

دورهی ششم شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ **ISSN: 2322-2352**

این نشریه در تاریخ ۱۳۹۰/۱۱/۱۰ طبق بخشنامهی شمارهی ۳/۲۳۳۲۰۰ کمیسیون نشریات علمی کشور موفق به دریافت درجهی علمی – پژوهشی گردیده است.

> **صاحب امتیاز:** انجمن سرامیک ایران

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

سردبیر: دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهرهور، پژوهشگاه مواد و انرژی دکتر علی بیتاللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر فرهاد گلستانیفرد، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر فرهاد گلستانیفرد، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

نشانی: تهران، نارمک، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکدهی مهندسی مواد و متالورژی، دفتر انجمن سرامیک ایران صندوق پستی: تهران، ۱۱۱– ۱۶۸۴۵ تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹ دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹ پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir طراحی، گرافیک، صفحهآرایی: تمامطرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

- 🖌 دکتر علیرضا آقایی– پژوهشگاه مواد و انرژی
- < دکتر سعید باغشاهی- دانشگاه بینالمللی امام خمینی (ره)
 - < دکتر سیروس جوادپور دانشگاه شیراز
 - 🖌 دکتر محمد رضوانی– دانشگاه تبریز
 - < دکتر عبدالرضا سیم چی- دانشگاه صنعتی شریف
 - 🖌 دکتر تورج عبادزاده– پژوهشگاه مواد و انرژی
 - < دكتر ابوالقاسم عطايى- دانشگاه تهران

- 🖍 دکتر پروین علیزاده- دانشگاه تربیت مدرس
- 🖌 دکتر ابراهیم قاسمی– موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
 - < مهندس حسین قصاعی- دانشگاه علم و صنعت ایران
 - < دکتر رحیم نقیزاده- دانشگاه علم و صنعت ایران
 - 🖌 دکتر محمد علی هادیان– دانشگاه تهران
- دکتر عباس یوسفی- موسسه تحقیقاتی پر طاووس مشهد

داوران این شماره:

- < دکتر سید مرتضی مسعودپناه دانشگاه علم و صنعت ایران
 - 🖌 دکتر محمد ولاشجردی- دانشگاه اراک
- دکتر امیر مسعود اعرابی موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش
- دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان دانشگاه صنعتی شریف (استاد مدعو)
 - 🖌 دکتر هاجر قنبری- دانشگاه علم و صنعت ایران
 - دکتر رحیم نقیزاده- دانشگاه علم و صنعت ایران
 - 🖌 دکتر امیر غفاری– دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر سعید باغشاهی دانشگاه بینالمللی قزوین
 دکتر مهری مشهدی دانشگاه صنعتی مالک اشتر
 دکتر سید مهدی رفیع ایی دانشگاه فنی و مهندسی
 گلپایگان
 دکتر ضیاء والفی دانشگاه صنعتی مالک اشتر
 دکتر مهدی شاهدی اصل دانشگاه محقق اردبیلی
 - ۲۰۷۲ دکتر سمیه اعلم الهدی- دانشگاه علم و صنعت ایران
 - < دکتر بهزاد کوزه گر کالجی– دانشگاه ملایر

فهرست مقالات

تاثیر میزان عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین بر پوشـشدهـی پـودر کاربیـد بـور بـه روش آبکاری الکترولس نیکل– بور

مينا سعيدي حيدري، جلالالدين قضاوتي

بررسی اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانو رنگدانه سرامیکی زرد بـر پایـه ۲۳ TiO₂

حامد دماوند، محسن خواجه امینیان، فاطمه شهسواری، احمد مولایی

بررسی نانو کامپوزیت G/RGO-ZnO-TiO₂ با شکل ظاهری متفاوت ZnO و تاثیر آن بـر ۲۵ عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ

سارا عباسپور، امیر عباس نوربخش، رضا ابراهیمی کهریزسنگی، حمید غیور

تاثیر افزودن نانو گرافیت بر سختی و چقرمگی شکست کامپوزیتهای ZrB₂-SiC ساخته شده ۴۱ به روش تفجوشی پلاسمای جرقهای

مهدی شاهدی اصل، مهران جابری زمهریر، زهره احمدی، سروش پرویزی

مطالعه سنتز سرمتهای پر استحکام TiW)C/CN-Ni) و تاثیر کاربیدهای ثانویه بر ریزساختار و ۵۳ خواص مکانیکی

سید مهدی رفیعائی

سنتز نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال محمد فضلی، حسین سرپولکی

سنتز و مشخصهیابی ذرات مغناطیسی فریت کلسیم پوشش داده شده با پلی اتیلن گلایکول برای ۷۵ گرمادرمانی

عباس خردمند، امید وحیدی، سید مرتضی مسعودپناه



تاثیر میزان عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین بر پوششدهی پودر کاربید بور به روش آبکاری الکترولس نیکل- بور

مينا سعيدي حيدري*، جلال الدين قضاوتي

آموزشکده فنی و حرفهای سما، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اسلامشهر، اسلامشهر، ایران

* minasaeedi85@gmail.com

اطلاعات مقاله:	چکيده:
دریافت: ۱۵ مرداد ۱۳۹۶	کاربید بور به دلیل خواصی مانند سختی بالا، مدول یانگ بالا و وزن مخصوص پایین بسیار مـورد توجـه قـرار
پذیرش: ۱۳ اسفند ۱۳۹۶	گرفته است، با این حال کاربرد آن به علت سینترپذیری نامناسب، تافنس شکست پایین و قابلیت ترشوندگی کم
	آن توسط مذاب بسیاری از فلزات محدود است. در این تحقیق سطح ذرات B ₄ C به روش الکتـرولس پوشـش
·>*/- 1.15	داده شده و تأثیر عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین (C2H8N2) در دو دمای ۲۵ و ۸۵ درجه سـانتیگـراد و
عييا وارد.	pH برابر با ۱۳ مورد بررسی قرار گرفته است. برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی پودرهای B₄C پوشش داده
B ₄ C، عامــل کمـــپلکس کننــده،	شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیزگر EDS و به منظور تعیین ترکیب و فازهای موجود از
الكترولس نيكل– بور	دستگاه پراش اشعه ایکس استفاده شده است. نتایج نشان دهنده این است که در فرایند پوشش دهی الکترولس،
	میزان عامل کمپلکس کننده C2H8N2 در ترکیب حمام آبکاری تأثیر بسیاری بر میزان پوشش و یکنواختی آن
	بر روی سطح ذرات B4C دارد. با افزایش عامل کمپلکس کننده C2H8N2 در حمام آبکاری الکترولس در هــر
	یک از دماهای ثابت ۲۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد، از میزان پوشش نیکل کاسته شده است. همچنـین آنالیزهـای
	فازی ذرات B ₄ C پوشش داده شده در حمام آبکاری الکترولس نیکل – بور با مقادیر مختلف عامـل کمــپلکس
	کننده C2H8N2 نسبت به نمک نیکل در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد نشان داد که در هر چهـار ترکیـب عامـل
	کمپلکس کننده، فازهای B ₄ C و Ni حضور دارند. با این حال در نسبتهای مولی ۱:۱ و ۱:۳ عامـل کمــپلکس
	کننده C2H8N2 نسبت به نمک نیکل، فاز Ni(OH)2 نیز قابل مشاهده است.

۱– مقدمه

کاربید بور (B₄C) مادهای مناسب برای بسیاری از کاربردهای دمــا بــالا اســت و خواصــی نظیــر ســختی بــالا (۲۹/۱ GPa)، دانسیته کم (۲/۵۲ g.cm⁻³)، نقطـه ذوب بـالا

(۴۴۸ GPa درجه سانتی گراد)، مدول الاستیک بالا (۴۴۸ GPa) و پایـداری شـیمیایی را دارد [۱ و ۲]. بـا ایـن حـال سـاخت سرامیکهای کاربید بور با دانـسیته بـالا و بـه وسیله سـینتر حالت جامد بسیار مشکل است که به علت پیوندهای کوالانت قوی، پلاستیسیته کم، نفوذ در خـود پـایین، مقاومـت بـالا در تاثیر میزان عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین بر پوششدهی پودر کاربید بور ...



برابر لغزش مرز دانه و انرژی سطحی پایین کاربید بور خالص میباشد. کاربید بور خالص بدون کاربرد فشار و دماهای بالا، به سختی به دانسیته تئوری بالاتر از ۸۰ درصد خواهد رسید [۳ و ۴]. علاوه براین، B2O3 موجود بر سطح ذرات کاربید (طبق رابطه۱)، سینتر پذیری آن را کاهش میدهد [۵ و ۶].

$$B_4C + 4O_2 = 2B_2O_3 + CO_2$$
 (1)

علاوه بر سینترپذیری ضعیف، به علت چقرمگی شکست پائین (کمتر از ۲/۲ MPa.m^{1/2}) نیز کاربرد کاربید بور محدود شده است [۷]. رسیدن به دانسیته ۱۰۰ درصد معمولا با روشهای پر هزینه پرس گرم در دماهای بالاتر از ۲۳۰۰ درجه سانتی گراد امکان پذیر است ولی در یک قطعه ۲۳۰۰ درجه سانتی گراد امکان پذیر است ولی در یک قطعه کاملا متراکم کاربید بور، حساسیت به شکست ترد همچنان باقی مانده و یک محدودیت اصلی به شمار میرود [۸ و ۹]. به همین علت مواد افزودنی بسیاری به عنوان کمک سینتر به کاربید بور افزوده شدهاند که سبب تقویت سینتر فاز مایع شده و با افزایش نفوذ حجمی و نفوذ مرز دانهای، تخلخل ها را کاهش و سینتر پذیری و سایر خواص را بهبود دادهاند.

را تامس و سینتر پدیری و سیر عواص را بهبود داداند. سینتر فاز مایع روشی توسعه یافته برای سینتر کاربیدهای سخت و از جمله کاربید بور متراکم با خواص مکانیکی مناسب و قابل قیاس با سرامیکهای غیر اکسیدی دارای پیوند کوالانت نظیر کاربید بور، کاربید سیلیسیم و نیترید سیلیسیم است، به این علت که از یک طرف مشکلات سینتر را کاهش داده و از طرف دیگر خواص ماده نظیر چقرمگی شکست، استحکام خمشی و مقاومت به خوردگی را به طور موثری بهبود داده است [۱۰]. سینتر فاز مایع کاربید بور از طریق واکنش هم زمان کاربید بور با مادهای با نقطه ذوب پایین و به وسیله تشکیل مادهای با نقطه ذوب پایین صورت

می گیرد. رطوبت پذیری، واکنش لولههای موئین، انحلال و رسوب مجدد، پارامترهای مهمی هستند که بر سینترپذیری و خواص مکانیکی محصول نهایی اثر گذار میباشند [۱]. پوششدهی پودر با استفاده از آبکاری الکترولس به عنوان روشی موثر در بهبود همگنی و سینترپذیری کامپوزیتهای سرامیکی حاوی مقدار کمی فاز فلزی معرفی شده است. به نظر میرسد که این روش به طور خاص برای تولید کامپوزیتهای سرامیک – فلز با ریزساختار کنترل شده پیشنهاد شده است [۱۱]. روش آبکاری الکترولس بر پایه احیای خود کاتالیستی کنترل شده نمک فلز روی سطح عمل میکند. این روش به طور وسیعی برای تهیه یک پوشش مقاوم در برابر خوردگی و رطوبت عمل کرده و ترشوندگی سرامیکها را با مذاب فلز بهبود می بخشد [۱۲].

در مـورد آبکـاری الکتـرولس پودرهـای B₄C بـا فلـزات پژوهشهایی صورت گرفته است. در صورتی کـه یـک لایـه نازک دما پایین روی سطح ذرات B₄C اعمال شود، سینتر این ذرات به مقدار قابل توجهی افزایش می یابد. هنگامی که ایـن لایه نازک در یک مقدار بـسیار کـم کنتـرل شـده و بـهطور همگن روی سطح ذرات B₄C توزیع شود، تأثیر مطلـوبی بـر فرایند سینتر خواهد داشت [۳]. نیکل یکی از فلزاتـی است فرایند سینتر خواهد داشت [۳]. نیکل یکی از فلزاتـی است نرمی خوب، خاصیت روانی و مقاومت پوششی و خـوردگی آن است. در صورتی که نیکل بهصورت همگن روی سطح ذرات کاربید بور پوشـش داده شـود، سینترپذیری آن را بـه مقـدار زیادی افزایش میدهد. در مورد فلز نیکل بر پایه عوامل احیـا کننده مختلف (هیپو فسفیت، بوروهیدرید یا دی آلکیـل آمـین بوران و هیدرازین)، لایه پوششی شامل Ni-B، Ni-P و یا Ni-S



خالص است [۱۴]. ارول و همکارانش [۱۵] یوشش Ni را بهوسيله فرايند الكترولس روى سطوح كاربيد بور مورد بررسي قرار دادهاند. نتایج نشان دهنده این است که با استفاده از فراينـد أبكـاري الكتـرولس، لايـه يكنـواختى از نيكـل روى یودرهای B₄C رسوب کرده که امکان تماس سطوح را ایجاد نموده است. کیلیکارسلان و همکارانش [۱۶] و حاجی زمانی و همکارانش [۱۷]کیفیت پوشش Ni-P را روی سطوح کاربید بور بررسی کردهاند و لایهای همگن و پیوسته از نیکل- فسفر را بر سطوح کاربید بور نشاندهاند. لو^۳ و همکارانش [۱۳ و ۱۸] گزارش کردهاند که پوشش الکترولس نانو لایه Ni-B روی ذرات B₄C ممکن است نفوذ بور و کربن را در طول فرایند سینتر تسهیل کند. آن ها ضخامتهای مختلفی از نانو لایه Ni-B را بر ذرات کاربید بور پوشش دادهاند. در ضخامتهای بیشتر از ۵ نانومتر، لایه پوشش داده شده پیوسته بوده و سطح ذرات کاربید بور را کاملاً یوشانده است. دییا^۴ و همکارانش [۱۹] نیز پوشش Ni-B را با موفقیت روی B₄C نشاندهاند. آنها تأثیر pH را بر کیفیت پوشش Ni-B روی کاربید بور بررسی کردهاند و به ایـن نتیجـه رسـیدهانـد کـه در pH = ۸ یوشش یکنواختی حاصل شدہ است کے تمام سطح ذرات کاربید بور را پوشانده است. با توجه به بررسیهای صورت گرفته مشخص شد که در بین عوامل مؤثر بر پوشش دهی پودر B₄C، میزان عامل کمپلکس کنندہ نیےز دارای اھمیت بسیاری است که تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. به همین علت در این تحقیق تلاش شده است تا تاثیر میزان عامل کمیلکس کنندہ C₂H₈N₂ بر یوشش دھی یودر کاربید

¹ Erol

- ² Kilicarslan
- ³ Lu ⁴ Deepa

بور بهوسیله فرایند آبکاری الکترولس نیکل – بـور مـورد بررسی قرار گیرد.

۲- فعالیتهای تجربی

در این تحقیق از پودر کاربید بور با متوسط اندازه ذرات ۳۰۷ نانومتر ساخت شرکت چنگدا رانگ فنگ^a از کشور چین استفاده شد. در شکل ۱ الگوی پراش اشعه X پودر کاربید بور نشان داده شده است که علاوه بر فاز B_4C ، فازهای SEM و کربن نیز قابل مشاهده میباشند. تصویر SEM پودر کاربید بور نیز در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۱ – الگوی پراش اشعه X پودر کاربید بور.



شکل ۲– تصویر SEM پودر کاربید بور.

⁵ Chengdu Rong Feng Co.

۱۳۹

٣

تاثیر میزان عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین بر پوششدهی پودر کاربید بور ...

آبکاری پودر کاربید بور در حمام الکترولس نیکل– بور شامل ۴ مرحله است که در ادامه شرح داده شده است.

الف) شستشوی ذرات کاربید بور بهوسیله استون و آب مقطر

برای هر بار پوشش دهی، پودر کاربید بور با استفاده از استون شست شو داده شده و به مدت ۱۵ دقیق در دستگاه اولتراسونیک قرار گرفت تا آلودگی های احتمالی ذرات در استون حل شود. سپس استون حاوی ذرات اولتراسونیک شده در لوله های آزمایش ریخته شده و درون دستگاه گریز از مرکز قرار داده شدند تا ذرات از استون جدا گردند. مدت زمان ماندن لوله های آزمایش در دستگاه گریز از مرکز زمان ماندن لوله های آزمایش در دستگاه گریز از مرکز دستگاه گریز از مرکز قرار داده شدند. بعد از این مدت، ذرات از لوله آزمایش تخلیه گردیدند.

ب) مرحله حساسسازی

در این مرحله، محلول حساسسازی شده شامل ا/g/۱۳ (HCl) کلریـد قلـع (SnCl₂) و ا/۳ ۴۰ اسـید کلریـدریک (HCl) آماده شد. این محلول کاملاً بیرنـگ و شفاف است. ذرات کاربید بور در این محلول ریخته شد و به مدت ۱۵ دقیقـه در دستگاه اولتراسونیک قرار داده شد و بعد از آن، مانند مرحلـه قبـل محلـول درون لولـههای آزمایش ریختـه شـده و در دستگاه گریز از مرکز قرار داده شد تا ذرات از محلـول جـدا شده و تهنـشین شوند. شستـشوی ذرات با آب مقطـر نیـز یکبار انجام شد. مرحله جداسازی ذرات در دستگاه گریـز از مرکز ۱۵ دقیقه بود.

ج) مرحله فعالسازی برای فعالسازی، ابتدا محلولی شامل ۰/۷۴ g/l کلرید

پالادیوم (PdCl₂) و PdCl¹ اسید کلریدریک آماده شد که مانند محلول حساسسازی کاملاً بیرنگ است. سپس مانند مرحله حساسسازی، ذرات به این محلول افزوده شدند و درون دستگاه اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند. پس از آن نیز مرحله گریز از مرکز و شستشو با آب مقطر و جداسازی مانند مرحله حساسسازی تکرار شد.

د) مرحله أبكارى

آبکاری الکترولس پودرهای B₄C در چهار نسبت مولی عامل کمپلکس کننده C₂H₈N₂ نسبت به نمک نیکل با مقادیر ۱:۱، ۲:۱، ۶:۱ و ۱:۹ (به ترتیب ا/ g/۴۳ g/۱، ۸۵ و ۸۵ درجه سانتی گراد و ۲۰/۵۳ و (۳۰/۸۳ مورد بررسی قرار گرفت. درجه سانتی گراد و ۲H برابر با ۱۳ مورد بررسی قرار گرفت. میزان نمک سولفات نیکل، سدیم بوروهیدرید و NaOH بر اساس مقالات انتخاب شده و به ترتیب برابر با ا/g ۱۵، ا/g .

خشک کردن پودرها پس از آبکاری در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۳ ساعت صورت گرفت. برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی پودرهای B₄C پوشش داده شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (EDS) Tescan با ولتاژ اعمالی ۲۰ KV – ۱۵ و مجهز به آنالیزگر EDS استفاده شد و به منظور تعیین ترکیب و فازهای موجود در پودرهای B₄C پوشش داده شده دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) ساخت شرکت فیلیپس^۲ مورد استفاده قرار گرفت. الگوهای پراش با استفاده از پرتوی CuKα، فیلتر نیکل و ولتاژ KV

¹ Philips





۳- نتایج و بحث

در این بخش تاثیر عامل کمپلکس کننده $C_2H_8N_2$ بر پوششدهی پودر B₄C به روش الکترولس نیکل- بور مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. عامل کمپلکس کننده برای جلوگیری از تجزیه سریع و خود به خودی محلول الکترولس نيكل- بور، كنترل واكنش جهت انجام واكنش روى سطح فعال و در نتیجه کنترل میزان نیکل آزاد به حمام آبکاری الكترولس اضافه مى شود [٢٣]. براى بررسى اثر ميزان عامل کمپلکس کننده C₂H₈N₂ بر پوشش دهی نمونههای کاربید بور در حمام آبکاری الکترولس، تغییرات وزنی یودر B₄C پس از پوشش دهی الکترولس نیکل – بور با مقادیر مختلف عامل کمیلکس کنندہ C₂H₈N₂ نسبت بے نمے ک نیکے در دماهای ۷۵ و ۸۵ درجه سانتی گراد به ترتیب در شکلهای ۳ و ۴ آورده شده است. همانطور که در این شکل ها مشاهده می شود با افزایش عامل کمیلکس کننده در حمام آبکاری الکترولس در هـر یـک از دماهـای ثابـت ۷۵ و ۸۵ درجـه سانتی گراد، از میزان پوشش نیکل کاسته شده است. علت این امر آن است که عامل کمیلکس کننده سبب کنترل واکنشها در درون حمام آبکاری شده و از سرعت آبکاری کاسته است و لذا میزان پوشش نیکل کمتری حاصل شده است. به بیان دیگر افزودن مقادیر بیشتر عامل کمپلکس كننده به حمام آبكارى الكترولس سبب افزايش زمان تأخير (زمان شروع فرایندها و خروج گاز هیدروژن از حمام آبکاری الکترولس) شده است و در نتیجه میزان پوشش نیکل کاهش یافته است. اساساً عامل کمپلکس کننده، محلول را پايدار و سرعت ته نشين شدن نيكل را كنترل مي كند كه این امر در نهایت منجر به کنترل سرعت آبکاری می شود.

