌سنجی امیدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده شده با دانسیته جریان‌های اعمالی مختلف



شکل ۱۱- مدار معادل پیشنهادی نمونه‌های: (الف) بدون پوشش و (ب) پوشش داده شده

جدول ۶- نتایج نمودار طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های پوشش داده تحت شرایط سیستماتیک متفاوت

نمونه	لایه متخلخل خارجی				لایه متراکم داخلی			فصل مشترک پوشش با فلز پایه		
	$R_s$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_p-T$ ( $\mu A/cm^2$ )	$C_p-P$	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_b-T$ ( $\mu A/cm^2$ )	$C_b-P$	$R_b$ ( $\Omega.cm^2$ )	$C_{dc-T}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$C_{dc-P}$	$R_{tc}$ ( $\Omega.cm^2$ )
بدون پوشش	۶/۴۶	۰/۳۳	۰/۹۵	$1/0.8 \times 10^5$	-	-	-	-	-	-
A	۵/۷۳	۰/۱۶	۰/۸۴	۹۹۵	۳/۵	۰/۵۴	۵۹۰۸۷	۰/۱۷	۰/۶۲	$3/1.89 \times 10^6$
B	۸/۱۶	۰/۹۶	۰/۸۴	۱۵۷۶	۲/۱۸	۰/۵۳	۱۱۱۶۲۰	۰/۱۱	۰/۶۴	$1/2.4 \times 10^7$
C	۱۰/۱۷	۰/۷۹	۰/۸۴	۱۹۱۳	۱/۷	۰/۵۴	۱۲۲۱۳۰	۸/۸	۰/۶۹	$2/6.1 \times 10^7$

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با افزایش دانسیته جریان اعمالی در فرآیند پوشش‌دهی افزایش می‌یابد؛ همچنین سرعت خوردگی و دانسیته جریان خوردگی نیز ۱۰ برابر کاهش یافته است. در آنالیز امپدانس نیز شاهد افزایش قطر نیم دایره‌های نایکوئیست با افزایش دانسیته جریان پوشش‌دهی می‌باشیم.

## مراجع

- [۱] م. شکوه‌فر، چ. دهقانیان، م. منتظری، " اعمال پوشش به روش اکسیداسیون الکترولیتی پلاسمایی روی تیتانیوم در دو الکترولیت مختلف و بررسی رفتار خوردگی آن"، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گران ایران، ص ۲۶۰۲-۲۶۱۶، تهران، ۱۳۸۹.
- [2] D. Quintero, O. Galvis, J.A. Calder'on, J.G. Castaño, F. Echeverría, " Effect of

## ۴- نتیجه‌گیری

- دانسیته جریان اعمالی، ولتاژ نهایی نمونه‌ها در پایان فرآیند پوشش‌دهی افزایش یافته است؛ همچنین جرقه‌زنی نیز در زمان‌های کمتری آغاز می‌گردد.
- با افزایش دانسیته جریان قطر و درصد تخلخل‌های سطح افزایش می‌یابد به طوری که ساختار سطحی همه نمونه‌ها پنکیکی متخلخل با دهانه‌های آتشفشانی بدست آمده است.
- میزان فازهای اکسیدی تشکیل شده اعم از روتیل و آناز با افزایش دانسیته جریان دستخوش تغییراتی شده‌اند به طوری که از میزان فاز آناز کاسته و بر میزان فاز روتیل افزوده شده است.
- با افزایش دانسیته جریان اعمالی زبری سطح، ضخامت پوشش و سختی افزایش می‌یابد.
- مقاومت به خوردگی پوشش‌های اکسیدی در آزمون