همچنین با توجه به اینکه عوامل کمپلکس کننده همانند عامل بافر محلول آبکاری هستند و از کاهش PH که ناشی از تولید یونهای هیدروژن است جلوگیری می کنند [۳۳] سبب ثابت باقیماندن شرایط آزمایش شده و لذا با افزایش میزان عامل کمپلکس کننده در حمام آبکاری الکترولس، از یک طرف پوشش بهتری از نیکل بر سطح ذرات کاربید بور حاصل میشود و از طرف دیگر از میزان پوشش کاسته میشود.

همچنین مشاهده می شود که در همه نسبتهای کم پلکس کننده نسبت به نمک نیکل با مقادیر ا/۳ g/۱، ۲/۳ g/۱، ا/g g/۱ ۲۰/۵۹ و ا/۳ ۳۰/۸۳ نمونه های پوشش داده شده در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد تغییر وزن کمی داشتهاند. با افزایش دما در حمام آبکاری الکترولس به ۸۵ درجه سانتی گراد، میزان تغییر وزن افزایش یافته است. در توجیه این امر بایستی ذکر کرد که درجه حرارت مستقیماً روی واکنش هایی که در حمام الکترولس نیکل – بور انجام می شود تأثیر گذار است. دمای حمام روی سرعت واکنش های ۲ تا ۵ اثر گذار است. به همین علت دمای حمام، میزان نیکل وارد شده به پوشش را نیز کنترل می کند و سبب افزایش میزان نیکل در پوشش می شود. در واقع بالا رفتن دما سبب افزایش و تسریع احیاء یونهای نیکل شده است و در نهایت منجر به قرار گرفتن فلز نیکل بیشتری بر سطح ذرات B₄C می شود.

- $BH_4^{-+} + 4OH^{-} = BO^{2-} + 2H_2O + 2H_2(g) + 4e^{-}$ (Y
- $BH_4^- = B + 2H_2(g) + e^-$ (Y
- $Ni^{2+} + 2e^{-} = Ni$ (*
- $2H_2O+2e^{-}=2OH^{-}+H_2(g)$ (Δ

تاثیر میزان عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین بر پوششدهی پودر کاربید بور ...



در واقع تغییر وزن کمتر نمونههای پوشش داده شده در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد، نشان دهنده پوشش کمتر آنها است. علت این امر آن است که در این دما نیروی محرکه لازم برای عمل احیا کم بوده و در نتیجه پوشش دهی بر سطح ذرات B₄C بهطور کامل صورت نگرفته است. با افزایش دما در حمام آبکاری الکترولس به ۸۵ درجه سانتی گراد، تغییر وزن و میزان پوشش افزایش یافته است. به بیان دیگر افزایش دما سبب افزایش واکنشها در حمام آبکاری شده و منجر به نشستن رسوب بیشتر نیکل بر روی ذرات کاربید بور می شود.



شکل ۳- تغییرات وزنی پودر B₄C پس از پوششدهی الکترولس نیکل- بور با مقادیر مختلف عامل کمپلکس کننده C₂H₈N2 در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۴- تغییرات وزنی پودر B₄C پس از پوششدهی الکترولس نیکل- بور با مقادیر مختلف عامل کمپلکس کننده C₂H₈N₂ در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد.

آنالیزهای فازی ذرات B₄C یوشش داده شده در حمام آبکاری الكترولس نيكل - بور با مقادير مختلف عامل كميلكس كننده C₂H₈N₂ در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد در شـکل ۵ نـشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود در هـر چهـار ترکيـب عامل کمپلکس کننده، فازهای B₄C و Ni حضور دارند. با این $C_2H_8N_2$ حال در نسبتهای ۱:۱ و ۱:۳ عامل کمیلکس کننده نسبت به نمک نیکل (به ترتیب مقادیر g/l ۳/۴۳ و ۱۰/۲۸ از ۱۰/۲۸)، فاز Ni(OH) نيز قابل مشاهده است. همچنين مشاهده مي شود که با افزایش میزان عامل کمپلکس کننده $C_2H_8N_2$ در ترکیب حمام آبکاری الکترولس، میزان نیکل کاهش یافته و پیکهای مختص فاز Ni کوتاهتر شدهاند که با نتایج حاصل از آنالیز عنصری و محاسبات عددی حاصل از تغییرات وزنی قبل و پس از پوشش دهی در تطابق است. در توضیح مکانیزم عملکرد عامل کمپلکس کنندہ اتیلن دی آمین باید به این نکته اشارہ کرد کے یون های ⁺² ادر محلول آبی به عنوان یون های آزاد باقی نمی مانند. در عوض، آن ها به تعداد خاصبی از مولکول های آب می پیوندند و به شکل $[Ni(H_2O)_x]^{2+}$ (x = 1-6) می پیوندند و به شکل برای جلوگیری از تشکیل Ni(OH)₂ تحت شرایط قلیایی، یونهای ^{+Ni²⁺ باید قبل از مواجهه با شرایط pH بالا در طول} فرايند أبكاري الكترولس، بهوسيله عامل كميلكس كننده قوى ترى نسبت به أب كمپلكس شوند [٢٠]. عامل كم پلكس کننده C₂H₈N₂ علاوه بر جلوگیری از کاهش بسیار سریع pH محلول، از رسوب Ni(OH)₂ نیز جلوگیری کردہ و غلظت یونهای ^{+Ni²⁺ آزاد را کاهش میدهد. همان طور که در رابط ه ۶} نشان داده شده است، دو تا از ۶ مولکول آب که در ابتدا با یون های ⁺² Ni²⁺ کمپلکس شده می توانند به وسیله یک مولک ول C₂H₈N₂ جابهجا شوند و کمیلکس نیکل نوع I را تشکیل دهند.



شکل ۵– آنالیزهای فازی B₄C پس از پوشش الکترولس نیکل– بور با مقادیر مختلف عامل کمپلکس کننده C₂H₈N₂ نسبت به نمک نیکل در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد:

الف) نسبت ۱:۱ (۳/۴۳ g/l)، ب) نسبت ۱:۳ (۱/۲۸ g/l)، ج) نسبت ۱:۶ (۲۰/۵۹ g/l) و د) نسبت ۱:۹ (۳۰/۸۳ g/l).



(ب. ه ترتیب مقادیر ا/۳ g/۲ و ا/۳ ki²⁺) عامل کمپلکس کننده به نمک نیکل، نمیتواند یونهای Ni^{2+} Ni (J پایدار کند و رسوب Ni(OH) در شرایط pH = ۳ تشکیل شده است. نتایج پژوهشهای دانگ⁴ و همکارانش [۲۰] نیز نشان داده است که نسبت ۲:۲ نمیتواند یونهای Ni^{2+} را پایدار کند و رسوب Ni(OH) در شرایط pH بین ۲۴–۱۲ تشکیل میشود. پس جهت پایداری بیشتر حمام آبکاری الکترولس نیکل – بور، میزان Ni^{2+} به نمک نیکل بیشتری نسبت به ۲۰۱ و ۲:۳ مورد نیاز است. به همین علت در مورد عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین نیز در این پژوهش، نسبتهای ۲۰۶ و ۱۹۰ (ب علاوه براین، هنگامی که ۴ یا ۶ مولکول آب جایگزین شدند، دو یا سه مولکول $C_2H_8N_2$ میتوانند با یون های ⁺²in کمپلکس شوند و کمپلکسهای نیکل نوع II و III را تشکیل دهند. هنگامی که عامل کمپلکس کننده $C_2H_8N_2$ اضافه میشود، میزان کمپلکس شدن میتواند بهوسیله تغییر رنگ محلول از آبی به بنفش روشن مشاهده گردد. بیشترین محصول کمپلکس پایدار، کمپلکس نیکل نوع III است و نسبت مولی تئوری $Ni^{2+}:C_2H_8N_2$ ، نسبت ۲:۱ (ا/۲۸g/۱) نمونههای پوشش داده شده در دمای ۵۸ درجه سانتی گراد در شکل (۵، الف و ب) قابل مشاهده است؛ نسبت های ۱:۱ و ۳:۱

(۶

¹ Dong

تاثیر میزان عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین بر پوششدهی پودر کاربید بور ...



روی سطح ذرات B₄C دارد. آنالیزهای EDS بیانگر آن است که در همه نسبتهای کمپلکس کننده ۱:۱، ۲:۱، ۶:۲ و ۱:۹ نسبت به نمک نیکل پوشش نیکل بر سطح ذرات کاربید بور قرار گرفته است و با افزایش عامل کمپلکس کننده C₂H₈N₂ در حمام آبکاری الکترولس از میزان پوشش نیکل کاسته شده است. همچنین مشاهده میشود که در نمونه آبکاری شده با نسبت ۱۶۶ (۲۰/۵۹ g/l) عامل کمپلکس کننده در بزرگنمایی نمک نیکل در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد که در بزرگنمایی بالاتر نیز آورده شده است (شکل ۶ ج) پوشش شبکهای نیکل ترتیب مقادیر ا/g ۲۰/۵۹ و ا/۳ ۳۰/۸۳ نیز برای میزان عامل کمپلکس کننده به نمک نیکل مورد بررسی قرار گرفتند و همانطور که در شکل (۵، ج و د) مشاهده میشود رسوب 2001 در این حمامهای آبکاری حاصل نشده است. تصاویر SEM و آنالیزهای EDS ذرات پوشش داده شده با مقادیر مختلف عامل کمپلکس کننده 2H₈N₂ نسبت به نمک نیکل در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود در فرایند پوشش دهی الکترولس، میزان عامل کمپلکس کننده 2H₈N₂ در ترکیب حمام آبکاری تأثیر بسیاری بر میزان پوشش و یکنواختی آن بر



شکل ۶– تصویر SEM و آنالیز EDS پودرهای B₄C آبکاری شده با نسبتهای مختلف عامل کمپلکس کننده C₂H₈N₂ به نمک نیکل در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد: الف) نسبت ۱:۱ (۳/۴۳ g/l)، ب) نسبت ۱:۳ (۱۰/۲۸ g/l)، ج) نسبت ۱:۶ (۲۰/۵۹ g/l). و د) نسبت ۱:۹ (۳۰/۸۳ g/l).



ادامه شکل ۶



نـوین در مهندسـی مـواد، شـماره ۱۰، ۱۹۶–۱۸۵، ۱۳۹۵".

- [3] H. Ye, "Microstructure and Chemistry of Grain-Boundary Films and Triple-Junction Phases in Liquid-Phase Sintered SiC Ceramics," 2002.
- [4] F. Thevenot, "A review on boron carbide," Key Engineering Materials, vol. 56, pp. 59-88, 1991.
- [5] R. Speyer and H. Lee, "Advances in pressureless densification of boron carbide," Journal of materials science, vol. 39, pp. 6017-6021, 2004.
- [6] O. Grigor'ev, T. Dubovik, N. Bega, O. Shcherbina, V. Subbotin, V. Kotenko, et al., "Effect of silicon-containing additives on the phase constitution and properties of boron carbonitride composites," Powder Metallurgy and Metal Ceramics, vol. 50, pp. 194-201, 2011.
- [7] P. Lü, X. Yue, H. Ru, and L. Yu, "Microstructure and mechanical properties of B₄C-TiB₂-Al composites fabricated by vacuum infiltration," Rare Metals, vol. 29, pp. 92-97, 2010.
- [8] D. D. Radev, "Pressureless Sintering of Boron Carbide-Based Superhard

۴- نتیجهگیری

در فرایند پوشش دهی الکترولس، میزان عامل کمپلکس کننده اتیلن دی آمین (C₂H₈N₂) در ترکیب حمام آبکاری تأثیر بسیاری بر میزان پوشش و یکنواختی آن بر روی سطح ذرات B₄C دارد. نتایج نشان دهنده این است که در همه نسبتهای کمپلکس کننده، نمونههای پوشش داده شده در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد تغییر وزن کم و پوشش نیکل بمی داشتهاند و با افزایش دما در حمام آبکاری الکترولس به ۸۵ درجه سانتی گراد، میزان پوشش افزایش یافته است. ایشترین و یکنواخت ترین پوشش نیکل بر سطح ذرات B₄C در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد و نسبت کمپلکس کننده به در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد و نسبت کمپلکس کننده به

۵- تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرحی است که با حمایت دانشگاه آزاد اسلامی واحد اسلامشهر صورت گرفته است؛ لذا نویسندگان مقاله بدین وسیله از حمایت مادی و معنوی آن واحد کمال تشکر و امتنان را دارند.

مراجع

 A. Suri, C. Subramanian, J. Sonber, and T. Murthy, "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review," International Materials Reviews, vol. 55, pp. 4-40, 2010.
 م. شـكوري، م. سـعيدي حــدري، ح. ر. يهارونـدي.

۲] م. شکوری، م. سعیدی حیدری، ح. ر. بهاروندی، "مروری بر تاثیر کمک سینترهای اکسیدی بر رفتار سینتزپذیری کامپوزیت های کاربید بور"، فرآیندهای



of the American Ceramic Society, vol. 92, pp. 1500-1505, 2009.

- [14] X. Zhu, "Processability of Nickel-boron Nanolayer Coated Boron Carbide," University Libraries, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2008.
- [15] E. Ayhan and A. Yonetken, "Microwave Sintering of Electroless Ni Plated B4C Powders."
- [16] A. Kilicarslan, F. Toptan, and I. Kerti,
 "Electroless nickel-phosphorus coating on boron carbide particles," Materials Letters, vol. 76, pp. 11-14, 2012.
- [17] M. Hajizamani, A. Alizadeh, and N. Ehsani, "Deposition of a Ni3P nano-scale layer on B4C nanoparticles by simple electroless plating in an acidic bath," Applied Nanoscience, vol. 2, pp. 417-421, 2012.
- [18] K. Lu and X. Zhu, "Nickel-boron nanolayer evolution on boron carbide particle surfaces during thermal treatment," Thin Solid Films, vol. 517, pp. 4479-4483, 2009.
- [19] J. Deepa, V. Resmi, T. Rajan, C. Pavithran, and B. Pai, "Studies on the influence of surface pre-treatments on

Materials," Solid State Phenomena, vol. 159, pp. 145-148, 2010.

- [9] D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, and W. E. Snowden, "Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites," Journal of the American Ceramic Society, vol. 72, pp. 775-780, 1989.
- [10] M. Lixin, G. Yunqi, and L. Wenxin, "Experimental Study and Performance Analysis of New Ceramic Materials," in Management and Service Science (MASS), 2010 International Conference on, pp. 1-3, 2010.
- [11] J. Li, Y.-s. Yin, R.-x. Shi, L.-p. Ma, and J. Li, "Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-TiC-4vol.% Co composites prepared from cobalt coated powders," Surface and Coatings Technology, vol. 200, pp. 3705-3712, 2006.
- [12] C. Zhang, G. Ling, and J. He, "Co-Al₂O₃ nanocomposites powder prepared by electroless plating," Materials Letters, vol. 58, pp. 200-204, 2004.
- [13] K. Lu, X. Zhu, and K. Nagarathnam,"Nickel–Boron Nanolayer–Coated Boron Carbide Pressureless Sintering," Journal



electroless copper coating of boron carbide particles," Applied Surface Science, vol. 257, pp. 7466-7474, 2011.

- [20] H. Dong, X. Zhu, and K. Lu, "Morphology and composition of nickel– boron nanolayer coating on boron carbide particles," Journal of Materials Science, vol. 43, pp. 4247-4256, 2008.
- [۲۱] آ. سـمیعی و م.ح. پایـدار، "بررسـی اثـر زمـان فرآیندهای حساسسازی و فعالسازی و تاثیر دمـای عملیات الکترولس جهت ایجاد پوشش یکنواخت فلز مس بر روی ذرات سرامیکی B₄C"، مـواد نـوین، شماره ۵، ۲۰–۱۳، ۱۳۹۳.
- [22] R. L. Meek, "Study of electroless Cu plating," J. Electrochem. Soc., pp. 1978-1981, 1975.

[۳۳] م. ص. کیا، "بررسی رفتار تریبولوژیکی پوششهای الکترولس نانو کامپوزیتی Ni-P-Al₂O₃"، پایاننامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، ۱۳۸۷.



بررسی اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانو رنگدانه سرامیکی زرد بر پایه 2TiO

حامد دماوند'، محسن خواجه امينيان'*، فاطمه شهسواری'، احمد مولايی

^۱ آزمایشگاه نانورنگدانهها و پوششهای سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد ۲ آزمایشگاه رنگ سازی، شرکت ایفاسرام، اردکان، یزد

* Kh.aminian@yazd.ac.ir

چکيده:	اطلاعات مقاله:
در این پژوهش، نانورنگدانه زرد با استفاده از دوپه دو عنصر مختلف آنتیموان و کروم به دی/کسیدتیتانیوم به	دریافت: ۱۵ آبان ۱۳۹۶
روش ترسیب شیمیایی و حالت جامد تولید و پس از ساخت جوهر زرد، کیفیت چاپ آن روی کاشی سرامیک	پذیرش: ۲۴ اردیبهشت ۱۳۹۷
بررسی شده است. ورود عنصر آنتیموان با پیش ماده آنتیموان کلریـد و عنـصر کـروم بـا پـیش مـاده هـای	
پتاسیمکرومیت و کرومنیترات به روش حالت جامد به ساختار روتایل دی/کسیدتیتانیوم سفید رنـگ صـورت	كليد ولثره
گرفت. نانورنگدانههای تولید شده با استفاده از آنالیز پراش پرتو XRD) و میکروسکوپ الکترون روبـشی	
(SEM) مشخصه یابی شدند که تغییرات در شکل ذرات، ساختار و رنـگ آنهـا را نـشان مـیدهنـد. تـصاویر	نانورنگدانه، زرد، دوپـه، دی اکـسید -
SEM نشان میدهد که اندازه ذرات بین ۵۰ تا ۱۲۰ نانومتر است که بـرای چـاپ جـوهر افـشان مناسـب	تيتانيوم، كروم، انتيموان
میاشد. آنالیز XRD نشان مـیدهـد کـه ترکیـب بـا کـرومنیتـرات تکفـاز روتایـل اسـت، امـا ترکیـب بـا	
پتاسیمکرومیت دو فازی است. از رنگدانه تولید شده، با روش آسیابکاری در حلال اسـتر، نـانوجوهری بـرای	
چاپ روی کاشی سرامیکی بدست آمد. پس از چاپ جوهر روی کاشی سرامیکی، نمونههای ساخته شــده بـا	
استفاده از آنالیزهای طیف سنجی بازتاب نفوذی و آزمون رنگسنجی (*CIE L*a*b/ ارزیابی شدند. مقـدار	
h° برای نانورنگدانه A (دوپه آنتیموان و نیتـرات کـروم)، ۲۶٬۵۹ و بـرای نانورنگدانــه B (دوپـه آنتیمـوان و	
پتاسیم کرومیت)، ۷۹/۱۸ است لذا نانورنگدانه B زردتر از نانورنگدانه A مـیباشـد. همچنــین پـس از چـاپ	
مشاهده می شود که مقدار °h برای کاشی چاپ شده با جوهر تبهیه شده از نانورنگدانه A ۶۹/۵۹ شده است و	
این مقدار برای کاشی چاپ شده با جوهر تهیهشده از نانورنگدانه B، ۱۱/۱۴ میباشد. لذا می توان گفت طیف	
رنگ نانورنگدانه A پس از چاپ به سمت زردطلایی متمایل شده در حـالی کـه چـاپ رنگدانـه B بـر روی	
کاشی باعث شده که طیف رنگ آن زرد خالصتر و بهتری باشد.	

۱– مقدمه

میزبان واکنش نمیدهند. این رنگدانه ها در دمای بالا پخت میشوند و همچنین مقاومت خوبی در برابر اسیدها و بازها دارند[۱]. به دلایل هزینه بالای ساخت، سمی بودن عنصر

رنگدانههای سرامیکی مواد معدنی هـستند کـه بـا مـاتریس



دارد[۱۳]. با ورود کاتیونهای کروم سه ظرفیتی و آنتیموان سه ظرفیتی به درون ساختار دیاکسیدتیتانیوم در دمای بالا، بعلت یکسان نبودن شعاع کاتیونهای آنتیموان و کروم و تیتانیوم، ساختار در برخی جهتها دچار کشیدگی یا فشردگی میشود. این تغییرات باعث تغییر رنگ دیاکسیدتیتانیوم میگردد[۱۳–۱۴].

در سالهای اخیر از نانورنگدانهها (با اندازه ذرات کمتر از یک میکرو متر) برای کاربردهای چاپ جوهر افشان بر روی سرامیک استفاده فراوانی شده است. استفاده از نانورنگدانههای سرامیکی در تکنولوژی جوهر افشان میتواند مشکلاتی مانند اشباع نازل، پراکندگی یا بی ثباتی ناشی از رنگدانههای میکرونی را حل کند. همچنین استفاده از ذرات کوچکتر رنگدانه، نه تنها ثبات رنگدانه در محیط پخش، بلکه قدرت رنگ، کنتراست و قابلیت عبور را نیز افزایش می دهد[۱۵].

تاکنون پژوهشهای مختلفی براساس ورود عناصر کروم و آنتیموان درون ساختار روتایل دیاکسیدتیتانیوم برای تولید نانورنگدانه زرد صورت گرفته است. از جمله روشهای سنتز در این پژوهشها سولوترمال، پچینی، سرامیک کلاسیک (حالت جامد)، هیدرولیز میباشد [۶۲–۱۸]. یکی دیگر از روشهای ساخت نانورنگدانه روش ترسیب شیمیایی است که اساس کار این روش تشکیل محصولات کم محلول از فاز آبی میباشد [۱۹]. در این پژوهش دو نوع نانورنگدانه زرد بر پایه ورود دوپه عناصر کروم و آنتیموان با عدد اکسایش مختلف درون ساختار دیاکسیدتیتانیوم با ترکیبی از دو روش ترسیب شیمیایی و حالتجامد ساخته شد. سپس با روش آسیابکاری و بکار بردن حلال استر مناسب، از دو

مولد، تغییر رنگ بعلت بی ثباتی یخت در دمای بالا و ... رسیدن به رنگ مورد نظر در رنگدانههای سـرامیکی دشـوار است [۲]. استفاده از ترکیبات PbMoO₄ ،PbCrO₄ Pb₂Sb₂O₇ و CdS کے بے مطبور گے ستردہای بے معنوان رنگدانههای معدنی زرد معمولی مورد استفاده قرار میگرفتند محدود شده است، زیرا آنها حاوی عناصر سمی هستند[۳]. از دیاک سیدتیتانیوم بدلیل غیرسمی بودن و خاصیت بیولوژیکی و شیمیایی بی اثر و همچنین دارا بودن خواص رنگدانهای خوب میتوان بعنوان رنگدانه زیست محیطی مناسب نام برد. دی اکسیدتیتانیوم بطور رایج در صنعت بعنوان رنگدانه سفید استفاده می شود. این ترکیب کاربردهای گسترده ای در دیالکتریکها، کرمهای ضد آفتاب و خمیردندان دارد [۸–۴]. دی اکسیدتیتانیوم دارای سه فاز پایدار بروکایت، آناتاز و روتایل است. ساختار بلوری روتایل و آناتاز تتراگونال و ساختار بلوری بروکایت رومبیک است[۱۱– ۷]. اگر دی اکسیدتیتانیوم در دمای بالا پخت شود رشد بلور منجر به تغییر وضعیت پایداری فاز و در نهایت تبدیل هر دو فاز آناتاز و بروکایت به روتایل می شود [۶]. دمایی که در آن فاز آناتاز به روتایل تبدیل می شود به دویه ها، اندازه و مورفولوژی پودر و پارامترهای دیگر مشابه بستگی دارد[۱۲]. در حالت کلی در دمای بالای ۲۰۰ درجه سانتی گراد فاز آناتاز به طور یکنواخت و با سرعت به فاز روتایل انتقال فاز میدهد [۷]. کاتیون حل شده در دی کسیدتیتانیوم تنها مختص کاتیون با عدد اکسایش ۴ نیست و این ماده به علت خواص دى الكتريك بالا قادر به انحلال كاتيون هايى با عدد اکسایش ۲ تا ۵ است. تفاوت عدداکسیداسیون بین کاتیون میهمان و کاتیون میزبان، بر پایداری کاتیون میهمان تاثیر



نمونه نانورنگدانه جوهر مناسبی تهیه شده و بر روی کاشی چاپ شدهاند[۲۱–۲۰–۱۷–۱۶].

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- مواد

دیاکسیدتیتانیوم (TiO₂) صنعتی با خلوص ۹۸٪ از شرکت کیمیکس و آنتیموان *تری* کلرید (SbCl₃) با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک و نیترات کروم آب پوشیده (Cr(NO₃)₃*9H₂O) با خلوص ۹۹٪ از شرکت سامچون و پتاسیم کرومیت (K₂CrO₄) با خلوص ۹۹٪ از شرکت سیگما آلدریچ برای انجام آزمایش تهیه شده اند.

۲-۲- فعالیت تجربی

در این پژوهش ساخت رنگدانه با استفاده از روش حالت جامد صورت گرفت. در جدول ۱ نسبت جرمی و نسبت مولی ترکیبات استفاده شده برای ساخت دو نمونه رنگدانه زرد متفاوت با کدهای A و B نشان داده می شود.

جدول ۱ – نسبت جرم ترکیبات مورد نیاز برای ساخت نانورنگدانههای نمونه A و B.

TiO ₂	SbCl ₃	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O I	K ₂ CrO ₄	ł
٨٩/١۶	31/94	۶/۹	•	نمونه A (gr)
٩٧	١/۵	١/۵	•	نمونه A (mol)
۷۷/۳	17/78	•	1./44	نمونه (gr) B)
٩٠	۵	٠	۵	نمونه B (mol)

برای ساخت نمونه A، ابتدا آنتیموان تری کلرید در شرایط بهم خوردن در آب مقطر حل شد. در حالتی که محلول بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت نیترات کروم آبپوشیده به

آن اضافه شد. پس از انحلال کامل این دو ماده، پیش ماده دی اکسیدتیتانیوم به صورت پودر به محلول اضافه شد. سپس مقدار لازم از محلول آمونیا ۲۵ درصد جرمی قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شد تا pH آن به ۸ رسید. همه مراحل بالا بر روی همزن صورت گرفتند. با ساکن شدن محلول و گذشت زمان مشاهده گردید که محلول دارای دو فاز جامد و مایع گردید. محلول دوفازی بدست آمده درون منتل در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا فاز مایع آن بخار شود و پس از مدتی پودر جامد کاملا خشک حاصل شد. پودر خشک شده به مدت دو ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد و با نرخ افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه پخت گردید.

برای ساخت نمونه B، ابتدا آنتیموان تری کلرید در شرایط بهم خوردن در آب مقطر حل شد و پتاسیم کرومیت به آن اضافه شد. پس از انحلال کامل این دو ماده، پیشماده دیاکسیدتیتانیوم به صورت پودر با محلول مخلوط شد. سپس مقدار لازم از محلول آمونیا ۲۵ درصد جرمی قطره قطره به سوسپانسیون اضافه شد تا PH آن به ۸ رسید. جداسازی پتاسیم موجود در ترکیب با استفاده از سانتریفیوژ انجام گرفت. پس از جداسازی، ماده ته نشین شده درون منتل در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته و پس از مدتی پودر جامد کاملا خشک حاصل شد. پودر خشک شده افزایش دمای ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه پخت گردید. برای ساخت و همگن سازی جوهر، نانورنگدانههای ساخته شده در مرحله قبل با یک حلال استر به نسبت جرمی ۱ به شده در مرحله قبل با یک حلال استر به نسبت جرمی ۱ به شده در مرحله قبل با یک حلال استر به نسبت جرمی ۱ به بررسی اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانورنگدانه سرامیکی ...



مدت دو ساعت آسیاب شدند و جوهرهای A و B بدست آمدند. دو جوهر A و B آماده شده به روش چاپ تخت بر روی کاشی دیوار چاپ شده و در کوره خط تولید کارخانه به مدت ۳۷ دقیقه پخت شدند.

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی شکل و اندازه ذرات مشاهده شد. ساختار نانورنگدانهها با استفاده از آزمون پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت همچنین اندازه بلورکها با استفاده از رابطه دبای-شرر محاسبه شد (رابطه بلورکها با استفاده از رابطه دبای شرر محاسبه شد (رابطه ۱). در این رابطه Λ طوج پرتو X تابیده شده از دستگاه، X ضریب شکست بلور که برای ذرات کروی این مقدار تقریبا ۱/۹۴ است، θ زاویه پراش، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه، و t اندازه بلورک را نشان میدهد.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

بررسی کمی رنگ نمونه ها نیز با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ سنجی با استاندارد*CIE L*a*b بررسی شد. پس از چاپ جوهر بر روی کاشی و پخت آن شکل و اندازه ذرات بر روی کاشی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. بررسی کمی رنگ جوهرهای چاپ شده بر روی کاشی با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ سنجی با استاندارد *CIE L*a*b انجام گرفت.

۲-۳- تجهیزات و دستگاهها

برای آزمایش طیف پراش پرتو X و بررسی ساختار بلوری از دستگاه (X'PertPro (40 kV, 30 mA با تابش CuKα (λ= 1.5406A) استفاده شد. برای تحلیل دادههای طیف پراش پرتو X از نرم افزار X'Pert استفاده شد. بررسی ریزساختار نمونهها با استفاده از دستگاه KYKY مدل

EM3200 انجام شد. طیف بازتاب نفوذی و آزمون رنگ سنجی با دستگاه Xrite sp-64 Spectrophotometer انجام شد. برای محاسبه اندازه ذرات از روی تصاویر میکروسکوپی از نرم افزار Digimizer استفاده شده است.

۳- نتایج و بحث

شكل ١ تصوير ميكروسكوپ الكتروني روبشي يودر خام دیاکسیدتیتانیوم و دو نمونه رنگدانه سنتز شده را نشان میدهد. شکل ۱-الف، ۱-ب و ۱-ج به ترتیب به نمونههای دی اکسیدتیتانیوم خام، رنگدانه A و B مربوط است. از قسمت فعالیت تجربی دریافت می شود که تنها تغییر مربوط به سنتز رنگدانههای A و B این است که برای ورود عنصر كروم به عنوان دويه درون ساختار دى كسيدتيتانيوم از ترکیبات متفاوت حاوی عنصر کروم استفاده شده است. از این شکلها مشاهده می شود با انجام فرایند حرارت دهی و ساخت رنگدانه مقداری اندازه ریزساختار نمونهها درشتتر شده باشد. با توجه به شکل می توان گفت در نمونه A شکل نانوذرات منظمتر است و با تقریب نسبتا خوبی ذرات کروی هستند، در حالی که در نمونه B مقداری کلوخگی ایجاد شده است. علت این امر می تواند این باشد که کاتیون کروم در ترکیب نیترات کروم سے ظرفیتے اما در ترکیب پتاسیم کرومیت شش ظرفیتی است و دی کسیدتیتانیوم تنها قادر به انحلال کاتیون های ۲ تا ۵ ظرفیتی است[۱۳]. همچنین کروم شش ظرفیتی اکسنده است و در واکنشها به کروم سه ظرفیتی احیاء می شود [۲۲] که این فرایند احیاء می تواند باعث کرنش در ساختار نانو رنگدانه و در نتیجه کلوخگی شود.





شکل ۱ – تصویر SEM مربوط به الف: پودردی اکسیدتیتانیوم خام، ب: نانورنگدانه A، ج: نانورنگدانه B.

بیش از ۱۰۰ نانومتر نیـز حجـم قابـل ملاحظـهای را اشـغال کردهاند. حجم ذرات با قطر بیش از ۱۰۰ نانومتر در شـکل ۲– ب و ۲–ج بطور تقریبی از ۲–الف بیشتر است. اما توزیـع آنهـا یکسان نیست. در شکل ۲–ب بیشترین حجم به ذرات ۱۰۰ تا یکسان نیست. در شکل ۲–ب بیشترین حجم به ذرات ۱۰۰ تا ۱۵۰ نانومتر تعلق دارد. در حالی که در شـکلهـای ۳–الـف و ۳–ج حجم ذرات در اندازههای کمتر از ۱۰۰ نانومتر بیشتر از ۱۵۰ تـا ۱۵۰ نـانومتر و حجـم ذرات در انـدازه ۱۰۰ تـا ۱۵۰ نانومتر بیشتر از ذرات بالای ۱۵۰ نانومتر است. با توجه به تصاویر SEM در شکل۱، نانوذرات در هر سه تصویر کروی در نظر گرفته شد. پس از بدست آوردن قطر نانوذرات با نرمافزار Digimizer حجم تقریبی آنها محاسبه شده است. شکل۲ نمودار توزیع فراوانی درصد حجمی نانو ذرات پودر خام و دو نوع رنگدانه سنتز شده بر حسب قطر آنها را نشان میدهد. توزیع اندازه ذرات در شکلهای مختلف متفاوت است. در شکل ۲–الف مشاهده می شود که ذرات با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر از همه بیشتر است، در حالی که ذرات با اندازه



شکل ۲- نمودار در صد حجمی نانوذرات الف: پودر خام ب: نانورنگدانه A ج: نانورنگدانه B.

بررسی اثر افزودن دوپه اَنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانورنگدانه سرامیکی ..

ترکیب Cr₂O₃ نیز به اندازه محدودی وجود دارد. ساختار بلوري فاز روتایل دیاکسیدتیتانیوم تتراگونال با گروه فضایی P42/mnm و ساختار Cr₂O₃ رومبوهدرال با گروه فضایی R-3C است. متوسط اندازه بلور کهای نانورنگدانه سنتزشده

نمونه A و B به ترتيب برابر ۲۵ و ۲۹ نانومتر می باشد. شکل۴ مقایسه قلههای مرجع و قله نمونهها را نشان میدهد. با توجه به این شکل میتوان جابجایی و تغییرات شدت پیکها ناشی از ورود دویه کروم و آنتیموان را تحلیل و بررسی کرد. با استفاده از رابط و براگ میتوان نتیجه گرفت جابجایی قلہ ہای طیف پراش بہ تغییر فاصلہ صفحات بلور مربوط است. بنابراین جابجایی قله های طيف یراش به ورود دویه به درون ساختار نسبت داده می شود. شكل ۴-الف نشان دهنده ساختار بلورى فاز روتايل دی اکسیدتیتانیوم است. با تحلیل دادهها با نرم افزار X'Pert مشاهده می شود که فاز Rutile – synthetic با کد مرجع ۲۷/۷۱۷ - ۰۸۸ - ۱۱ در راستای بلوری [۱۱۰] با زاویه °۲۷/۷۱۷ دارای بیشینه شدت است. ورود دوپه باعث شده که از شدت قله در زاویه °۲۷/۷۱۷ کاسته شده و فاصله صفحات در این جهت افزایش یابد، و در این جهت قله به اندازه ۰/۳۴۶° به سمت راست جابجا شود. همچنین با توجه به شکل مشاهده می شود در راستاهای بلوری [۱۰۱] و [۱۱۱] و [۲۱۰] که به ترتیب به زوایای °۳۶/۲۴۲ و ۴۱/۴۴۴ و ۴۴/۳۲۵ مربوط هستند، از شدت قله ها کاسته شده و مکان قله ها حدود ۰/۳° افزایش داشته است. در واقع صفحات بلوری در این جهتها به یکدیگر نزدیک شدهاند. همچنین با توجه به شکل مشاهده می شود در راستاهای بلوری [۲۱۱] و [۲۲۰] و [۰۰۲] و [۳۱۰] و [۳۰۱] و [۱۱۲] و [۲۰۲] که به ترتيب شکل ۳ طیف پراش پرتو X نانورنگدانه های سنتز شده را نشان میدهد.



الف: نانورنگدانه A، ب: نانورنگدانه B.

با توجه به شکل ۴-الف ساختار بلوری نمونه A تک فازی و تنها شامل فاز روتایل دیاکسیدتیتانیوم است. قرار گرفتن دوپه در جایگاه تیتانیوم در ساختار روتایل باعث جابجایی پیکها و تغییر شدت آنها می شود (شکل۵ الف). اما با توجه به این اینکه در نانورنگدانه B مقدار بیشتری دویه استفاده شده است، انتظار میرود ساختار این نانورنگدانه از ترکیب دو ساختار باشد. شکل ۴-ب نشان میدهد ساختار بلوری نمونه B دو فازی است و علاوه بر فاز روتایل دی کسیدتیتانیوم B





به زوایای ۲۰٬۸۰۳ و ۵۷/۰۰۱ و ۶۳/۰۱۳ و ۶۳/۰۱۳ و ۶۴/۴۸۳ و ۶۹/۴۴۲ و ۲۰/۱۲۶ و ۲۶/۹۳۲ مربوط هستند، شدت قلههای نمونه نسبت به شدت قلههای مرجع افزایش یافته است. در این جهتها قلهها حدود ۱/۰ به سمت زاویه کمتر نسبت به مرجع جابجا شدهاند و در واقع صفحات از یکدیگر دور شدهاند.

شکل ۴–ب مقایسه طیف پراش نمونه B و فاز روتایل دیاکسیدتیتایوم را نشان میدهد. با استفاده از نرم افزار VPert مشاهده میشود فاز Rutile با کد ۴۹۴۰–۰۰۲–۰۰ دارای دو قله بیشینه در راستاهای بلوری [۱۱۰] و [۲۱۱] است که به ترتیب به زوایای ۲۷/۵۰۷ و ۵۴/۵۸۲ مربوط



است. با توجه به شکل دیده می شود که اندازه قله مربوط به راستای بلوری[۱۱۰]، که مرتبط به جهت ۲۷/۵۰۷ است، بشدت کاهش یافته و به اندازه ۲/۰ درجه به سمت راست جابجایی داشته است. به این معنی که در این جهت صفحات به یک دیگر نزدیک شدهاند. در راستای بلوری صفحات به یک دیگر نزدیک شدهاند. در راستای بلوری افزایش یافته و جابجایی آن قابل چشم پوشی است. همچنین افزایش یافته و جابجایی آن قابل چشم پوشی است. همچنین مختلف مربوط به بقیه قلههای پوشش داده شده با استفاده از فاز روتایل، نظم خاصی ندارد. برخی قلهها نیز با ترکیب از فاز روتایل، نظم خاصی ندارد. برخی قلهها نیز با ترکیب





که از رابطه (۳) محاسبه می شود. باتوجه به دایره فضای h^o *c* h^o، هرچه مقدار ^o به ۹۰ نزدیکتر باشد، نشان دهنده زردتر بودن طیف رنگی رنگدانه می باشد. با توجه به پارامتر *L، *a و *d در جدول مشاهده می شود نانورنگدانه B از A کمی روشن تر است؛ درحالی که قرمزی نانورنگدانه A از B بیشتر است. از آنجا که مقدار ^o برای جدول ۲ پارامترهای آزمون رنگسنجی نانورنگدانههای سنتز شده مطابق با استادارد *CIE L*a*b را نشان میدهد. پارامتر *C نشاندهنده شدت رنگ است و از رابطه (۲) محاسبه میشود. طبق این رابطه پارامتر *C مخصوص یک رنگ خاص نیست و بطور کلی شدت رنگ را نشان میدهد. h° نشاندهنده فام رنگ است و خلوص آن را نشان میدهد بررسی اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانورنگدانه سرامیکی ...

رنگ B، ۷۹/۱۸ و این مقدار برای رنگدانه A، ۷۶/۵۹ بوده است لذا می توان گفت رنگدانه B طیف رنگ زردتری دارد. همچنین رنگدانه A از B اندکی شدت رنگ بیشتری دارد.

$$C^* = \left(a^{*2} + b^{*2}\right)^{\frac{1}{2}}$$
 (Y

$$\mathbf{h}^{\circ} = \tan^{-1} \left(\frac{\mathbf{b}^{*}}{\mathbf{a}^{*}} \right) \tag{\mathcal{V}}$$

جدول ۲– پارمترهای رنگسنجی مربوط به نانورنگدانههای شد .

ستتر شده					
L*	a*	b*	C*	h°	
YY/WY	٩/۴٧	٣٩/٧٢	۴۰/۸۳	<i>४۶/۵۹</i>	نانورنگدانه A
λ٢/٧۵	۷/۳۵	31/48	۳۹/۱۶	۲۹/۱۸	نانورنگدانه B

شکل ۵ طیف بازتاب نوری نانورنگدانههای A و B را نـشان میدهد. قله طیف بازتاب نانورنگدانه A از طول موج ۵۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر است و در این بازه با افزایش طول مـوج شـدت بازتاب افزایش می یابد، بطوری که بیشینه قله بازتاب در ۷۰۰ نانومتر است. قله طیف بازتاب نانورنگدانه B در همـین بـازه

است؛ اما بیشینه قله بازتاب آن در طول موجهای ۶۲۰ تا ۶۶۰ نانومتر قرار دارد و از ۶۶۰ تا ۷۰۰ نانومتر از شدت طیف بازتاب کاسته می شود. به عبارتی مقدار بیشتری رنگ قرمز در نانورنگدانه A وجود دارد و این رنگدانه به نارنجی متمایل است؛ در حالی که رنگ نانورنگدانه B نسبت به A زردتری است.