- [6] N. K. Kuromoto, R. A. Simão, and G. A. Soares, "Titanium Oxide Films Produced on Commercially Pure Titanium by Anodic Oxidation with Different Voltages", *Materials Characterization*, vol. 58, pp. 114-121, 2007.
- [7] ح. نیازی، ف. گلستانی‌فرد، م. شاهمیری، "افزایش مقاومت به خوردگی موضعی تیتانیوم خالص تجاری در محیط اسید سولفوریک با استفاده از روش اکسیداسیون پلاسمای الکترولیتی"، *مجله مواد نوین*، شماره ۲، صفحه ۱۲۷-۱۳۷، زمستان ۱۳۹۴.
- [8] B. Shayegh Boroujeny, "Design and Investigation of  $TiO_2-SiO_2$  Thin Films on AISI 316L Stainless Steel for Tribological Properties and Corrosion Protection", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol.3, pp.13-24, 2015.
- [9] S. Naghibi, Sh. Vahed, O. Torabi, "Evaluation of Photocatalytic Activity of Fe Doped  $TiO_2$  Thin Film Prepared by Sol-Gel Hot Dip-Coating", *Journal of Advanced Materials and Processing*, Vol.2, pp.55-664, 2014.
- [10] M. H. Hong, D. H. Lee, K. M. Kim, Y. K. Lee, "Study on bioactivity and bonding strength between Ti alloy electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, No.258, pp.1223-1231, 2014.
- [3] H. Niazi, F. Golestani-Fard, W. Wang, M. Shahmiri, H. R. Zargar, A. Alfantazi, and R. Bayati, "Structure-Property Correlation in EEMAO Fabricated  $TiO_2-Al_2O_3$  Nanocomposite Coatings", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol.6, pp.5538-5547, 2014.
- [4] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, and A. Baradaran, "Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of its Corrosion Resistance", *Applied Surface Science*, vol.257, pp.2617-2624, 2011.
- [5] M. Shokouhfar, C. Dehghanian, M. Montazeri, and A. Baradaran, "Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of its Corrosion Resistance : Part II", *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 2416-2423, 2012.



پوشش‌های سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی (PEO) روی تیتانیوم خالص"، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره ۱۴، صفحه ۷-۱۹، تابستان ۱۳۹۶.

[15] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey; Review of Plasma electrolysis for surface engineering; Surface and Coatings Technology; Vol.122, , pp.73-93, 1999.

[۱۶] ب. قربانپان، م. اسماعیلی، س.م. موسوی خوئی، م. ایزدی، "مروری بر فرآیند اکسیداسیون به روش پالسمای الکترولیتی"، سیزدهمین همایش علمی دانشجویی مواد و متالورژی ایران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، مهر ۱۳۹۵.

[۱۷] ا. بهرامیان، "ایجاد پوشش نانو کامپوزیتی آلومینا/روتیل روی آلیاژ ۷۰۷۵ آلومینیوم به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی و بررسی رفتار خوردگی آن"، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد، ۱۳۹۳.

[۱۸] م. حسینی، ا. سیدسجادی، م. مومنی هامانه، "ساخت آندهایی با سطح موثر کاتالیستی بالا و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آنها در واکنش آزاد شدن گاز کلر"، نشریه بین المللی علوم مهندسی دانشگاه علم و صنعت ایران، جلد ۱۹، صفحه ۴۱-۴۴، ۱۳۸۷.

[19] K. Venkateswarlu, N. Rameshabu, D. Sreekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, S.

substrate and TiO<sub>2</sub> film by micro-arc oxidation ", Thin Solid Films, No.519, pp.7065-7070, 2011.

[11] M. Aliofkhazraei, R. S. Gharabagh, M. Teimouri, M. Ahmadzadeh, Gh. B. Darband, H. Hasannejad, Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 685, 2016, pp. 376-383.

[۱۲] ا. دانش پژوه، آ. زارع بیدکی، م. حاجی صفری، "بررسی تاثیر زمان فرآیند اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی بر رفتار خوردگی آلیاژ Ti-13Nb-13Zr در محلول رینگر هوازدایی شده"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۱، شماره ۲، صفحه ۱۴۵-۱۵۵، تابستان ۱۳۹۶.

[13] M. Shokouhfar, S.R. Allahkaram, Formation mechanism and surface characterization of ceramic composite coatings on pure titanium prepared by micro-arc oxidation in electrolytes containing nanoparticles, Surface and Coatings Technology, Vol. 291, pp. 396-405, 2016.

[۱۴] م. مولایی، آ. فتاح‌الحسینی، ا. گشتی، "بررسی اثر زمان انجام فرایند بر ریزساختار و رفتار خوردگی



تنگستات سدیم به الکترولیت بر خواص متالورژیکی و خوردگی پوشش ایجادشده توسط روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی بر آلیاژ آلومینیوم ۷۰۷۵"، هفدهمین سمینار ملی سطح، دانشگاه صنعتی اصفهان، بهمن ۱۳۹۵.

[25] J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques", Surface and Coatings Technology, Vol.130, pp. 224-232, 2000.

[۲۶] م. مولایی، آ. فتاح‌الحسینی، س.ا. گشتی، " بررسی ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش سرامیکی ایجاد شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی روی سطح آلیاژ آلومینیوم ۲۰۲۴، علوم و مهندسی سرامیک، دوره ۵، شماره ۱، ۱۳۹۵.