شکل ۶ تصاویر SEM سطح کاشی سرامیکی بدون رنگ و سطح کاشی سرامیکی رنگ شده با استفاده از جوهرهای A و B را نـشان مـیدهـد. بطـورکلی انتظار مـیرود سـطح کاشیسرامیکی صاف باشد ولی با توجـه بـه شـکل ۷–الـف میتوان دید که سطح کاشی در اندازههای نانومتری دارای میتوان دید که سطح کاشی در اندازههای نانومتری دارای بستی و بلندیهایی است. در شکل ۷–ب و ۷–ج به ترتیب سطح کاشی سرامیکی رنگ شده با استفاده از جوهرهای A و B قابل مشاهده است. در هر دو نمونه جوهر سطح کاشی را کاملا پوشش داده است. با توجه بـه شـکل ۷–ب و ۷–ج مشاهده میشود که ذرات بر روی سطح کاشی سرامیکی در هر دو مورد دچار کلوخگی شدهاند.



شکل ۵– طيف بازتاب دو نمونه رنگدانه.



شکل ۶- تصویر SEM از سطح کاشیسرامیکی الف: کاشی بدون لایه ب: A ج: B



شکل ۷- طیف باز تاب دو نمونه کاشیهای چاپ شده با جوهرهای A و B.

دادههای جدول ۲ و جدول ۳ مشاهده می شود پارامتر * a کاشی رنگ شده با جوهر A نسبت به نانورنگدانه A افزایش زیادی دارد، اما *b آنها تقریبا برابر است. همچنین مقایسه پارامتر *a کاشی رنگ شده با جوهر B ناسبت به نانورنگدانه B ناشان می دهد این پارامتر تغییر زیادی ندارد، اما پارامتر *b در کاشی رنگ شده افزایش زیادی یافته است.

استفاده از جوهر آماده شده از نانورنگدانههای A و B را نشان میدهد. هرچه درجه فام رنگ (h°) به صفر نزدیک باشد نشان دهنده قرمزی نمونه و هرچه درجه فام رنگ (h°) به ۹۰ نزدیک باشد نشان دهنده زرد بودن نمونه میباشد. همچنین ۲۲ بالاتر نشان دهنده شدت بیشتر رنگ است. از مقایسه

جدول ۳ پارامترهای رنگسنجی مربوط به کاشی چاپ شده با

بررسی اثر افزودن دوپه آنتیموان و کروم بر خواص فیزیکی نانورنگدانه سرامیکی ...

همچنین از مقایسه دادههای جدول ۲ و جدول ۳ مشاهده می شود فام یا خلوص رنگ (h°) نانورنگدانه A پس از چاپ بر روی سرامیک کاهش مییابد؛ در حالی که فام رنگ (h°) نانورنگدانه B پس از چاپ بر روی سرامیک افزایش مییابد. شدت رنگ کاشی سرامیکی چاپ شده با جوهر B نیز نسبت شدت رنگ کاشی سرامیکی چاپ شده با جوهر B نیز نسبت نسان می دهد جوهر B بر روی سرامیک رنگ زرد خالص تری بدست می دهد.

جدول ۳- پارمترهای رنگ سنجی مربوط به کاشیهای

رنگ شده با جوهر.

L* a* b*	C*	h ° ۶۹/۵۹	کاشی رنگ شده از جوهر نانورنگدانه A
Y1/&A 14/AY 89/9& 9	FT/8F	۶ ٩/۵٩	کاشی رنگ شده از جوهر نانورنگدانه A
X•/1 V/VT F9/21 2	2•/11	۸۱/۱۴	کاشی رنگ شده از جوهر نانورنگدانه B

شکل ۷ طیف بازتاب کاشیهای رنگ شده از نمونههای جوهر تهیه شده را نشان میدهد. تحلیل این طیف تقریبا مشابه تحلیل شکل ۵ است. کاشی رنگ شده از جوهر حاصل از نانورنگدانه A به رنگ زرد متمایل به نارنجی است؛ درحالی که کاشی رنگ شده از جوهر حاصل از نانورنگدانه B قلهای در ۶۴۰ نانومتر نشان داده و رنگ زرد خالص تری نشان میدهد.

۴– نتیجهگیری

در این پژوهش دو نوع نانورنگدانه زرد A و B با پیش ماده دی اکسید تیتانیوم و دوپه کروم و آنتیموان با منابع متفاوت

با استفاده از روش حالت جامد سنتز شده است. باتوجـه بـه تصاویر SEM ذرات نانورنگدانههای A و B سنتز شده تقریبا کروی بوده و متوسط اندازه بلورک آنها به ترتیب ۲۵ و ۲۹ نانومتر است. آنالیز XRD نشان داد که ساختار بلوری هر دو نانورنگدانه روتایل است که در اثر ورود دویه فاصله صفحات اندکی جابجا شده است. پارامترهای آزمون رنگسنجی و طیف بازتاب نشان میدهد نانورنگدانهای که از ترکیب نیترات کروم به عنوان پیشماده حاوی دویه کروم استفاده شده به رنگ زرد مایل به نارنجی است؛ درحالی کـه نانورنگدانهای که از ترکیب پتاسیم کرومیت به عنوان ییشماده حاوی دوپه کروم استفاده شده رنگ زرد خالص تری نشان میدهد. نانورنگدانهها با روش آسیاب کاری به جوهر تبدیل شده و جوهر آن بر روی سرامیک چاپ شده است. پس از پخت سرامیک چاپ شده، نانورنگدانهها بر روی سرامیک دچار کلوخگی میشوند. آزمون رنگسنجی و طيف بازتاب نشان مي دهد سراميک چاپ شده با جـوهر B رنگ زرد خالصتر و با شدت بیشتری نشان میدهد.

۵- تشکر و قدردانی

از شرکت ایفاسرام برای در اختیار گذاشتن برخی تجهیـزات آزمایشگاهی و همچنین سازمان بسیج علمـی- پژوهـشی و فناوری استان یزد به دلیل حمایت تقدیر و تشکر می شود.

مراجع

 S. F. Santos, et al, "Thermal study of TiO₂-CeO₂ yellow ceramic pigment obtained by the Pechini method", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,





Surface Science, Vol 601, pp. 4390-4394, 2007.

- [7] G Buxbaum, ed. "Industrial inorganic pigments", John Wiley & Sons, 2008.
- [8] M. Jovani, et al. "Pigments based on Cr and Sb doped TiO 2 prepared by microemulsion-mediated solvothermal synthesis for inkjet printing on ceramics", Dyes and Pigments, Vol 116, 2015.
- [9] K Madhusudan Reddy, S. V. Manorama, and A. Ramachandra Reddy. "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles", Materials Chemistry and Physics, Vol 78, pp. 239-245, 2003.
- [۱۰] بررسی بهبود بخشی پلاسمایی پلاسمای ترکیبی نیتروژن و اکسیژن بر خواص فوتوکاتالیستی لایههای نازک دی اکسید تیتانیوم، م. جامعی، آ. حقیقتزاده، ب. مزینانی، ۱۳۹۵، فصلنامه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک.
- [۱۱] تاثیر شرایط هیدروترمال بر سنتز و تحولات فازی نانو تیتانیا، س. بایرامزاده، ح. سرپولکی، ۱۳۹۲، فصلنامه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک.
- [12] F.T Gomes Vieira, et al. "The influence of temperature on the color of TiO2:Cr pigments", Materials Research Bulletin, Vol 44.5, pp. 1086–1092, (2009).

Vol 87, pp 743-746, 2007.

- [2] Lavat, A. Elisabet, Gayo, G. Xoana, "New Environmental Friendly Yellow Ceramic Pigments of the Type (FeIIIMV)-TiO2", Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol 8, pp. 1026-1035, 2014.
- [3] V.S.Vishnu., et al. "Synthesis and characterization of new environmentally benign tantalum-doped Ce0.8 Zr0.2O2 yellow pigments: applications in coloring of plastics", Dyes and Pigments, Vol 82, pp. 53-57, (2009).
- [4] Mo, Shang-Di, and W. Y. Ching.
 "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite", Physical Review, B51.19, 1995.
- [5] RM Silva, et al. "Development of a Yellow Pigment Based on Bismuth and Molybdenum - Doped TiO2 for Coloring Polymers", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol 12.S2, 2015.
- [6] A .Orendorz, et al. "Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy",

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 🌱

119, 2014.

- [19] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor. "Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles", Chemical reviews, Vol 104, pp. 3893–3946, 2004.
- [20] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Progress in materials science, Vol 46, pp. 1-184,2001.
- [21] F. Li, et al. "Syntheses of MO2 (M= Si, Ce, Sn) nanoparticles by solid-state reactions at ambient temperature", Solid State Sciences, Vol 2, pp. 767-772, 2000.
- [22] A. K. Shanker, B. Venkateswarlu, "Chromium: environmental pollution, health effects and mode of action," Computers and Electronics in Agriculture, 2011.

- [13] S.Ishida, et al. "Spectroscopic study of the chemical state and coloration of chromium in rutile", Journal of the American Ceramic Society, Vol 73,pp. 3351-3355, 1990.
- [14] J. Zou. "Low temperature preparation of Cr-doped rutile pigments with good colour properties", Dyes and Pigments, Vol 97, pp. 71-76, 2013.
- [15] P.M.T.Cavalcante., et al. "Colour performance of ceramic nanopigments." Dyes and pigments, Vol 80, pp. 226-232, 2009.
- [16] M. Jovaní, et al. "Pigments based on Cr and Sb doped TiO2 prepared by microemulsion-mediated solvothermal synthesis for inkjet printing on ceramics", Dyes and Pigments, Vol 116, pp. 106-113, 2015.
- [17] C.Gargori, et al. "In situ synthesis of orange rutile ceramic pigments by nonconventional methods", Ceramics International, Vol 36, pp. 23-31, 2010.
- [18] J.Zou, et al. "Highly dispersed (Cr, Sb)co-doped rutile pigments of cool color with high near-infrared reflectance", Dyes and Pigments, Vol 109, pp. 113-



بررسی نانو کامپوزیت G/RGO-ZnO-TiO₂ با شکل ظاهری متفاوت ZnO و تاثیر آن بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ

سارا عباسپور'، امیر عباس نوربخش'*، رضا ابراهیمی کهریزسنگی'، حمید غیور'

^۱ مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران ۲ دانشکده فنی مهندسی، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

* anourbakhs@yahoo.com

چکيده:	اطلاعات مقاله:
در تحقیق حاضر نقش شکل ظاهری نانو ذرات (NP) ⁽ تیتانیا و اکسید روی و نانو میلههای (NR) ^۲ اکسید	دریافت: ۱۱ مهر ۱۳۹۶
روی به همراه گرافن بر خواص سلولهای خورشیدی حساس شده با رنگ مورد بررسی قرار گرفت. در ایــن 	پذیرش: ۶ اسفند ۱۳۹۶
راستا به ترتیب نانو ذرات TiO ₂ به نانو میلهها و نانو ذرات ZnO پوشانده شده بر روی گرافن (G) ^۳ و اکسید	
گرافن احیا شده (RGO) ^۴ بر روی شیشه اکسید قلع دوپ شده با فلورین (FTO) با استفاده از دستگاه Dip	مر الشرية
coating، لا یه نشانی شدند. سپس نانو کامپوزیتهای لا یـه نـازک سـاخته شـده بـه مـدت ۲۴ سـاعت در	کلید واژه:
محلول رنگدانه N719 حساس سازی شده و در مرحله بعد نانوکامپوزیتهای لایه نازک (فوتوآند) با الکترود	سلول خورشیدی حـساس شـده بـا
پلاتینی ساخته شده به هم متصل گردیدند و الکترولیت از طریق حفرات موجود در الکترود پلاتینی به داخل	رنگ، نانو درات ١١٥_١، نانو ميلههـ
سلول تزریق و مورد استفاده قرار گرفتند. جهت شناسایی از آنالیزهای فازی، ریز ساختاری، خواص الکتریکی	و نـانو ذرات ZnO، اکـسید گـرافن
و شاخصههای نوری از روشهای EDX ،EIS ،FE-SEM ،XRD ،FT-IR و IV استفاده گردیـد. نتـایج	احیا شدہ (RGO)، گرافن (G)
نشان داد که نه تنها شکل ظاهری لایه ZnO، بلکه نوع فرآیند پوشش TiO ₂ بر خواص نانوکامپوزیتهـای	
G/RGO)-ZnO-TiO ₂) تاثیر میگذارد. با توجه به نتایج بدست آمده نانو کامپوزیت -(RGO-ZnO(NP	
TiO ₂ (NP) که در آن TiO ₂ بر روی نانو ذرات ZnO پوشش داده شده بودند دارای بازده بالاتری نسبت به	
نمونه RGO-ZnO(NR)-TiO2(NP) با حضور نانو میله ZnO میباشد، همچنین حضور گروههای عاملی	
موجود بر سطح فوتوآند، به دلیل حضور RGO در این نمونهها، دارای هدایت الکتریکی و بازده پـایینتـری	

هستند، نتایج بدست آمده از نانو کامپوزیت G-ZnO-TiO₂ نتیجه فوق را تایید نمود.

¹ Nanoparticles

² Nano rods

³ Graphene

⁴ Reduced graphene oxide



۱– مقدمه

با افزایش تقاضای صنعت و رشد جمعیت در طی چند دههی اخیر و همچنین برای بهبود زندگی مردم، نیاز به انرژی افزایش یافته است. بنابراین با رشد تقاضای صنعت و افزایش آلودگی زمانی پیش خواهد آمد که نه تنها کشف منابع تجدیدپذیر یک نیاز ضروری است بلکه دوست دار محیط زیست بودن آن نیز، یک نیاز ضروری خواهد بود. یک روش رایج برای استفاده از منابع تجدید پذیر همچون خورشید، استفاده از سلول های خورشیدی میباشد، که از انواع مختلف این سلول میتوان به سلول های خورشیدی رنگدانهای (DSSC) اشاره نمود که این سلول ها دوست دار محیط زیست میباشند [۱].

سلول های خورشیدی حساس شده با رنگ بر اساس تحریک نوری مولکول های رنگدانه ای که در سطوح نانو ذرات جذب شدهاند کار می کنند یکی از اجزای اصلی سلول های خورشیدی رنگدانه ای، فوتوآند می باشد که عموماً تشکیل شده از اکسیدهای نیمه هادی است. وقتی سطح یک مادهی نیمه هادی مثل: PiO₂, SnO₂, ZnO, CdSe و یک مادهی نیمه هادی مثل: PiO₂, SnO₂, ZnO, CdSe از انرژی شکاف ... تحت تابش نوری با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی شکاف باند خودش قرار می گیرد، این انرژی الکترون های باند انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت و ایجاد حفره با بار مثبت در باند ظرفیت و الکترون با بار منفی در باند ار مثبت در باند ظرفیت و الکترون با بار منفی در باند مدایت می شود [۲]. افزودن کربن به شکل های مختلف از جمله به صورتهای نانو لول ه های کربن، گرافن و غیره بصورت متداول در سال های اخیر در بخش های مختلف (فوتوآند و الکترود شمارشگر) سلول های خورشیدی حساس

شده به رنگدانه مورد استفاده قرار گرفت[۳–۵]. گرافن و گرافن اکساید احیا شده به دلیل هدایت بالا، سطح ویژه بالا [۶] و شفافیت نوری و فعالیت جذبی بالا[۷] یک ماده امیدوارکننده در بسیاری از زمینههای تحقیقاتی بوده است. فوتوآند به عنوان عملکردی دوگانه به کار میرود که به بارگیری رنگدانه و انتقال الکترونهای رنگدانه به جریان خارجی کمک میکند، بنابراین به یک مساحت سطح زیاد برای اطمینان از بارگیری بالای رنگدانه جهت ایجاد جریان خارجی نیازمند است. علاوه بر این سرعت انتقال بالای بار، برای دستیابی به راندمان جمع آوری الکترون مورد نیاز میباشد. این دو خاصیت ویژگیهای یک فوتوآند ایدهآل

فوتوآند بر پایه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) از رایجترین فوتوآندهای مورد استفاده در سلولهای خورشیدی رنگدانهای است،که به دلیل در دسترس بودن، نسبتا ارزان قیمت میباشد. اما به دلیل مرزدانههای بسیاری که دارد، دارای برخی محدودیتها همچون بازترکیب الکترون و دارای برخی محدودیتها همچون بازترکیب الکترون و تفوه و عدم بازده خوب در ناحیهی مادون قرمز میباشد. لذا TiO₂ بسیاری برای بهبود فوتوآندهای بر پایه TiO₂

ZnO یک نیمه هادی با شکاف باند وسیع است که دارای خواص فیزیکی و انرژی پیوند ساختاری مشابه با TiO₂ میباشد، دارای تحریک الکترونی بیشتری (⁻⁻TS⁻¹V-0rv Cm²V) که منجر به انتقال نسبت به TiO₂ (⁻⁻S⁻¹S⁻¹) که منجر به انتقال الکترون بیشتر و در نتیجه کاهش بازترکیب در سلولهای خورشیدی رنگدانهای میشود. TiO₂ به دلیل موقعیت نوار رسانش مشابه با ZnO و تعامل بهتر با رنگدانه و محلولهای



الکترولیت که بصورت متداول در DSSC بکار میروند در مقایسه با اکسید روی، نامزد بهتری برای اصلاح سطح اکسید روی میباشد [۱۰–۱۳].

کیو و یانگ در سال ۲۰۱۳، به بررسی و ساخت سلول های خورشیدی رنگدانهای بر پایهی نانو میله های ZnO پرداختند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش طول نانو میله ها، سطح بیشتری برای جذب رنگ را فراهم می سازد و باعث افزایش بازده خواهد شد [۱۴].

ایرانژاد و همکارانش در سال ۲۰۱۱، به بررسی اثر ضخامت پوسـته TiO₂ در فوتوآنـد TiO₂ NP پوسـته 2nO nanorod بورندی رنگدانهای پرداختند هسته – پوسته در سلولهای خورشیدی رنگدانهای پرداختند و به این نتیجه رسیدند که هنگامی که نمونـه فاقـد پوسته TiO₂ میباشد، به دلیـل بازترکیـب، بـازده کمتـری از خـود نشان میدهد. و همچنین نشان دادند که افـزایش ضخامت پوسته تا حدی میتواند باعث افزایش بازده شود اما تـا یک ضخامت خاص و بعد از آن ضخامت، به دلیل کاهش سطح تماس و در نتیجه جذب رنـگ کمتـر، باعـث کـاهش بـازده خواهد شد [۱۵].

در سال ۲۰۱۴، ژوه و همکارانش به ساخت فوتوآند بر پایه ZnO nanorod-TiO₂ NP، با دمای پایین در سلولهای خورشیدی رنگدانهای پرداختند و نشان دادند که با یک ضخامت بهینه از پوسته TiO₂ با ضخامت حدود ۲۰ nm، میتواند باعث به تاخیر انداختن بازترکیب شده و باعث افزایش بازده شود [۱۶].

محمود و همکارانش در سال ۲۰۱۵، با استفاده از نانو کامپوزیت گرافن-TiO₂، توانستند با کاهش باند گپ TiO₂ توسط گرافن، بازده سلولهای خورشیدی رنگدانهای را تا

۲۶٪ نسبت به نمونه پایه خود، افزایش دهند [۱۷] آلیم و همکارانش در سال ۲۰۱۵، با افزودن ۳٪ وزنی GO به TiO₂ با ساختار آناتاز و سپس احیای آن توسط نور UV، توانستند خاصیت فوتوکاتالیستی TiO₂ را با جلوگیری از بازترکیب الکترون و حفره بهبود بخشند [۱۸] در سال ۲۰۱۲، لیو و همکارانش، خاصیت فوتوکاتالیستی کامپوزیت گرافن–ZnO را تحت نور UV جهت کاهش (VI)، اکرافن–ZnO را تحت نور VU جهت کاهش (VI)، مورد ارزیابی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی با توجه به شدت نور جذب شده و کاهش بازترکیب الکترون و حفره در ZnO توسط اضافه

نمودن RGO به ZnO، انجام پذیرفته است [۱۹]. جوه را [۲۰] و همکارانش در سال ۲۰۱۵ به بررسیهای فوتوکاتالیستی نانو کامپوزیت RGO-ZnO-TiO پرداختند و نشان دادند که فعالیت فوتوکاتالیستی این نانو کامپوزیت در مقایسه با ZnO یا TiO خالص و یا کامپوزیت -TiO ROO بهبود یافته است که علت این افزایش خاصیت فوتوکاتالیستی، به شدت نور جذب شده بیشتر و کاهش بازترکیب الکترون و حفره نسبت داده شد.

مدهاون و همکارانش برای اولین بار در سال ۲۰۱۳، کامپوزیت نانو فیبر RGO-ZnO-TiO₂ را برای کاربرده ای پزشکی و فوتوولتائیک گزارش کردند. سپس به عنوان یک آزمون برای کاربردهای فوتوولتائیک، این کامپوزیت را به عنوان فوتوآند در سلولهای خورشیدی رنگدانهای استفاده کردند نشان دادند که با افزودن گرافن به فوتوآند بر پایه RGO-ZnO، بازده سل از ۲/۷ ٪ به ۲/۷ ٪ افزایش پیدا کرد [۲۱].

همچنین تحقیقات نشان داد کامپوزیت RGO-TiO₂-ZnO خاصیت فوتوکاتالیستی بهتری از ZnO خالص یا کامپوزیت



در تحقیق حاضر به بررسی افزودن TiO₂ به نانو کامپوزیت RGO-ZnO با دو شکل ظاهری نانو ذره و نانومیله ZnO و مقایسه آن با نانو کامپوزیت G-ZnO-TiO₂ بر بازده سلول خورشیدی حساس شده با رنگ به عنوان فوتوآندهای سلول خورشیدی پرداخته شده است.

۲- فعالیتهای تجربی

GO سنتز نانو ذرات اکسید گرافن

ابتدا با استفاده از روش هامر اصلاح شده نانوصفحات اکسید گرافن سنتز شد و سپس با استفاده از روشهای احیا، اکسید گرافن (GO) به اکسید گرافن احیا شده (RGO) تبدیل گردید [۲۳]. یکی از روشهای احیای اکسید گرافن استفاده از نور UV و دما بوده که در پژوهش حاضر از این دو مورد استفاده شده است.

۲-۱-۱- تهیه سل از نانو ذرات اکسید گرافن
 و گرافن و لایه نــشانی آنهـا بـر روی
 شیشه FTO

برای تهیه سل با غلظت ۰/۵ ٪ (درصد وزنی) از اکسید گرافن، ۰/۲ گرم از پودر اکسید گرافن سنتز شده در ۴۰ میلی لیتر اتانول حل گردید. جهت لایه نشانی از دستگاه Dip coating استفاده گردید، برای این کار سرعت ورود دستگاه به داخل محلول روی

۱۰۰ mm/min و مدت زمان نگهداری داخل محلول ۱ دقیقه تنظیم گردید، این کار برای تمام نمونه ها ۳ مرتبه انجام گرفت که البته برای انجام هر دفعه، به نمونه زمان داده می شد تا سطح نمونه خشک و لایه بعدی زده شود. جهت احیا اکسید گرافن نمونه ها به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۵ ۴۰۰ در اتمسفر آرگون تحت حرارت قرار گرفتند. جهت لایه نشانی گرافن بر روی شیشه FTO قرار گرده است. گرافن عمل کرده است.

T-۲- سنتز نانو ذرات اکسید روی ZnO و لایه نشانی نانو ذرات ZnO بـر روی GO و G

برای سنتز نانو ذرات ZnO در مرحله اول به صورت مجزا در یک بشر ۲/۵گرم هیدروکسید سدیم (MERCK) را در ۳۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و سپس در یک بـشر دیگر ۱۴/۷۵ گرم استات روی ۲ آب (99%, Sigma Aldrich) را در ۶۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و به صورت مجزا به مدت ۱ ساعت در التراسونیک (در محیط آبی) قرار داده. سپس این دو محلول با هم مخلوط شده و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۶۰ درجـه تحت هم زدن قرار گرفت[۲۴]. نمونـه تحـت خـلا در دمای C⁰ ۴۰ خشک گردید، بعد از تهیه پودر مورد نظر مطابق قسمت I-۲ سل مورد نظر تهیه گردید و بر روی شیشه FTO که یک لایه GO و G پوشش داده شده لایه نشانی شد.

۲–۳ - تهیه زیــر لایــه اکــسید روی و رشــد نانومیلههای اکسید روی بر روی RGO

برای سنتز زیر لایه ZnO با غلظت ۰/۰۲ مولار، ۰/۴۴ گرم استات روی دو آبه را در ۱۰۰ میلی لیتر اتانول حل کرده و



به مدت نیم ساعت تحت التراسونیک پراکنده شد و بعد از پوشش دهی بر روی شیشه FTO که یک لایه RGO بر روی آن قرار گرفته به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۵°۳۵۰ قرار داده شد و در ادامه برای ساخت محلول برای رشد نانو میلههای ZnO، ابتدا ۲/۹۷ گرم نیترات روی (MERCK) در ۲۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل گردید و نیم ساعت در دمای اتاق هم زده شد، سپس ۱/۴ گرم هگزامتیل تترا آمین به محلول اضافه گردید و ۱۵ دقیقه هم زده شد، در این مرحله محلول اضافه گردید و ۵۱ دقیقه هم زده شد، در داخل محفظه اتوکلاو ریخته شد و شیشه TTO پوشش داده شده با RGO با زاویه ۴۵ درجه درون محفظه اتوکلاو قرار داده شد، سپس واکنش طی ۲ ساعت در دمای ۹۶ درجه قرار داده، در نهایت با مقدار بسیار کمی آب دوبار تقطیر قرار داده، در نهایت با مقدار بسیار کمی آب دوبار تقطیر

TiO₂ سنتز نانو ذرات اکسید تیتانیوم TiO₂ و لایه نشانی نانو ذرات TiO₂ بـر روی ،RGO-ZnO (NR) نمونـــههــای (NR) G-ZnO (NP)

ابتـدا ۵ میلـی لیتـر تیتـانیوم ایزوپروپکـساید -Sigma) (MERCK در ۱۰۰ میلی لیتر ایزوپروپیل الکل (MERCK) پراکنده کرده و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد، سپس به صورت ناگهانی ۴۰۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر به محلول فوق اضافه شد و به مدت ۳ سـاعت تحـت عملیـات پیرسازی قرار گرفت و بـر روی نمونـه ها مطابق جـدول ۱ پوشش داده شد. و سپس به مدت ۲ سـاعت تحـت اتمـسفر آرگون در دمای ۴۵۰ درجه قرار گرفت و در نهایت به مـدت

گرفت و در ادامه ۲۴ ساعت در محلول رنگدانه آلی بر پایه فلز روتنیوم N719 (شرکت شریف سولار کد -DYE الکترودهای فوتوآند و شمارشگر (الکترود پلاتینی شامل الکترودهای فوتوآند و شمارشگر (الکترود پلاتینی شامل نانوذرات پلاتین بر روی FTO شرکت شریف سولار کد نانوذرات پلاتین بر روی GTO شرکت شریف سولار کد ELD-PT-1) به هم متصل گردیده و الکترولیت استاندارد شامل جفت اکسایش / کاهش و حلال -I/-I3 آن ELT-ACN-I- استونیتریل (شرکت شریف سولار کد -IOML IDML) از طریق حفرات موجود در الکترود پلاتینی به داخل سلول تزریق گردید.

جدول ۱- کد نمونههای فوتوآند سلول خورشیدی حساس شده با رنگ

اسم نمونهها	کد نمونهها
RGO-ZnO(NR)-TiO ₂ (NP)	١
RGO-ZnO(NP)-TiO ₂ (NP)	٢
G-ZnO(NP)-TiO ₂ (NP)	٣

۲-۵- روشهـای آنـالیز و شاخــصهیـابی فوتوآندهای ساخته شده

در كار تحقيقاتی حاضر جهت بررسی الگوی تفرق اشعه X از دستگاه (XRD) با لامپ مس ,D8ADVANCE و فيلتر نيكل، برای Germany با طول موج A° 1/5406 و فيلتر نيكل، برای FT-IR از دستگاه اسپكتروفوتومتر JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan از دستگاه اسپكتروفوتومتر JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan مدل DRS-UV از دستگاه اسپكتروفوتومتر JASCO V-670 (190-2700 nm), Japan طيفسنجی امپدانس الكتروشيميايی (EIS) از دستگاه PARSTAT مدل Princeton Applied Research



مشاهده می گردد گرافیت (شکل الف ۱)، دارای یک پیک قوی در $^{\circ}$ ۲۶= 67 بوده که مربوط به صفحه (۰۰۲) میباشد. اکسید گرافن (شکل ب۱) نیز دارای پیک شاخصی در $^{\circ}$ ۱۱= 67 بوده که مربوط به صفحه (۰۰۱) میباشد. این صفحه تاکید کننده ساختار گرافن به همراه گروههای عاملی اکسیژن دار میباشد[۵۵]. همچنین پیک شاخص مربوط به گرافیت در اکسید گرافن (شکل ب۱) مشاهده نمی گردد [۶۲]، که این الگو نشان دهنده ی اکسیداسیون گرافیت و سنتز صحیح اکسید گرافن است. شکل (ج ۱) مربوط به اکسید گرافن احیا شده میباشد. همان طور که مشاهده می گردد دارای یک پیک پهن در محدوده $^{\circ}$ ۲۷ – ۲۰ = 67مربوط به موط به صفحه (۰۰۰) بوده و همچنین پیک شاخص مربوط به اکسید گرافن در این الگوکاهش یافته است[۲۷]. 2273، برای SEM از دستگاه میکروسکوپ الکترونی مـدل (LEO 435VP)، برای FE-SEM از دستگاه میکروسکوپ گسیل میدانی به همراه توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) مـدل MIRA3TESCAN-XMU، بـرای بررسـی اثـر فوتوولتائیـک فوتوآنـدهای سـلول خورشـیدی از دسـتگاه اندازه گیری V-I سلول خورشیدی IRASOL) و برای احیـا نمونهها از لامپ 300W استفاده گردید.

۳- نتايج و بحث

۲-۱- بررســـی آنــالیز فــازی (XRD)، گرافیــت، اکــسید گــرافن (GO) و اکسید گرافن احیا شده (RGO)

شکل ۱ الگوی پراش پرتو اشعه x گرافیت، اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده را نـشان مـیدهـد. همـانطور کـه



شکل ۱ – الگوی پراش اشعه X (XRD) نمونه های الف) گرافیت، ب) اکسید گرافن، ج) اکسید گرافن احیا شده

۲-۳- بررسی طیفFTIR ، اکسید گرافن احیا شده و گرافن شکل ۲ آنالیز FTIR نمونههای اکسید گرافن احیا شده زیـر نـور UV بـه همـراه دمـا و گـرافن را در محـدودهی طـول

موجهای ^۱-۴۰۰۰ Cm نشان میدهد. نمونهها در طول موج ^۱-۳۴۲۰ دارای یک پیک بزرگ بوده که مربوط به ارتعاش کششی OH- (گروه هیدروکسیل) موجود بر سطح جاذب است. همچنین پیک ^{۱-}Cm ۱۰۷۰ و ۱۲۲۵



مربوط به گروه عاملی C-O میباشد که در گرافن از شدت کمتری برخوردار است و همچنین پیک مربوط به پیوند

C=C در طول موج ^{۱-} ۱۶۲۰ از شدت بیشتری برخوردار



می باشد [۲۸–۲۹].

شکل ۲- طیف FTIR نمونههای الف) گرافن اکساید احیا شده زیر نور UV به همراه دما، ب) گرافن

۳-۳- بررسی الگوی تفرق اشعه X، از نانو ذرات پوشش داده شده جهت تهیــه فوتوآند

شکل ۳ الگوی پراش پرتو اشعه x، نانو ذرات TiO₂و TiO₂ را نشان میدهد. همانطور که در a شکل ۲ مشاهده می گردد حضور فاز ورتزایت اکسید روی و فاز آناتاز اکسید تیتانیوم را نشان میدهد. همچنین اندازه کریستالهای ذرات با استفاده از معادله شرر محاسبه گردید که به ترتیب ۱۸ mm TiO₂= ۱۱ nm و ZnO= ۳۰ nm میباشد.

۴-۳- بررسی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونههای فوتوآند FTO-RGO- ZnO ،FTO-RGO FTO-RGO-ZnO (NP) و (NR)

تـصویر میکروسـکوپ الکترونـی روبـشی گـسیل میـدانی FTO-، FTO-RGO و FTO-RGO-ZnO(NP در شکل FTO-RGO-ZnO(NP و FTO-RGO-ZnO(NR) در شکل ۴ نشان داده شده است. همان طور کـه در شـکل (۴ الـف) قابل مشاهده است گرافن اکسید احیا شده به صورت لایهای وجود دارد، شکل (۴ ب و ج) مربوط به نانو میلههای ZnO و شکل (۴ د) مربوط بـه نـانو ذرات ZnO بـر روی سـطح شیشه FTO که دارای پوشش RGO است، میباشند.



شکل ۴- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه الف) FTO-RGO-ZnO(NP، ب و ج) (FTO-RGO-ZnO(NP، د)

نشان میدهد. همانطور که مشاهده می شود نمونه دارای تمامی فازهای تشکیل دهنده این نانو کامپوزیت شامل فازهای ZnTiO₄ و ترکیبات بین فازی ZnTiO₄ و… می باشد. (XRD) X بــراش هــای اشــعه FTO-RGO-ZnO-TiO₂ نمونه های

شكل ۵ پراش پرتو ايكس فوتوآنـد RGO-ZnO-TiO₂ را


شکل ۵- نمودار پراش پرتو XRD)X) نمونه RGO-ZnO-TiO₂

۶-۳ بررسی ریسز سساختار نمونههای
RGO-ZnO (NP)-TiO₂ فوتوآند G-ZnO(NP)-TiO₂(NP) و (NP)
TiO₂(NP) و (NP)
reud آنالیز میکروسکوپ الکترونی
EDX به همراه (FESEM) به همراه XD

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح و مقطع به همراه طیف سنجی توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX) از دو قسمت نمونههای فوتواند ۲ و ۳ که در شکل مشخص شده است به ترتیب در شکلهای ۶ و ۷ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می گردد بر روی سطح نمونه ذرات CiO2 (شکل الف ۶) با نظم خاصی پوشش داده شدهاند. همچنین در شکل ۷ مربوط به نمونه زمون توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) حضور تمام آزمون توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDX) حضور تمام ترکیبات مورد استفاده در این نمونه شامل G، On و ترکیبات مورد استفاده در این نمونه شامل G، ZnO و TiO₂

- -۷-۳ بررسیی و مقاییسه خیواص فوتو آندهای ۳ لایهایی FTO-نRGO- ZnO (NR) -TiO₂ (NP) FTO- RGO- ZnO (NP) -TiO₂ FTO- G- ZnO (NP)- و (NP) TiO₂ (NP)
- الکتروشیمیایی سلولهای خورشیدی الکتروشیمیایی سلولهای خورشیدی FTO- با فوتوآندهای ۳ لایهایی خورشیدی ،RGO-ZnO (NR)- TiO₂ (NP) FTO- RGO- ZnO (NP)-TiO₂ FTO- G- ZnO (NP)- TiO_2 (NP) TiO₂ (NP)

در شکل ۸ و ۹ نمودار نایکویست طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی سلولهای خورشیدی با فوتوآندهای۳ لایه ایی مشاهده می گردد، نتایج نشان میدهد نمونه فوتوآند ایی مشاهده می گردد، نتایج نشان میدهد نمونه فوتوآند هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به بقیه نمونه است.







شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح الف) نمونه ۲ ب) نمونه ۳



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطح مقطع نمونه G-ZnO-TiO₂ به همراه EDX

۳۴ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶







شکل ۸- الف) نمودار نایکویست طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی سلولهای خورشیدی با فوتوآندهای ۳ لایهایی و FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO₂(NP)، ب) منحنی بد



بررسی نانو کامپوزیت G/RGO-ZnO-TĩO2 با شکل ظاهری متفاوت ZnO...



ترتیب در نمونههای ۱، ۲ و ۳ کاهش یافته. همان طور که مشاهده می گردد در نمونه ۱ که ZnO با پوشش نانو میله است دارای بیشترین Zt است که این امر مربوط به مقاومت انتقال بار R2 بیشتری نسبت به نمونه ۲ که دارای ZnO با پوشش نانو ذره است میباشد و این امر به خاطر متفاوت بودن مورفولوژی های ZnO با ZiO پوشش داده شده میباشد، زمانی که در نمونه ۳ از G به جای RGO استفاده شد مجدد مقدار Zt کاهش یافته که مربوط به عدم حضور گروههای عاملی است که باعث شده نمونه ۳ مقاومت انتقال بار R2 کمتری نسبت به نمونه ۲ دارا باشد. مدار معادلهای مربوط به فوتوآندهای مورد مصرف در سلول خورشیدی حساس شده با رنگ نمونههای -FTO- RGO- ZnO ،RGO- ZnO (NR) - TiO₂ (NP) FTO- G- ZnO (NP)-TiO₂ و (NP)-TiO₂ (NP) (NP) با استفاده از نرمافزار ZView رسم گردید و در شکل ۱۰ آورده شده است. همچنین دادههای مربوط به طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به محاسبه Z و با استفاده از مراتب مربوط به مدارهای RLC موازی و متناوب، همچنین با توجه به مدار معادل در نظر گرفته شده (شکل ۱۰)، Z محاسبه شده به



شکل ۱۰ – مدار معادلهای مربوط به فوتوآندهای (FTO-RGO- ZnO(NP)-TiO₂(NP)، FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO₂(NP) FTO-G-ZnO(NP)-TiO₂(NP)

شده با فوتوآندهای FTO- RGO- ZnO	لکتروشیمیایی سلول خورشیدی ساخته	جدول ۲– دادههای طیفسنجی امپدانس ا
FTO- G- ZnO (NP)- TiO ₂	FTO- RGO- ZnO (NP)- Ti	O_2 (NP) (NR)- Ti O_2 (NP)

Zt (Ω)	R2	CPE2 (F)	R1	CPE1 (F)	Rs	کد نمونه
TTS1/TV	۱/•٩×١٠ ^۶	۴/۷۴×۱・ ^{-۶}	۲ • ۷/۶	۲/۲۹×۱۰ ^{-۶}	٩/٨١	١
۸۹۶/۱	۵/۷۳×۱۰ ^۵	\/\\×\· ^{-Δ}	۲۵۸/۷	۱/۴·×۱۰ ^{-۵}	۱ • / ۱	٢
86/41	۴۷۳/۳	۱/• ۲×۱۰ ^{-۳}	ν۳/۵λ	۳/۴۳×۱۰ ^{-۵}	۱۱/۸۰	٣

Rs: مقاومت محلول، R1 و R2: مقاومت انتقال بار، CPE1 و CPE2: امپدانس خازنی



است و در جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد نمونه (FTO-G-ZnO(NP)-TiO₂(NP دارای بازده بیشتری نسبت به تمامی نمونه های ساخته شده به عنوان فوتوآند می باشد، که این موضوع به خاطر عدم حضور گروه های عاملی بر روی سطح گرافن و ساختار یکسان نانو ذرات TiO₂ و OnD است که باعث افزایش چگالی سطحی نمونه ها و ایجاد مسیری مناسب جهت حرکت الکترون ها در نانو کامپوزیت شده است.

۲–۷–۳ مقایسه اثر فتوولتائیک سلول های خورشیدی فوتوآندهای ۳ لایه ایسی FTO- RGO- ZnO (NR)-TiO₂ FTO- RGO- ZnO (NP) و (NP) FTO- G- ZnO و TiO₂ (NP) (NP)- TiO₂ (NP) در شکل ۱۱ نمودار جریان- ولتاژ نمونههای فوتوآند ۳ لایهایی نمونههای ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است. مشخصههای دیگر این نمونهها از قبیل بازده، ولتاژ مدار باز،



،FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO₂(NP) شکل ۱۱ – مقایسه مشخصه جریان– ولتاژ سلولهای ساخته شده با فوتوآندهای (FTO-G- ZnO(NP)-TiO₂(NP) و FTO-RGO- ZnO(NP)-TiO₂(NP)

فاکتور انباشتگی FF	جریان Jsc	ولتاژ Voc	بازده (n)	کد نمونه
۰ /۳۵	•/44	• /٣ ١	•/•۴	١
٠ /٣٩	•/۵۲	• /8 \	•/١٢	٢
• /۲٨	٨/٢۶	٠/٩٨	۲/۳۱	٣

،FTO-RGO-ZnO(NR)-TiO₂(NP) جدول ۳– نتایج حاصل از مشخصهیابی جریان –ولتاژ فوتوآندهای FTO-G- ZnO(NP)-TiO₂(NP) و FTO-RGO- ZnO(NP)-TiO₂(NP)



Materials, Vol. 22, pp.3906-3924,2010.