[۲۷] ا. خدابندلویی، آ. فتاح‌الحسینی، س.ا. گشتی، " بررسی اثر سیلیکات سدیم بر ریزساختار و رفتار خوردگی پوشش‌های سرامیکی تشکیل شده به روش اکسیداسیون الکترولیتی پالسمایی بر روی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۵۲، علوم و مهندسی سرامیک، دوره ۶، شماره ۲، ۱۳۹۶.

Subramanian," Fabrication and characterization of micro-arc oxidized fluoride containing titania films on Cp Ti", Ceramics International, Vol.39, pp.801-812, 2013.

[20] K. Venkateswarlu, N. Rameshbabu, D. Sreekanth, A.C. Bose, V. Muthupandi, N.K. Babu, S. Subramanian," Role of electrolyte additives on in-vitro electrochemical behavior of micro arc oxidized titania films on Cp Ti", Applied Surface Science, Vol.258, pp.6853-6863, 2012.

[21] Y. Yang and H. Wu," Effects of Current Density on Microstructure of Titania Coatings by Micro-arc Oxidation", J. Mater. Sci. Technol., Vol.28, pp.321-324, 2012.

[22] J. A. Curran," Thermal and Mechanical Properties of Plasma Electrolytic Oxide Coatings", University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, September 2005.

[۲۳] م. علی‌اف خضرای، ر. بخشی، م.ج. مرادی، ع. صبور روح‌آقدم، پوشش‌های اکسیدی نانو ساختار، فدک ایستاتیس، تهران، ۱۳۹۴.

[۲۴] م. اصغری، ک. رئیسی، ا. حکیمی زاد، "اثر افزودن



## واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

<sup>۱</sup> مترادف



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



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



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

## راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

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

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

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

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

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

## **Investigation on the Effect of Applied Current Density on the Morphology and Corrosion Properties of Titania Coating Produced by Plasma Electrolytic Oxidation**

Hasan Bakhtiari Zamani, Ehsan Saebnoori\*, Seyyed Ali Hasanzadeh-Tabrizi

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

\* saebnoori@pmt.iaun.ac.ir

**Abstract:** In this study, the microstructure and corrosion properties of titanium oxide ceramic coatings formed in a carbonate electrolyte under the influence of the key factor of the density of the coating process were investigated. Plasma electrolytic oxidation coating made at current densities of 65, 82.5 and 100 mA/cm<sup>2</sup>, 1500 Hz and 11% duty cycles over a 10 minute and on a commercial titanium surface as the substrate. The results showed that the surface morphology and corrosion properties of the coatings depend on changes in the current density. The increase in the applied current density leads to changes in morphology, from pancreatic to pancake with volcanic spans, and the average diameter of the cavities increases from about 1 micrometer to 4 micrometers, which also increases surface roughness. Changes in the current density also cause variations in the voltage and intensity of the plasma around the samples, which directly affects the intensity of the microcirculation and the thermal gradient of the oxide film and causes the anatase oxidation phase to become more rutile. The corrosion resistance of the coatings increased with increasing current density, so that the corrosion current density decreased 10 times as compared to the uncoated sample, which caused a 2.5 times increase in the thickness of the coating and was more compact. The inner layer of the coating, reducing open path to the surface of the metal and the presence of the main rutile phase were attributed.

**Keywords:** plasma electrolytic oxidation, alkaline carbonate electrolyte, current density, coating thickness, corrosion resistance.

## **Investigation and Comparison of Nano Silicon Carbide Synthesized via Low Temperature Magnesiothermal Method Using CNT Pre-Structures and Functionalized CNTs**

Danial Danaei<sup>1</sup>, Amirabbas Nourbakhsh<sup>1\*</sup>, Parvaneh Asgarian<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Shahreza, Iran

<sup>2</sup> Arvin Refractory Company, Isfahan Science and Technology Town, Isfahan, Iran

\* Anourbakhs@yahoo.com

**Abstract:** In the present research, silicon carbide synthesis via magnesiothermal method was investigated using MCM-48 as a silica source and different types of Carbon including CNT and MCM-48/CNTF nano composites through in-situ preparation. The experiments were accomplished with different molar ratios of MCM-48, carbon and magnesium at 650-700°C in argon atmosphere. Properties of MCM-48, carbon nanotubes and synthesized samples were clarified using BET, XRD, FTIR, FESEM, EDX and TEM techniques. After preparation and characterization of MCM-48 and carbon nano tubes, the effect of amounts and types of carbon on reaction progress were also investigated for silicon carbide synthesis. Comparison of XRD phase analysis for samples consisting of different carbon sources showed that types and morphologies of carbon and also localization mode of reactors are important factors of silicon carbide synthesis. According to obtained results it was clear that micro structure of synthesized silicon carbide was fibrous and was dependent to CNT precursor pattern. Also functionalized carbon nano tube caused better contact between MCM-48 and CNT in magnesia thermal process, therefore efficiency of magnesia thermal reaction was improved.