- http://www.nanoclub.ir/index.php/arti [4] cles/show/197.
- Y. Zhang, H. Li, L. Kuo, P. Dong, F. [5] Yan, "Recent applications of graphene in dye sensitized solar cells," current Opinion in colloid & Interface science, Vol. 20, pp. 406-415,2015.
- S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. [6] Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. "Graphene-based composite Ruoff. materials", Nature, Vol. 442, pp. 282-286, 2006.
- [7] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S.Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", Nature Materials, Vol. 6, pp. 652-655, 2007.
- M. Ye,X. Wen, M Wang, J. Locozzia,N. [8] Zhang, Ch. Lin, Z. Lin. "Recent advances dye-sensitized in solar cells:from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes". Materials Today, Vol. 18, pp. 155-162, 2015.
- V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar. [9] "Recent improvements in dye sensitized solar cells: A review". Renewable and sustainable energy reviews, Vol. 52, pp. 54-64, 2015.
- [10] D.Sengupta. "Morphology and filmthickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application-A revieew".Renewable and sustainable energy review, Vol. 60, pp. 356-376, 2016.
- [11] M. Law, L.E. Greene, A. Radenovic, T. Kuykendall, J. Liphardt, P. Yang, "ZnO-Al₂O₃ and ZnO-TiO₂ core-shell nanowire dye-sensitized solar cells," Journal of Physical Chemistry B, Vol, 110, pp. 22652-22663,2006.
- [12] K. Park, Q. Zhang, B.B. Garcia, X. Zhou, Y.-H. Jeong, G. Cao, "Effect of an ultrathin TiO₂ laver coated on submicrometer-sized ZnO nanocrystallite

۴- نتىجەگىرى

با توجه به نتایج به دست آمده، می توان چنین بیان کرد که در یک مقدار مشخص، نانو ذرات ZnO، چگالی سطحی بالاترى نسبت به نانو ميلهها دارند، بنابراين با افزودن نانو ذرات TiO₂ عملکرد بیشتری از خود نشان داده، چون مسیر مناسب ترى جهت حركت الكترون ها در اختيار نانو كامپوزيت قرار می گیرد. به طور کلی می توان چنین بیان کرد نه تنها شکل ظاہری متفاوت ZnO بلکہ نوع عامل کربنے RGO، G بر عملکرد سلولهای خورشیدی حساس شده با رنگ تاثیرگذار میباشد. نتایج نشان داد، استفاده از گرافن به عنوان لایه یوششی بر روی شیشه FTO نسبت به گرافن اکسید احیا شده، به همراه نانو کامیوزیت لایهای -ZnO TiO₂، دارای بازده سلول خورشیدی ۲/۳۱ ٪ درمقایسه با ۰/۱۲ ٪ می باشد و کاهش بازده سلول خورشیدی به دلیـل حضور گروههای عاملی موجود بر سطح فوتوآند -RGO ZnO-TiO₂ بودہ کے مے تواند عامل کاهش ہدایت الکتریکی و کاهش بازده سلول خورشیدی رنگدانهای باشد.

مراجع

- O. Erdinc, M. Uzunoglu, "Optimum [1] design of hybrid renewable energy systems; overview of different approaches," Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 16, pp. 1412-1425, 2012.
- M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. [2] Saykally, and P. Yang, "Nanowire dyesensitized solar cells," Nature Materials, Vol. 4, pp. 455-459,2005.
- Y. Zhu, Sh. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. [3] Suk. J. R. Potts, R. S. Ruoff, "Graphene graphene oxide and : Synthesis, Properties, and applications," Advanced

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶

38



engineering journal, Vol. 183, pp 238-243, 2012.

- [20] F-T. Johra, W-G. Jung. "RGO–TiO₂– ZnO composites: Synthesis, characterization, and application to photocatalysis," Applied Catalysis A: General, Vol. 491, pp. 52–57, 2015.
- [21] A.A. Madhavan, A. Mohandas , A. Licciulli, K.P. Sanosh, P. Praveen, R. Jayakumar, S.V. Nair, A.S. Nair, A. Balakrishnan, "Electrospun continuous nanofibres based on TiO₂-ZnO-Graphene composite". RSC Advances, Vol. 3, pp. 25312-25316, 2013.
- [22] X. Liu, L. T. Z. Pan, Lv, Sun,"Investigation photocatalytic of activities over ZnO-TiO₂-reduced graphene oxide composites synthesized via microwave-assisted reaction," Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 394, pp. 441–444, 2013.
- [23] J. Guerrero- Contreras, F. Caballero-Briones." Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variation of the Hummers method," Materials chemistry and physics, Vol. 153, pp. 209-220, 2015.
- [24] A.B Kashyout, M. Soliman, M.E Gamal, M. Fathy, "preparation and characterization of nano particles ZnO films for dye- sensitized solar cells," Materials Chemistry and physics, Vol. 90, pp. 230-233, 2005.
- [25] R. Garg, N. Dutta, N. R. Choudhury, "Work function engineering of grapheme," Review Nanomaterials, Vol. 4, pp. 267-300, 2014.
- [26] S. Debnath, A. Maity, K. Pillay, "Impact of process parameters on removal of Congo red by graphene oxide from aqueous solution," Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 2, pp. 260-272, 2014.
- [27] L. Tang, Y. Wang, Y. Li, H. Feng, J. Lu,J. Li, "Preparation, Structure, and Electrochemical Properties of Reduced

aggregates by atomic layer deposition on the performance of dye-sensitized solar cells," Advanced Materials, Vol. 22, pp. 2329–2332, 2010.

- [13] L.E. Greene, M. Law, B.D. Yuhas, P. Yang, "ZnO–TiO₂ core–shell nanorod/P3HT solar cells," Journal of Physical Chemistry C, Vol. 111, pp. 18451–18456,2007.
- [14] Sh-Y. Kuo, J- F. Yang, "The fabrication and characterization of dye- sensitized solar cells with ZnO nanorods," Conference on lasers and electro-optics, Pacific Rim, 2013.
- [15] A. Irannejad, K. Janghorban, O.K. Tan ,H. Huang, C. K. Lim, P.Y. Tan, X. Fang, C. S. Chua, S.M.H. Hejazi, M.M. Shahjamali, M. Ghaffari, "Effect of the TiO₂ shell thickness on the dye-sensitized solar cells with ZnO-TiO₂ core- shell nanorod electrodes" Electrochimica Acta, Vol. 58, pp. 19-24, 2011.
- [16] G.K. L Goh, H.Q. Le, T.J. Huang, B.T.T. Hui, "Low temperature grown ZnO@TiO₂ core shell nanorod arrays for dye sensitized solar cell application," Journal of solid state chemistry, Vol. 214, pp.17-23, 2014.
- [17] U. Mehmood, Sh. Ahmed, I.A Hussein, Kh. Harrabi. "Improving the efficiency of dye sensitized solar cells by TiO₂graphene nano composite photoanode," Photonics and nano structures. Vol. 16, pp. 34-42, 2015.
- [18] N. Sh. Alim, H. O Lintang, L. Yuliati. "Improved photocatalytic activity of anatase titanium dioxide by reduced graphene oxide," Malaysian journal of fundamental and applied science, Vol. 3, pp. 118-121, 2015.
- [19] X. Liu, L. Pan, Q. Zhao, T. Lv, G. Zhu, T. Chen, T. Lu, Zh. Sun, Ch. Sun. " UV- assisted photocatalytic synthesis of ZnO - reduced graphene oxide composite with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI)," Chemical

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 🌱



Graphene Sheet Films," Advanced Functional Materials, Vol. 19, pp. 2782–2789, 2009.

- [28] Y. Li, J. Ding, J. Chen, C. Xu, B. Wei, J. Liang, D. Wu, "Preparation of ceria nanoparticles supported on carbon nanotubes" Materials Research Bulletin, Vol. 37, pp. 313-318, 2002.
- [29] K. Eun-Young, K. Dong-Suk, A. Byung-Tae, "Synthesis of mesoporous TiO₂ and its application to photocatalytic activation of methylene blue and E. Coli," Bulletin of Korean Chemical Society, Vol. 30, pp. 193-196, 2009.



تاثیر افزودن نانو گرافیت بر سختی و چقرمگی شکست کامپوزیتهای ZrB2-SiC ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقهای

مهدی شاهدی اصل'، مهران جابری زمهریر'، زهره احمدی'، سروش پرویزی"*

^۱ استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران ۲ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران ^۳ استادیار دانشکده مهندسی مواد و فناوریهای نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

* parvizi@sru.ac.ir

چکیدہ:

اطلاعات مقاله: دریافت: ۳ دی ۱۳۹۶ پذیرش: ۲۴ اردیبهشت ۱۳۹۷

کلید واژه:

دیبوریـــد زیرکـــونیم، کاربیـــد سیلیسیم، تفجوشی پلاسمای جرقه ای، نانو گرافیت، سختی، چقرمگــی شکست

کامپوزیتهای دما بالای دی بورید زیر کونیم-کاربید سیلیسیم به روش تفجوشی پلاسمای جرفهای و با افزودن مقادیر مختلف نانو ورقههای گرافیت (۰، ۲/۵، ۵، ۲/۵ و ۱۰ درصد وزنی) ساخته شدند. تفجوشی مگاپاسکال به انجام رسید. تاثیر نانو ورقههای گرافیتی بر سختی و چقرمگی شکست نمونهها بررسی و مگاپاسکال به انجام رسید. تاثیر نانو ورقههای گرافیتی بر سختی و چقرمگی شکست نمونهها بررسی و تحلیل شد. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش میزان افزودنی نانو گرافیت، سختی کامپوزیتها کمابیش به صورت خطی از ۱۹/۵ گیگاپاسکال برای نمونه فاقد افزودنی به ۱۲/۱ گیگاپاسکال برای نمونه تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی نانو گرافیت کاهش یافت. عکس این روند درباره چقرمگی شکست نمونهها دیده شد به گونهای که از ۱۹/۵ گیگاپاسکال جذر متر در نمونه فاقد افزودنی به ۱۲/۱ گیگاپاسکال برای نمونه تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی نانو گرافیت کاهش یافت. عکس این روند درباره چقرمگی شکست نمونهها کامپوزیت دارای ک/۷ درصد وزنی نانو گرافیت افزایش یافت. افته سختی مونه ها با افزایش مقدار نانو گرافیت به نرمی ذاتی این ماده نسبت داده شد ولی ارتقای چشمگیر چقرمگی شکست با افزوده شد با توره می می می می ایر این ماده نسبت داده شد ولی ارتفای دوسرد.

۱– مقدمه

دی بورید زیر کونیم (ZrB₂) دارای پیوند شیمیایی غالب اشتراکی با ساختار AlB₂ هگزاگونال است. این ماده دمای ذوب بسیار بالا (بیش از ۳۲۰۰ درجه سانتی گراد)، مدول کشسان زیاد، سختی زیاد، مقاومت الکتریکی پایین، رسانش

گرمایی بالا و پایداری شیمیایی خوبی دارد [۱-۴]. برخورداری از این چنین ویژگیهایی، سبب شده است که سرامیکهای دیبورید زیرکونیم برای کاربردهای سازهای دما بالا همچون ابزارهای برش، سپرهای گرمایی در تجهیزات فراصوتی، بوتههای ذوب فلز و الکترودهای دما بالا سودمند باشد [۵-۷]. پژوهشهای نوین نشان داد که



چگالش کامل دیبورید زیرکونیم -بدون اعمال فشار بیرونی به هنگام فرآیند تفجوشی- دشوار است زیرا این ماده پیوند اشتراکی قوی و ضریب نفوذ در خود پایینی دارد و همچنین رشد ناهمسانگرد دانه و حبس شدن تخلخلهای ناشی از ساختار بلوری هگزاگونال، چگالش ماده را با چالش روبرو میسازد [۸–۹]. نیاز به سرامیکهای ZrB2 چگال برای نخستین بار در سازههای هستهای با مقاطع جذب نوترون بالا احساس شد و سپس با گسترش پژوهش درباره چگال شدن این ماده به برنامههای هوافضایی راه یافت زیرا چگالی

پایین، موجب افت خواص ترمومکانیکی میشود [۱۰]. در پژوهش های پیشین نشان داده شد که ZrB بدون افزودنی تنها به روش پرس گرم در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتیگراد با فشار ۲۰ تا ۳۰ مگاپاسکال یا در دماهای پایین تر (۱۷۹۰ تا ۱۸۴۰ درجه سانتیگراد) با فشار بسیار بالا (۱۸۰۰ تا ۱۵۰۰ مگاپاسکال) چگال میشود [۱۱]. در سال های اخیر، تفجوشی پلاسمای جرقهای نیز برای ساخت سال های اخیر، تفجوشی پلاسمای جرقهای نیز برای ساخت بریان پالسی DC و در پی بهبود سینتیک تفجوشی، منجر به تولید نمونههای چگال میشود [۲۱–۱۳]. اگرچه ZrB چگال مزایای بسیاری دارد، اما ویژگیهای ذاتی آن مانند چقرمگی شکست پایین (شکست زود هنگام به علت شکست ترد) و مقاومت اندک به اکسایش دما بالای آن هنوز نیز از محددیتهای بزرگ برای استفاده گسترده آن

یکی از روشهای غلبه بر مشکلات تولید سرامیکهای پایه ZrB₂، اصلاح ساختار و ترکیب (برای نمونه کاموپوزیت SiC و ZrB₂) است، به گونهای که همزمان با افزایش

چگالی، قابلیت تحمل بار نیز حفظ شود. هر چند چقرمگی شکست نامطلوب سرامیکهای ZrB₂-SiC همچنان مانعی برای کاربرد آن در محیطهای تهاجمی است. تا به امروز ذرات ZrO2 [۱۵]، ویـسکر SiC [۶۲]، فیبر کربن [۱۷]، گرافیت ورقهای [۱۸] و غیره در جهت چقرمه کردن کامپوزیتهای پایه ZrB₂ افزوده شدهاند. دمای انتقال فازی کامپوزیتهای پایه ZrB₂ افزوده شدهاند. دمای انتقال فازی 2rO₂ (نزدیک ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد) با توجه به دمای کاری پیش بینی شده برای سرامیکهای پایه ZrB₂ (بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد)، توانایی چقرمه کردن ذرات 2rO₂ را محدود کرده است. ویسکر SiC نیز به دلیل خطرات ناشی از بیماریزا بودن آنها پیشنهاد نمی شود [۱۹]. همچنین، تخریب و شکسته شدن فیبرهای کربنی، ویژگیهای این کامپوزیتها را تحت تاثیر قرار میدهد.

گرافیت به واسطه استحکام زیاد، دمای ذوب بالا، ساختار لایه ای و به تبع آن ویژگی روانسازی، مقاومت به شوک گرمایی خوب و چقرمگی شکست بالای آن، یک ماده جذاب برای کاربردهای دما بالا است [۲۰]. پژوه شگران ثابت کرده اند که چقرمگی شکست سرامیکهای -ZrB SiC با افزودن گرافیت ورقه ای که نسبت طول به عرض بالایی دارد، بیشتر بهبود مییابد. هم چنین، افزودن گرافیت به این کامپوزیت در مقایسه با کامپوزیت بدون افزودنی به این کامپوزیت در مقایسه با کامپوزیت بدون افزودنی میتواند از استحکام خمشی آن به میزان ۲۰۰ مگاپاسکال بکاهد [۳ و ۲۱]. اما در مقابل، کامپوزیت -SiC یکه و استحکام خمشی آن به میزان ۲۰۰ مگاپاسکال

خود را میتواند تا ۱۲۰ مگاپاسکال حفظ کند [۲۲]. در این پژوهش، تاثیر افزودن مقادیر مختلف نانو گرافیت بـر خواص مکانیکی کامپوزیتهـای ZrB₂-SiC کـه بـه روش





تفجوشی پلاسـمای جرقـهای سـاخته شـده اسـت، بررسـی خواهد شد.

۲- فعالیتهای تجربی

در ایس پژوهش، از پودر 2rB₂ (اندازه ذرات کمتر از ۲ میکرومتر و خلوص ۹۹/۹ درصد)، پودر SiC (اندازه ذرات کمتر از ۵۰۰ نانومتر و خلوص ۹۹ درصد) و نانو ورقه گرافیت (ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۵ مرافیت (ضخامت کمتر از ۱۰۰ نانومتر و خلوص ۹۹/۵ درصد) خریداری شده از شرکت Xuzhou Hongwu به عنوان مواد اولیه استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مورشی از این پودرها در شکل ۱ به نمایش درآمده است. پودرها بر اساس ترکیبهای از پیش تعیین شده برای نمونههای کامپوزیتی، توزین و همگن سازی شدند. در همه نمونههای کامپوزیتی با زمینه 2rB₂ ، ۲۵ درصد حجمی فاز تقویت کننده SiC افزوده شد. همچنین افزودنی نانو گرافیت در مقادیر گوناگون ۰، ۲/۵، ۵، ۷/۷ و ۱۰ درصد وزنی به

مجموعه ZrB₂-SiC اضافه شد. بدین منظور، پودرهای مواد اولیه نخست به صورت مجزا در اتانول به مدت ۶۰ دقیقه به روش فراصوتی پراکنده شدند و سپس اختلاط آنها با یکدیگر به مدت ۳۰ دقیقه به همان روش به انجام رسید. مخلوط پودر تهیه شده، روی یک هیتر مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شد و پس از تبخیر اتانول، در یک کوره خشک کن ساده برای خشک شدن کامل استقرار یافت. مخلوط پودر خشک شده، پس از خردایش از الک با مش مخلوط پودر ذشک شده، پس از خردایش از الک با مش کرافیتی پوشیده شده با فویل گرافیت، ریخته شد و فرآیند تفجوشی پلاسمای جرقهای در یک کوره پرس گرم تحت نظره (مدل 10-2013) ساخت چین انجام گرفت. امجره سانتی گراد به مدت زمان ۷ دقیقه و با اعمال فشار ۴۰ مگایاسکال به انجام رسید.









شکل ۱ – تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مواد اولیه: (الف) دیبورید زیر کونیم، (ب) کاربید سیلیسیم و (پ) گرافیت.

پس از پایان فرآیند تفجوشی پلاسمای جرقهای، لایههای گرافیت روی سطوح نمونهها با سنگ الماسه حذف و سپس نمونهها با استفاده از سنباده پرداخت شدند. چگالی بالک

کامپوزیتها به روش ارشمیدس و در محیط آب مقطر اندازه گیری شد. چگالی نظری نمونه ها نیز از روی قانون مخلوطها با توجه به درصد حجمی اجزای سازنده هر



کامیوزیت برآورد شد. از حاصل تقسیم چگالی بالک بر چگالی نظری هر نمونه، چگالی نسبی آن نمونه به دست آمد. سختی نمونهها با استفاده از یک دستگاه سختی سنجی ویکرز ساخت شركت كوپا پژوهش (مدل 123-10/KM2) و با اعمال نيروى ۵ کيلوگرم به مدت ۱۵ ثانيه (با ميانگين ۵ تکرار) به دست آمد. چقرمگی شکست نمونه ها از راه اندازه گیری مستقیم طول ترکهای ناشی از فرو رونده ویکرز و با فرمول پیشنهادی توسط انستیس و همکاران (رابطه ۱) تعیین شد. در این رابطه، E ضریب کشسانی، H_v سختی ویکرز، L نیروی فرو رونده و C میانگین نصف طول ترک ایجاد شده است. طول ترکها با استفاده از یک میکروسکوپ نوری (مدل Nikon Eclipse MA100) اندازه گیری شد.

$$K_{1C} = (0.016 \pm 0.004) \left(\frac{E}{H_{v}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{L}{C^{3}/2}\right)$$
 (V

ضریب کشسانی نیز توسط فرمول پیشنهاد شده از سوی نیلسن و همکاران (رابطه ۲) تخمین زده شد. در این رابطه، ضریب کشسانی نظری یک کامپوزیت فرضی صد درصد E_0 چگال است که به کمک قانون مخلوطها برآورد شده است. ضریب کشسانی SiC ،ZrB₂ و گرافیت به ترتیب ۵۰۰، ۴۱۰ و ۱۵ گیگاپاسکال در نظر گرفته شد. همچنین P نشان دهنده درصد حجمی تخلخلها و ρ ضریب شکل نیلسن (برابر ۲/۴) فرض شده است.

$$E = E_0 \frac{(1-P)^2}{1+\frac{P}{\rho-1}}$$
 (Y

ریزساختار سطوح شکست و پرداخت شده نمونههای تفجوشی پلاسمای جرقهای شده به کمک میکروسکوپ

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶

الكترونى روبشى (مدل Tescan Mira3) ساخت جمهـورى چک FESEM مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز شیمیایی عنصری نیز به روش طیف سنجی پراکندگی انرژی با یردازشگر یرتو ایکس (DXP-X10P) انجام شد.

تاثیر افزودن نانو گرافیت بر سختی و چقرمگی شکست کامپوزیتهای ...

۳- نتايج و بحث

چگالی نسبی هر ماده، یکی از شاخص های تعیین کننده خواص مكانيكي (از جمله سختي، چقرمگي و استحكام خمشی) آن ماده است. برای نمونه، تخلخل های موجود در یک نمونه، هیچ گونه مقاومتی در برابر فـشار وارده ناشـی از فرو رونده ویکرز از خود نشان نمیدهند و از این رو، تغییر شکل در سطح قطعه در معرض آزمون سختی سنجی، آسان تر رخ میدهد و عدد سختی کمتری گزارش میشود. از همین رو، سختی کامپوزیتهای دارای تخلخل بالا، پایین تر از کامپوزیت، ای چگال است. نمودار چگالی نسبی نمونه های کامپوزیتی ZrB₂-SiC بر حسب میزان نانو گرافیت افزوده شده در شکل ۲ به نمایش درآمده است. همان گونه که در این شکل دیده میشود، به جز نمونه دارای ۱۰ درصد وزنی که آن نیز کمتر از ۲ درصد تخلخل دارد، همه نمونههای دیگر به چگالی نسبی ۱۰۰ درصد نزدیک شدهاند. بنابراین به نظر می رسد که افزودن نانو گرافیت در شرایط فرآوری پژوهش کنونی، تاثیر چندان مشهودی بر چگالش این کامپوزیتها نداشته باشد. هر چند افزودن ۵ درصد وزنی نانو گرافیت، چگالی را به سبب تشکیل فازهای درجای با چگالی ذاتی بیشتر که مهـمتـرین آنها فاز ZrC با چگالی نظری ۶/۷ گرم بر سانتیمتر مکعب و چگال تر از هر سه پودر SiC ،ZrB₂ و گرافیت است،



اندکی افزایش میدهد ولی مقادیر بالاتر این افزودنی موجب افت میزان چگالش میشود که دلیل آن را می توان به آگلومره شدن ورقههای گرافیتی نسبت داد. شایان ذکر است که فاز ZrC در پی واکنش شیمیایی افزودنی گرافیت (به

عنوان منبع کربنی) با ناخالصی های اکسیدی روی سطح ذرات پودر ZrB₂ تشکیل شده است. جزییات بیشتر و دقیق تر در این ارتباط در قالب یک مقاله جداگانه ارایه شده است [۲۳].



شکل ۲- چگالی نسبی نمونههای کامپوزیتی بر حسب میزان نانو گرافیت افزوده شده.

گرم ساخته شده بود، چگالی نسبی ۹۳/۲ درصد و سختی ویکرز ۱۳/۱ گیگاپاسکال گزارش شده است [۲۴]. با همین مقایسه میتوان به اهمیت دستیابی به چگالی کامل در کامپوزیتها و تاثیر آن روی مقدار سختی پی برد. همچنین مقدار سختی نمونه چگال و دارای ۵ درصد وزنی نانو گرافیت، برابر ۱۶/۶ گیگاپاسکال اندازه گیری شد که کمابیش با عدد سختی گزراش شده (۱۶/۵ گیگاپاسکال (۲۴]) برای یک نمونه مشابه کامپوزیت چگال پرس گرم شده یکسان است. همان گونه که در نمودار شکل ۴ دیده میشود، سختی کامپوزیتها با افزایش میزان افزودنی نانو گرافیت، تقریباً به صورت خطی کاهش مییابد. با توجه به

ویکرز در آزمون سختی سنجی با نیروی ۵ کیلوگرمی بر نمونههای کامپوزیتی فاقد افزودنی و دارای ۲/۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت را نشان میدهد. در شکل ۴ نیز، عدد سختی ویکرز نمونههای کامپوزیتی به عنوان تابعی از مقدار نانو گرافیت افزوده شده به نمایش درآمده است که از ۱۹/۵ گیگاپاسکال برای نمونه فاقد افزودنی نانو گرافیت تا ۱۲/۱ در تغییر است. در این پژوهش، سختی کامپوزیت چگال و فاقد افزودنی به ۱۹/۵ گیگاپاسکال رسید که در قیاس با سایر نمونهها بیشترین عدد سختی را دارد. در یک پژوهش

شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نوری از محل اثر فرو رونده



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ نوری از محل اثر فرو رونده ویکرز در آزمون سختیسنجی با نیروی ۵ کیلوگرمی بر نمونههای کامپوزیتی فاقد افزودنی و دارای ۲/۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت را نشان میدهد. در شکل ۴ نیز، عدد سختی ویکرز نمونههای کامپوزیتی به عنوان تابعی از مقدار نانو گرافیت افزوده شده به نمایش درآمده است که از ۱۹/۵ تیگاپاسکال برای نمونه فاقد افزودنی نانو گرافیت تا ۱۲/۱ در تغییر است. در این پژوهش، سختی کامپوزیت چگال و فاقد افزودنی به ۱۹/۵ گیگاپاسکال رسید که در قیاس با سایر نمونهها بیشترین عدد سختی را دارد. در یک پژوهش

گرم ساخته شده بود، چگالی نسبی ۹۳/۲ درصد و سختی ویکرز ۱۳/۱ گیگاپاسکال گزارش شده است [۲۴]. با همین مقایسه میتوان به اهمیت دستیابی به چگالی کامل در کامپوزیتها و تاثیر آن روی مقدار سختی پی برد. همچنین مقدار سختی نمونه چگال و دارای ۵ درصد وزنی نانو گرافیت، برابر ۱۶/۶ گیگاپاسکال اندازه گیری شد که کمابیش با عدد سختی گزراش شده (۱۶/۵ گیگاپاسکال (۲۴]) برای یک نمونه مشابه کامپوزیت چگال پرس گرم شده یکسان است. همان گونه که در نمودار شکل ۴ دیده میشود، سختی کامپوزیتها با افزایش میزان افزودنی نانو گرافیت، تقریباً به صورت خطی کاهش مییابد. با توجه به اینکه همه نمونههای کامپوزیتی کمابیش به چگالی نسبی کامل رسیدهاند، کاهش در مقدار سختی را می توان به افزایش میزان افزودنی نانو گرافیت که ذاتاً مادهای نرم



شکل ۳– تصاویر میکروسکوپ نوری از محل اثر فرو رونده ویکرز برای سختیسنجی نمونههای کامپوزیتی (الف) فاقد افزودنی نانو گرافیت و (ب) دارای ۲/۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت.

۴۶ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶





شکل ۴- سختی ویکرز نمونههای کامپوزیتی بر حسب میزان نانو گرافیت افزوده شده.

یکی از ترکهای ایجاد شده در گوشه اثر ناشی از فرو رونده ویکرز در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داده شده در شکل ۵ برای نمونه کامپوزیتی فاقد افزودنی نانو گرافیت به نمایش درآمده است. مقادیر برآورد شده برای چقرمگی شکست نمونه های کامپوزیتی بر پایه رابطه انستیس نیز در شکل ۶ نمایش شده است. همان گونه که در این نمودار دیده می شود، چقرمگی شکست نمونه چگال فاقد افزودنی نانو گرافیت برابر ۴/۳ مگاپاسکال جذر متر است. عدد گزارش شده برای یک نمونه کامپوزیتی مشابه که به روش پرس گرم تفجوشی شده و به چگالی نسبی ۹۳/۲ درصد رسیده است، برابر ۳/۸ مگاپاسکال جذر متر به دست آمد. با این مقایسه، اثر منفی تخلخل زیاد روی چقرمگی شکست نمونههای کامپوزیتی نیز آشکار میشود. به طور کلی، افزودن SiC به سرامیکهای پایه ZrB₂ نه تنها باعث بهبود چگالی و سختی می شود، بلک و روی مقدار چقرمگی شکست کامپوزیتها نیز سودمند است. همان گونه که به روشنی در نمودار شکل ۶ دیده می شود، عدد چقرمگی شکست نمونههای کامپوزیتی با افزایش درصد وزنی نانو

گرافیت افزایش می یابد به طوری که برای نمونه دارای ۷/۵ درصد وزنی نانو گرافیت به مقدار بیشینه ۸/۲ مگاپاسکال جذر متر می رسد. البته شایان ذکر است که در این پژوهش، امکان اندازه گیری چقرمگی شکست برای نمونه دارای ۱۰ درصد وزنی نانو گرافیت فراهم نشد، زیرا به سبب وجود بیش از حد نانو ورقههای گرافیتی در ریزساختار نمونه، طول ترکهای ناشی از فرو رونده ویکرز به آسانی قابل شناسایی و اندازه گیری نبود.



شکل ۵– تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ترک ایجاد شده در گوشه اثر ناشی از فرو رونده ویکرز در نمونه کامپوزیتی فاقد افزودنی نانو گرافیت.

تاثیر افزودن نانو گرافیت بر سختی و چقرمگی شکست کامپوزیتهای ...



شکل ۶- چقرمگی شکست نمونههای کامپوزیتی بر حسب میزان نانو گرافیت افزوده شده

افزایش چشمگیر در مقدار چقرمگی شکست نمونههای کامپوزیتی را می توان به تاثیر هم افزاینده حضور هم زمان فازهای کاربید سیلیسیم با اندازه زیر میکرونی و نانو ورقههای گرافیتی نسبت داد. شایان ذکر است که افزون بر اینها، به کار بردن نانو گرافیت موجب تشکیل فازهای درجای جدیدی همچون کاربید زیرکونیم و کاربید بور نیز در ریزساختار نهایی کامپوزیتها می شود. این فازهای جدید بر اثر احیای ناخالصی های اکسیدی حاضر در سطح ذرات دی بورید زیرکونیم، همچون اکسید زیرکونیم (زیرکونیا) و اکسید بور (بوریا) پدیدار شدهاند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرو رونده ویکرز در سطح پولیش شده نمونههای کامپوزیتی فاقد افزودنی نانو گرافیت و دارای ۷/۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت در شکل ۷ نشان داده شدهاند. به طور کلی، مسیر گسترش ترک هر چه دارای پیچ و خمهای بیشتری باشد، نمونه مربوطه دارای چقرمگی شکست بیشتری خواهد بود. در واقع، پر پیچ و خم بودن مسیر پیشروی ترک یک شاخص کیفی از جذب بیشتر انرژی ترک به هنگام گسترش آن است. برهمکنش ترکهای ناشی از فرو رونده ویکرز با

فازهای ثانویه موجود در یک ماده کامپوزیتی منجر به انحراف ترک می شود. هر چه شمار و زاویه انحراف بی شتر باشد –که به دلیل تنوع فازهای ثانویه در نمونههای تقویت شده با نانو ورقههای گرافیتی احتمال بیشتری دارد- نمونه كامپوزيتي به چقرمگي شكست بالاتري دست خواهد يافت. فازهای ثانویه نه تنها ممکن است از آغاز بـه مخلـوط پـودر افزوده شده باشد، بلکه امکان دارد که به هنگام فرآیند تفجوشی به صورت درجا در نمونه کامپوزیتی به وجود آیند. افزون بر انحراف ترک، سازوکارهای چقرم هسازی دیگری همچون پل زدن ترک، انشعاب ترک و شکسته شدن ذرات SiC بزرگ نیز در نمونههای کامیوزیتی دیده می شود. بنابراین، افزایش مقدار چقرمگی شکست کامپوزیتهای تقویت شده با نانو ورقههای گرافیت را می توان به فعال شدن سازوکارهای یاد شده نسبت داد. پدیده انحراف ترک به خوبی در شکل ۲-الف نمایان است و ترک به مجرد اینکه به فاز کاربید سیلیسیم می رسد، مسیر حرکت خود را تغییر داده است. انشعاب ترک نیز آشکارا در نمونه کامیوزیتی تقویت شدہ با نانو گرافیت (شکل ۷–ب) دیدہ مے شود کے ناشی از برهمکنش ترک با فاز نرم گرافیت است. بهبود



چقرمگی شکست نمونههای گرافیت دار را می توان به نسبت ظاهری بالای نانو ورقههای گرافیت و سستی پیوند میان لایههای آن با دیگر فازها نیز نسبت داد که شانس وقوع انحرافها و انشعابهای ترک را افزایش می دهد. افزون بر موارد گفته شده، وقوع سازوکار بیرون زدن نانو ورقههای گرافیت نیز در سطح مقطع شکست کامپوزیت تقویت شده با ۵ درصد وزنی نانو گرافیت نمایان است (شکل ۸). رخ دادن این پدیده، نشان دهنده برهم کنش میان ترکها با ریز ساختار ماده به واسطه تنش های پسماند ناشی از

ناسازگاری خواص ترمومکانیکی فازهای مختلف موجود در فصل مشترک کامپوزیت به هنگام پیشروی ترک است. در واقع به دلیل وجود اختلاف در مقادیر ضرایب انبساط گرمایی و مدولهای کشسان اجزای مختلف کامپوزیت (شامل مواد اولیه به کار رفته در مخلوط پودر و فازهای درجای جدید تشکیل شده به هنگام فرآیند تفجوشی کامپوزیت)، پدیدار شدن تنشهای پسماند اجتناب ناپذیر است. در شکل ۸، بروز تنش های پسماند در اطراف نانو ورقههای گرافیت را می توان از روی طرح کرنش ایجاد شده در آنها تشخیص داد.



شکل ۷– تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرو رونده ویکرز در سطح پولیش شده نمونههای کامپوزیتی (الف) فاقد افزودنی نانو گرافیت و (ب) دارای ۷/۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت.



شکل ۸– تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع شکست نمونه کامپوزیتی دارای ۵ درصد وزنی افزودنی نانو گرافیت.

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 🛉



and properties of ZrB2-based ceramics," Journal of Materials Processing & Manufacturing Science, vol. 9, no. 2, pp. 156-170, 2000.

- [2] F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi, "Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics," Materials Science and Engineering A, vol. 346, pp. 310-319, 2003.
- [3] A. L. Chamberlain, W. G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, D.T. Ellerby, "Highstrength zirconium diboride-based ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 87, no. 6, pp. 1170-1172, 2004.
- [4] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi,
 "A processing-microstructure correlation in ZrB2-SiC composites hot-pressed under a load of 10 MPa," Universal Journal of Materials Science, vol. 3, no. 1, pp. 14-21, 2015.
- [5] S. Q. Guo, "Densification of ZrB2-based composites and their mechanical and physical properties: A review," Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, no. 6, pp. 995-1011, 2009.

۴– نتیجهگیری

در این پژوهش، تاثیر مقدار افزودنی نانو ورقههای گرافیت بر خواص مكانيكي كاميوزيتهاي ZrB₂-SiC ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقهای بررسی شد. در این راستا، کامپوزیت فاقد افزودنی گرافیت و کامپوزیتهای تقویت شده با نانو ورقههای گرافیتی به میـزان ۲/۵، ۵، ۷/۷ و۱۰ درصد وزنی به روش تفجوشی پلاسمای جرقهای در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۷ دقیقه با فشار ۴۰ مگایاسکال در شرایط خلاء ساخته شدند. با افزایش میزان افزودنی نانو گرافیت از ۲۰ تا ۱۰ درصد وزنی، به دلیل نرم بودن ذاتی این نانو ماده، سختی کامپوزیت از ۱۹/۵ گیگایاسکال به ۱۲/۱ گیگایاسکال کاهش یافت. با این وجود چقرمگی شکست از ۴/۳ مگاپاسکال جذر متر برای نمونه تقویت نشده تا ۸/۲ مگایاسکال جـذر متـر بـرای کامیوزیـت تقویت شده با ۷/۵ درصد وزنی نانو گرافیت ارتقا یافت که به فعال شدن سازوکارهای گونـاگون چقرمـه شـدن در ایـن کامیوزیتها نسبت داده شد.

۵– تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی طبق قرارداد شماره ۶۹۲۲ مورخ ۹۶/۴/۳ به انجام رسیده است.

مراجع

A. Bellosi, F. Monteverde, D.D.
 Fabbriche, C. Melandri, "Microstructure

🔥 دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



- [11] D. Kalish, E.V. Clougherty, K. Kreder, "Strength, fracture mode, and thermal stress resistance of HfB2 and ZrB2," Journal of the American society, vol. 52, no. 1, pp. 30-36, 1969.
- [12] M. Shahedi Asl, Z. Ahmadi, S. Parvizi,
 Z. Balak, I. Farahbakhsh, "Contribution of SiC particle size and spark plasma sintering conditions on grain growth and hardness of TiB2 composites," Ceramics International, p. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.121, 2017.
- [13] Balbo, D. Sciti, "Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB2–MoSi2 ultrahigh-temperature ceramics," Materials Science and Engineering A, vol. 475, p. 108–112, 2008.
- [14] W. M. Guo, G. J. Zhang, Y. M. Kan, P. L. Wang, "Oxidation of ZrB 2 powder in the temperature range of 650–800 C," Journal of Alloys and Compounds, vol. 471, pp. 502-506, 2009.
- [15] D. J. Chen, W. J. Li, X. H. Zhang, P. Hu,
 J.C. Han, C.Q. Hong, W.B. Han,
 "Microstructural feature and thermal shock behavior of hot-pressed ZrB2–

- [6] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi,
 B. Nayebi, "A fractographical approach to the sintering process in porous ZrB2– B4C binary composites," Ceram. Int, vol. 41, p. 379–387, 2015.
- [7] S. M. Zhu, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, "Enhanced densification and mechanical properties of ZrB 2–SiC processed by a preceramic polymer coating route," Scripta Materialia, vol. 59, p. 123–126, 2008.
- [8] S. Zhu, W. G. Farenholtz, G. E. Hilmas, Sh. C. Zhang, "Pressureless Sintering of Zirconium Diboride Using Boron Carbide and Carbon Additions," Journal of American Ceramic Society, vol. 90, pp. 3660-3663, 2007.
- [9] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, "Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium," Journal of the American Ceramic Society, vol. 90, no. 5, pp. 1347-1364, 2007.
- [10] F. Monteverde, "Ultra-high temperature HfB2–SiC ceramics consolidated by hotpressing and spark plasma sintering," Journal of alloys and compounds, vol. 428, pp. 197-205, 2007.

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 🚺

polycrystalline graphite: the role in mixed mode fracture," Carbon, vol. 37, pp. 1633-1639, 1999.

- [21] Rezaie, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, "Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB2-SiC," Journal of Materials Science, vol. 42, pp. 2735-2744, 2007.
- [22] S. Zhou, Z. Wang, W. Zhang, "Effect of flake graphite orientation on microstructure and mechanical properties of ZrB2–SiC–graphite composite," Journal of Alloys and Compounds, vol. 485, p. 181–185, 2009.
- [۲۳] ز. احمدی، م. جابری زمهریر، م. شاهدی اصل، س. پرویزی، «تاثیر افزودنی نانو گرافیت بر رفتار چگالش کامپوزیتهای دیبورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای»، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، پذیرفته شده .(١٣٩۶)
- [24] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, R. Abedi Kondolaji, H. Nasiri, "Influence of graphite nano-flakes on densification and mechanical properties of hot-pressed ZrB2-SiC composite," Ceramics International, vol. 41, p. 5843-5851, 2015.

SiC-ZrO2 composite," Materials Chemistry and Physics, vol. 116, pp. 348-352, 2009.

- [16] S. Y. Du, L. Xu, X. H. Zhang, P. Hu, W.B. Han, "Effect of sintering temperature and holding time on the microstructure and mechanical properties of ZrB2-SiCw composites," Materials Chemistry and Physics, vol. 116, pp. 76-80, 2009.
- [17] F. Y. Yang, X. H. Zhang, J. C. Han, S. Y. Du, "Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB2-SiC ceramic matrix composites," Materials Letters, vol. 62, pp. 2925-2927, 2008.
- [18] X. Zhang, Z. Wang, X. Sun, W. Han, C. Hong, "Effect of graphite flake on the mechanical properties of hot pressed ZrB2-SiC ceramics," Materials Letters, vol. 62, p. 4360-4362, 2008.
- [19] R. Barea, M. Belmonte, I. Osendi, P. "Thermal conductivity Miranzo, of Al2O3/SiC platelet composites," Journal of European Ceramic Society, vol. 23, pp. 1773-1778, 2003.
- [20] M. Li, M. Tsujimura, M. Sakai, "Crackface grain interlocking/bridging of a

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 57



مطالعه سنتز سرمتهای پر استحکام TiW)C/CN-Ni) و تاثیر کاربیدهای ثانویه بر ریزساختار و خواص مکانیکی

سید مهدی رفیعائی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، اصفهان، ایران

rafiaei@gut.ac.ir

چکيده:	اطلاعات مقاله:
در این پژوهش ابتدا پودرهای متشکل از TiO ₂ ,WO ₃ و C را مخلوط و پس از آسیاب شدن بـا گلولـههـای	دریافت: ۹ اسفند ۱۳۹۶
کاربید تنگستنی، فرآیند احیا بصورت جداگانه تحت خلا و در مجاورت N ₂ انجام پـذیرفت. پـس از مخلـوط	پذیرش: ۶ خرداد ۱۳۹۷
پودر با Ni و کاربیدهای ثانویه، سرمتهایی با پایه Ni اC/C _{0.7} N0.3-20 از (Ti _{0.93} W0.07) طـی عملیـات تـف	
جوشی در ۱۵۱۰درجه سانتیگراد فرآوری گردیدند. برای ارزیابی و مطالعه مواد سنتز شـده از آنـالیزگر پـراش	·n÷la 1.15
اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپهای الکترونی روبشی (SEM)، آنالیزگر کمی سنج عنصری (EDS)،	
میکروسکوپ عبوری روبشی (STEM) و سختی سنج مورد استفاده قــرار گرفـت. بــا بررسـی سـاختارهای	سرمت، کاربید ثانویه، ریـز سـاختار،
میکروسکوپی متشکل از هسته/لایه اطراف، مشاهده شد که اضافه شدن کاربید ثانویه و همچنین بکارگیری	خواص مکانیکی.
N2 در مرحله احیا تأثیر قابل توجهی در اندازه ذرات ریزساختار سرمت دارد. با اضافه شدن N2، انـدازه ذرات	
ساختار میکروسکوپی سرمتهایC(Ti0.93W _{0.07}) به میزان حدودا ۳ میکرومتر کاهش پیدا نمود. در ایـن	
تحقیق نشان داده شد که با افزایش کاربید مولیبیدن از ۲ به ۸ درصد میزان هر دو عنصر W و Mo در ناحیه	
هسته ذرات کاهش می یابد. درصدهای وزنی W و Mo بـه ترتیب از ۱۱/۲۰ بـه ۵۰/۱۹ و ۱۴/۰ بـه ۸۰/۱	
تغییر یافتند. همچنین در لایه اطراف هسته، درصد وزنی M0/ز ۶۷/۴ به ۴۳/۱۱ افزایش قابل تـوجهی پیـدا	
نمود. علاوه بر این، با افزایش تنها ۲ درصدکاربید مولیبیدن، سختی این مـاده مرکـب بـصورت چـشمگیری	
افزایش یافت.	