**Keywords:** Silicon Carbide, magnesiothermal, Carbon Nano Tube, Carbon Nano Tube Functionalized, MCM-48.

## **Magnetic and Heating Rate Properties of $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method**

Leila Rakhsha, Seyed Morteza Masoudpanah\*, Morteza Tamizifar

School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Narmak, Tehran, Iran

\* masoodpanah@iust.ac.ir

**Abstract:** In this work,  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  and  $0.5$ ) nanoparticles have been prepared by coprecipitation method. The effects of  $Co^{2+}$  substitution on the cation distribution between tetrahedral and octahedral sites in spinel structure, magnetic properties and AC magnetically induced heating characteristics were investigated. The structure and cation distribution characterized by X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed the substituted  $Co^{2+}$  cations mainly entered to octahedral sites. The particle size of the as-coprecipitated powders observed by scanning electron microscopy decreased with cobalt additions. Magnetic properties of  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$  nanoparticles studied by vibrating sample magnetometry showed the highest coercivity and saturation magnetization of 790 Oe and 32.8 emu/g for  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparticles, respectively. The  $Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparticles exhibited the AC heating temperature of 8°C and specific loss power of 1.4 W/g in comparison with 4°C and 0.35 W/g for the as-coprecipitated  $MnFe_2O_4$  powders.

**Keywords:**  $Mn_{1-x}Co_xFe_2O_4$ , Coprecipitation, Magnetic properties, Specific loss power.

## **Feasibility of the Isfahan Feldspars Upgrading for Applications in the Tile and Ceramic Industries**

**Mohammad Raouf Hosseini\***, Mohammadreza Azizinia, Ebrahim Azimi, Ali Ahmadi Ameleh  
Department of Mining Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111,  
Iran

\* r.hosseini@cc.iut.ac.ir

**Abstract:** Isfahan province has a significant number of individual industrial soil deposits where some of them are utilized, but the silica and iron oxide impurities have deteriorate the run of mine quality and reduced the final product value extensively. The goal of this research was to eliminate the mentioned impurities to adopt the product quality with the tile and ceramic industry specifications, and for an additional added-value. Three feldspar samples were collected from Varzaneh, Naein, and Kashan regions, and chemical and mineralogical characterizations were conducted on the head samples after proper comminution and sieving analysis. The -250  $\mu\text{m}$  head samples were treated by a 3 cm hydrocyclone to physically reduce the silica content, which, for all three samples and in the average, resulted in 4% silica reduction in the overflow product while alumina and unexpectedly iron oxide increased by 1.2 and 2%, respectively. Further reductions of iron oxide, 1% in average, were obtained once the overflow products were introduced to a high gradient magnetic separator. The dissolution of the amorphous silica along with iron oxides had made the magnetic products leaching, with sodium dithionite, practically ineffective. It is found that using oxalic acid as the leaching agent for the fresh run of mine feed would present the best results, as reduction of iron oxide below 1% was obtained for Kashan feldspar. Preliminary cost and benefit evaluations for a 150 t/y processing plant, determined a 50k Rl.s benefit per ton of processed product with almost 4 years of overall cost return period.

**Keywords:** Feldspar, Ceramic, Hydrocyclone, Magnetic separator, Leaching.

## **Production, Characterization, Microstructure Study and Comparison of Thermal Shock Behavior of two-layer and Functionally Graded Thermal Barrier Coatings**

Nasim Nayeb Pashae<sup>1</sup>, Seyyed Hossein Sayedayin<sup>1</sup>, MohammadReza Aboutalebi<sup>1</sup>,  
Hossein Sarpoulaki<sup>1</sup>, Seyyed MohammadMahdi Hadavi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Iran University of Science and Technology

<sup>2</sup> Metallic materials research center, Malek Ashtar University of Technology

\* nayebpashae@alumni.iust.ac.ir

**Abstract:** Thermal barrier coatings are used to insulate the components in the hot turbine parts to increase the working temperature and efficiency of these components. In this study, conventional and functionally graded thermal barrier coatings of NiCrAlY / YSZ were applied by plasma spraying on Hastelloy-x. The specimens were subjected to thermal shock with a defined cycle. The coatings were characterized using optical microscope, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive x-ray Spectrometry (EDS), map analysis and X-Ray Diffraction (XRD). Moreover, thermal shock resistance of the coatings was determined. The thermal shock stress was measured by a new method. In this research, nano-indentation stress measurement method was used to measure the residual stress in thermal barrier coatings. The results of scanning electron microscopy analysis showed that microstructure, porosity and chemical composition changed gradually through the functionally graded coating. Surveying the surface of the samples after applying thermal shock showed that the separation of layers in the two-layer thermal barrier coatings occurred more than the graded coatings. The results of stress measurement by nano-indentation method indicated that the designed method for measuring stress, in contrast to other conventional methods, can measure stresses along the coating depth with acceptable accuracy, without damaging the sample.

**Keywords:** Functionally Graded Thermal Barrier Coating, Thermal shock, Residual stress, Nano-indentation method.

## **Synthesis and Characterization of Triple Layer Nanostructure for Microwave Absorption in the Ku Frequency Range**

Farhood Heydari<sup>1\*</sup>, Mehrdad Manteghian<sup>2</sup>,  
Seyyed Salman Seyyed Afghahi<sup>3</sup>, Mohammad Javad Taghizadeh<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Nanomaterials Group, Department of Materials Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Engineering, Imam Hossein University, Tehran, Iran

<sup>4</sup> Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran

\* farhod.heidari@modares.ac.ir

**Abstract:** In this research (PANI/CNT) core/shell nanocomposite were synthesized via in situ chemical oxidative seeding polymerization, the results of SEM indicated the structure of synthesized nanocomposite. TEM, FTIR, UV-Vis, XRD analyses of samples showed that this nanocomposite is decorated with (Ni, Co) oxide nanoparticles. The VSM test of as prepared and annealed nanocomposite exhibited the saturated magnetization of 0.93, 1.96 emu/g, respectively; the coercivity values were also 26.5, 1200 Oe, respectively. The reflection loss characteristics of (Ni, Co) oxide- Pani- CNT core/shell nanocomposite were also investigated with a vector network analyzer, in the 12.4–18 GHz range (Ku band). The maximum absorption increases with enhancement of the dispersed nanoparticles percent in polyurethane matrix from 1 to 10%. The value of the maximum reflection loss in the absorption samples with 1% and 10% of nanoparticles is -3.84 dB at 15.80 GHz and -7.3 dB at 17.5 GHZ, respectively.

**Keywords:** seeding polymerization, Co-precipitation, Magnetic properties, Microwave absorption.

## **Effect of Mineral type, Calcination and Calcium Carbonate Addition on the Nickel Cation Adsorption of Clays**

Elahe Savadkahi, Rahim Naghizadeh\*, HamidReza Rezaie

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

\*.rnaghizadeh@iust.ac.ir

**Abstract:** Various adsorbent materials such as clays, calcium silicates and zeolite have been studied for their ability to remove nickel from industrial wastewater. The current research aims to investigate the thermal decomposition of three types of clay (Taiwan kaolin, Zonuz kaolin and Chah-Taleb Bentonite). Samples of pure clays, calcined clays and containing  $\text{CaCO}_3$  as additive were examined. The calcination was carried out at 700 and 800 °C for kaolins and bentonite, respectively. The XRD of the calcined samples containing 10 wt.% of CaO and sintered at 900 °C indicates the presence of an amorphous phase together with anorthite and wollastonite phases. To examine the absorption of nickel, one gram of each sample of adsorbent materials was put in a solution of 50 mg /l for 24 h. Then, the remaining nickel was determined by Inductively Coupled Plasma (ICP). The results showed that the samples of pure Iranian kaolin, and Taiwan kaolin with 10 wt.%  $\text{CaCO}_3$  were the best adsorbent materials. However, adding more than 10 wt.% CaO to Iranian kaolins had a negative effect on absorption. The samples of pure bentonite and containing 10 wt.% CaO showed better absorption of nickel than that of calcined bentonite.

**Keywords:** Clay, nickel adsorption, calcination, anorthite, Zonuz kaolin and  $\text{CaCO}_3$ .

**Advisory Board:**

***Dr. A. Aghaiee***

Research Materials and Energy

***Dr. S. Baghshahi***

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

***Dr. S. Javadpoor***

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

***Dr. M. Rezvani***

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

***Dr. A. Simchi***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

***Dr. T. Ebadzadeh***

Research Materials and Energy

***Prof. A. Ataiee***

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. P. Alizadeh***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

***Dr. E. Ghasemi***

Institute for Color Science and Technology

***Eng. H. Ghassai***

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

***Dr. R. Naghizadeh***

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

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

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

***Dr. A. Youssefi***

Pare Tavous Research Institute

# Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 6, No. 3, 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

---

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

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

**Tel.: +9821-77899399**

**Fax.: +9821-77899399**

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

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

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