بودن، اهمیت مواد مرکب سرمتی بسیار بیش از گذشته احساس می گردد. استفاده از این مواد پیشرفته در کلاه ک سر موشکها، خودروهای ضد گلوله، ابزار برش، محیطهای خورنده و تراش فلزات سخت از جمله کاربردهایی هستند که سرمتها را در زمره مواد استراتژیک و مهم قرار دادهاند

۱– مقدمه

در طی سالهای اخیر به علت نیاز روز افزون به قطعاتی با خواص سختی و استحکام بسیار بالا، مقاومت مناسب در برابر شوکهای حرارتی، خواص ضد سایشی و ضد ضربه



عاری از N₂ باشد تغییراتی شدید در سایز دانههای ریز ساختار و خواص نهایی سرمت تولید شده بوجود میآورد. مروری بر تحقیقات انجامشده نشان میدهد که ترکیبات کاربیدی و کربونایترایدی دارای خواص مکانیکی بسیار متمایزی می باشند؛ لذا مطالعات وسیعی بر این مواد و شبیهسازی آنها صورت گرفتهاست [۶–۷]. اما متاسفانه با توجه به مطالعات وسیعی که در این رابطه انجام گرفت مشخص گردید که در سرمتهایی با پایه TiC و با حضور کاربیدهای ثانویه، اثر N_2 کمتر مورد بررسی و تحقیق قرار گرفتهاست. لذا با توجه به تاریخچه مذکور، در این کار تحقیقاتی اثار N₂ و همچناین اضافه شدن Mo₂C بار ریزساختار و خواص مکانیکی سرمت های پراستحکام TiW)C/CN-Ni) مورد پژوهش و ارزیابی قرار گرفتهاست. نمونههای سرمت مورد نظر با استفاده از روش آسیاب مکانیکی، فرآیند احیا و سپس تفجوشی فرآوری گردیدند. در این روش ابتدا پودر مواد اولیه توسط آسیاب مکانیکی O_2 بهخوبی مخلوط و سپس در فرآیند احیا C جانشین موجود در ترکیبات می گردد. در نهایت نیز فرآیند تف جوشی برای ذوب زمینه فلزی و تولید سرمت انجام می گردد. در مرحله بعد نیز اثر N₂ بر روی ساختار میکروسکوپی سرمتهای با یایه TiC مورد تحقیق و تفحص قرار گرفت.

۲- فعالیتهای تجربی

۲-۱- آماده سازی نمونهها

در این تحقیق ابتدا مواد اولیه شامل پودرهای TiO₂، WO₃، TiO₂ و WO₃ و ۲/۲ C و Ni که بهترتیب دارای اندازه ذرات ۲۵، ۲۰، ۷/۱ و ۲/۴ میکرومتر و خلوص ۹۹ درصد بودند از شرکت سیگما آلـدریچ [۱–۲]. شایان ذکر است که اخیرا استفاده از سرمتها برای ساخت آند مورد نیاز در سلولهای سوخت گزارش شده است که این امر بهخوبی پتانسیل بالای این مواد مرکب در طیف بسیار وسیعی از صنایع مختلف را نشان میدهد [۳]. از طرف دیگر فرآوری این مواد مرکب که در ساخت آنها از مواد سرامیکی سخت و همچنین مواد فلزی انعطاف پذیر استفاده می گردد به لحاظ دانش فنی و همچنین تجهیزات مورد نیاز به سرمایهگذاری بزرگی احتیاج دارد و بهمین جهت در طی سالهای گذشته تنها کشورهای معدودی از جهان بهعنوان تولید کنندگان این محصولات استراتژیک در جهان مطرح بودهاند. از فلزاتی که ترکیبات کاربیدی و کربونیترایدی آنها بعنوان پايه اين نوع از مواد مورد توجه دانشمندان و پژوهشگران بودهاند فلزات Ti و W میباشند [۴]. این دو فلز با توجه به میل ترکیبی بسیار بالایی که نسبت به C و N₂ از خود نشان میدهند جایگاه والایی را در صنعت ساخت این مواد پیشرفته کسب نمودهاند. در حقیقت ترکیبات (Ti,W)C و Ti,W)CN ميتوانند با فلزاتي چون Ni يا Co که خواص ترکنندگی مطلوبی از خود نشان میدهند مخلوط و یک ماده کامپوزیتی را بوجود بیاورند [۵]. همچنین با اضافه نمودن کاربیدهای ثانویه به ترکیب مذکور می توان خواص مکانیکی بسیار مطلوب و ایده آلی را برای این مواد رقم زد. حال طبق تحقيقات پيشين اندازه دانههاي ريز ساختار و همچنین خواص مکانیکی تشکیل شده از مواد (Ti,W)CN در مقایسه با ترکیبات (Ti,W)C) بسیار متفاوت می باشد. به بیان دیگر زمانی که مخلوط مواد TiO₂ و WO₃ و همچنین گرافیت تحت فرآیند احیا قرار می گیرند نوع اتمسفر کورہ اعم از اینکہ این اتم سفر حاوی N₂ یا

ک⁴ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



خریداری گردید. ذرات WO₃ ،TiO₂ و C توسط یک آسیاب مکانیکی پرانرژی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و در یک دوره زمانی ۲۰ ساعته بهخوبی با یکدیگر مخلوط شدند. لازم به ذکر است در این فرآیند جهت خرد و مخلوط شدن ذرات پودر مصرفی از گلولههای کاربید تنگستن با قطر ۷ میلیمتر و با نسبت وزنی گلوله به پودر معادل ۴۰ به ۱ استفاده گردید. ضمناً در این تحقیق محفظ اهایی که مخلوط پودر و گلولههای مذکور در آن قرار گرفتند دارای جنس کاربید تنگـستن بودنـد. بمنظـور توليـد ترکيبات C(TiW) و TiW)CN) به ترتيب از عمليات حرارتي احيا در خلا و در حضور اتمسفر حاوی N₂ با فشار مشخص در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد استفاده گردید. پودر سرمت نهایی با مخلـوط کردن پودر محلول جامد با Mo₂C و پودر Ni تشکیل می گردد. این مخلوط در استوانههای حاوی استون ریخته شده و با استفاده از یک آسیاب افقی و به کمک گلولههای فولادی به مدت ۲۴ ساعت آسیاب شد. درادامه مخلوط حاصل به کمک یک آون به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. سپس نمونههای دیـسکی شـکلی از این پودر با قطر ۱ سانتیمتر و تحت فشار ۱۲۵ مگاپاسکال توسط یک دستگاه پرس هیدرولیک آماده و تحت عملیات تف جوشی قرار گرفتند. به منظور آمادهسازی نهایی نمونهها، از فرآیندهای سنگ زنی، سنباده زنی و پولیش استفاده گردید.

۲-۲- مشخصه یابی نمونه ها

در مقاله حاضر ساختار کریستالوگرافی پودرهای فرآوریشده با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (X-Ray) با تابش cu-Ka و با طول موجی معادل ۵۴۱۸/۱ آنگستروم مورد مطالعه قرار گرفتند. سپس ساختار میکروسکوپی سرمتهای

سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به یک آنالیزور کمیت سنج عنصری (EDS) و میکروسکوپ الکترونی عبوری روبشی (STEM) بررسی شد. همچنین به منظور اندازه گیری سختی سرمتها یک دستگاه سختی سنج ویکرز با اعمال بار ۳۰ کیلوگرم به خدمت گرفته شد. لازم به توضیح است که چقرمگی شکست این سرمتها با استفاده از معادلاتی که توسط شتی شکست این سرمتها با استفاده از معادلاتی که توسط شتی و همکارانش ارائه شدهاست محاسبه گردید [۸]. مطابق با رابطه شتی، چقرمگی شکست از رابطه β عددی ثابت و برابر رابطه شتی، چقرمگی شکست از رابطه معددی ثابت و برابر مابطه شتی، و تابعی از جنس تنش میباشند که برحسب مقادیر هندسی اثر بجا مانده از فرورونده بر سطح مورد نظر محاسبه می گردند.

۳- نتايج و بحث

۳-۱- آزمون پراش بـا اســتفاده از اشــعه ایکس

در شکل ۱ نتایج آزمون پراش اشعه X برای ترکیب CN(Ti_{0.93}W_{0.07}) نشان دا ده شده است. مطابق با این تصویر دیده می شود که پیکهای تشکیل شده دقیقا منطبق با الگوی پراش با شماره ۰۴۲-۱۴۸۹ می باشد که این امر مؤید تشکیل یک محلول جامد کامل CN(Ti_{0.93}W_{0.07}) بدون شکل گیری هر گونه فاز دیگر و بدون ناخالصی است. همچنین واضح است که به دلیل آنکه مقدار عنصر W در محلول جامد مذکور بسیار کم است، انحراف پیکهای حاصل نسبت به الگوی ارائه شده بسیار ناچیز می باشد. با



استفاده از رابطه شیرر، $D=0.9\lambda/\beta \cos\theta$ ، که در آن λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه پراش و β عرض پیک در نصف ارتفاع میباشند اندازه متوسط بلورکها (D) برابر ۹۵ نانومتر محاسبه گردید. در مطالعهی دیگری که بصورت جداگانه و

با استفاده از میکروسکوپ SEM انجام گرفت نشان داده شدهاست که اندازه پودر در محدوده ۳۰۰ ۱۵۰- نانومتر است که این نتیجه به آنچه از آزمون پراش اشعه ایکس به دست آمد نسبتاً نزدیک می باشد [۹].



(JCPDS: 042-1489), Ti(C_{0.7}N_{0.3}) و (Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3}) مربوط به ترکیبات (XRD و XRD) و (Ti_{0.93}W_{0.07})

۲-۳- بررسی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ SEM

(TiW)C-Ni شکل ۲ ریزساختارهای مربوط به سرمتهای C-Ni (TiW)C-Ni و و TiW)CN-Ni را پس از اضافه شدن مقادیر مختلفی از Mo₂C نشان میدهد. نکته بسیار واضح و مشخصی که در ایـن شـکل دیـده مـیشـود آناسـت کـه نـرخ رشـد ذرات Ti ($x_{1.x}N_x$) Ti است که ایـن امـر به دلیل این واقعیت است که N_2 اثر تثبیت کننـدگی اثبـات به دلیل این واقعیت است که N_2 اثر تثبیت کننـدگی اثبـات شدهای بر روی فاز TiC دارد [۱۰–۱۱]. این همـان انـرژی شدهای بر روی فاز TiC دارد [۱۰–۱۱]. این همـان انـرژی آزاد گیبس برای تشکیل ($x_{1.x}N_x$) است که بـا افـزایش میـزان N_2 ، کـاهش مـییابـد. همچنـین محاسـبات ترمودینـامیکی نـشان مـیدهنـد کـه میـزان پایـداری Ti(C_{0.3}N_{0.7})

سانتیگراد بیش از $(C_{0.7}N_{0.3})$ میباشد [۱۰]. این مهم به خاطر میل زیاد همنشینی میان Ti ک و N₂ در سیستم میباشد [۱۲]. هر چقدر پایداری فاز کاربید بالاتر باشد میزان انحالال و پس از آن درشت شدن فاز (C.3N0.7) کندتر و با تاخیر همراه خواهد بود. مقایسه قسمتهای (الف) و (د) از شکل ۲ نشان میدهد که حضور N₂ بطور مؤثری اندازه دانه را از ۶/۳ میکرومتار به ۷/۰ میکرومتار کاهش میدهد. همچنین مطابق با تصاویر مربوط به شکل ۲ (الف)، (ب) و (ج)، کاهش قابل توجهی از اندازه ذرات در اثر افزوده شدن ۲ و ۸ درصد کاربید مولیبیدن دیده میشود. در مقابال دیده میشود که اثر افزودن این کاربید بر سایز دانه ها در سرمتهای کربونایترایدی بسیار ضعیف و جزئی میباشد.

م دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶





(Ti_{0.93}W_{0.07})C-8Mo₂C-20Ni (ج (Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo₂C-20Ni (ب ب) $(Ti_{0.93}W_{0.07})$ C -20Ni (شكل ۲ – تصاوير SEM (Ti_{0.93}W_{0.07})C -20Ni (ب ب) $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ -8 Mo₂C-20Ni ($(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ -2Mo₂C-20Ni ($(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ -2Ni () $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ -8 Mo₂C-20Ni () $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ -2Mo₂C-20Ni () $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})$ -2Ni () $(Ti_{0.93}W_{0.7})(C_{0.7}N_{0.3})$ -2Ni () $(Ti_{0.93}W_{0.7$

بـه سـرمتهـای Ti_{0.93}W_{0.07})CN_{0.3}-2Mo₂C-20Ni و (Ti_{0.93}W0.07)CN_{0.3}-8Mo₂C-20Ni در شـــکل ۳ نمایش داده شده است. در این تـصاویر دیـده مـیشـود کـه افزایش مقادیر کاربید مولیبیدن منجر به کاهش اندازه دانهها از حدود ۸۵/۰ به کمتر از ۸/۰ میکرومتر میگردد. سرمتهایی که تحت فشار N₂ فرآوری شدهاند دارای دانههایی بسیار کوچک می باشند بطوری که میکروسکوپهای SEM قادر به ارائه واضح دانههای موجود در ریزساختار نمی باشد. لذا برای بررسی دقیق تر و واضح تر، تکنیک STEM به خدمت گرفته شد. تصاویر STEM مربوط



شکل ۳– تصاویر STEM مربوط به سرمتهای الف) STEM شکل ۳– تصاویر $(Ti_{0.93}W_{0.07})(C_{0.7}N_{0.3})-2Mo_2C-20Ni (Ti_{0.93}W_{0.07}) (C_{0.7}N_{0.3})-8Mo_2C-20Ni (ب$

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 🔰



از طرف دیگر این تصاویر نشان میدهند که دانههای بوجود آمده در این سرمتها از هسته و لایه دورتادور هسته تشکیل شدهاند. کنتراست و اختلاف رنگ موجود در ساختار هسته و لایه مذکور نشان میدهد که ترکیب شیمیایی آنها متفاوت هستند. به منظور دستیابی به درک بهتری از انحلال و رسوب کاربیدها، مقدار عناصر W و Mo در هسته و لایه اطراف آن توسط طيف سنجي عناصر با استفاده از يراش اشعه ایکس (EDS) اندازه گیری شد. مطابق با شکل ۴ دیده می شود که در سرمت Ti_{0.93}W_{0.07})C-Mo₂C-20 Ni می شود که در سرمت افزایش مقدار کاربید ثانویه Mo₂C، میزان هر دو عنصر W و Mo در هسته کاهش می یابد. بعلاوه، غلظت عنصر W در لایه اطراف هسته کم می شود در حالی که غلظت عنصر Mo با افزایش قابل ذکری مواجه می باشد. این در حالیست که غلظت هر دو عنصر مذکور در فاز Ni افزایش می یابند. افزایش درصد این دو عنصر در Ni در نتیجه انحلال Mo₂C و WC در مذاب با دمای بالا می باشد. بنابراین میزان W در لایه اطراف هسته کاهش و درصد Mo افزایش می یابد. در شکل ۵ طیف مربوط به آزمون EDS نمونـــــههــای $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo_2C-20Ni$ و $(Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo_2C-20Ni$.در هسته دیده می شود. (Ti_{0.93}W_{0.07})C-8Mo₂C-20Ni مشابه با آنچه در شکل ۴ نیز نمایش داده شد میزان عنصر Mo در هسته بسیار اندک می باشد. مطابق با جداول موجود در شکل ۵، با افزایش درصد Mo₂C از ۲ به ۸ درصد، درصدهای وزنی W و Mo به ترتیب از ۱۱/۲۰ به ۵۰/۱۹ و ۱۴/۰ به ۰۸/۰ تغییر یافتهاند. ناچیز بودن عنصر Mo به دلیل همنشینی ضعیف W و Mo با N₂ می باشد. در شکل

¹ affinity

۶ طیف مربوط به آزمون EDS در لایه اطراف هسته نمونههای مذکور مشاهده می گردد. بوضوح دیده می شود که درصد عنصر Mo در این لایه به مراتب بیش از هسته می اشد. همچنین با افزایش میزان کاربید ثانویه دیده می شود که درصدوزنی Mo از ۶۷/۴ به ۴۳/۱۱ افزایش قابل می شود که درصدوزنی Mo از ۶۷/۴ به ۴۳/۱۱ افزایش قابل او جهی یافته است. همچنین همانطور که قبلا نیز به آن اشاره شد با افزایش مقدار Mo₂C میزان عنصر W در این لایه کاهش یافته است.

۳-۳- خواص مکانیکی

سختی این نمونهها با استفاده از روش ویکرز اندازه گیری شده و چقرمگی آنها توسط معادله شتی محاسبه گردید (شکل ۷). لازم به توضیح است که برای اطمینان از مقادیر بهدستآمده، آزمون سختی سنجی بر روی سه نمونه مشابهی که تحت شرایط مورد نظر فرآوری شدهبودند انجام گرفت. تحقیقات قبلی نشان میدهند که افزودن Mo₂C باعث بهبود ترشوندگي کاربيدهايي چون TiC و Ti(CN) در فاز Ni می گردد که این امر متعاقباً منجر به یکنواخت تر شدن ساختار و افزایش خواص مکانیکی می گردد [۱۳–۱۶]. مـشاهده مــی گــردد کــه ســختی نمونــههـای حـاوی (Ti_{0.93}W_{0.07}) که با CN نشان داده شدهاند، با افزایش مقدار Mo₂C از ۷/۱۲ به ۹/۱۳ گیگاپاسکال افزایش می یابد. این بهبود خواص مکانیکی با خاصیت ریزدانه کنندگی این کاربید ثانویه تناسب دارد. همچنین در این کار پژوهشی سختی نمونههای حاوی C(Ti_{0.93}W_{0.07}) که اختصاراً با حرف C نمایش داده شدهاند برابر با ۳/۹ گیگاپاسکال اندازه گیری گردید که با افزودن ۲، ۵ و ۸ درصد از Mo₂C این مقدار از سختی به ترتیب تا ۷/۱۲، ۹/۱۲ و



میزان چقرمگی کاهش پیدا نمود. به بیان دیگر واضح است که با افزایش میزان کاربید ثانویه و افزایش سختی، میزان شکنندگی این سرمتها افزایش و تحمل تغییرفرم پلاستیک در این مواد کاهش مییابد. ۹۵/۱۲ گیگاپاسکال افزایش یافت. روشـن اسـت کـه حتـی برای سرمتهای عاری از N₂، با افزایش درصد کاربید ثانویه سختی بهبود مییابد اگر چـه ایـن بهبـود بـه انـدازه زمـانی نیست که N₂ باعث ریزکردن مؤثر دانهها گـردد. عـلاوه بـر این همانطور که انتظار هم میرفت با افزودن کاربید ثانویـه



. ${ m Mo_2C}$ شکل ۴- نمایی از ذرات با شکل هسته/لایه اطراف و تغییر عناصر آلیاژی در اثر افزایش

		Spectrum 4	Element Weight%	Atomic%
		(, (
			СК 18.42	52.46
	Ti		Ti K 61.17	43.68
	0		Mo L 0.39	0.14
C			W M 20.01	3.72
C ∎Ti ₩ Mo	Ti	w w		
	<u></u>	. 🔮 🄮	Totals 100.00	
		Spectrum 28	Element Weight%	Atomic%
		(ح)		
			СК 20.07	54.95
	Ti		Ti K 60.67	41.64
	Q		Mo L 0.24	0.08
C			_postrum 28 W M 19.50	3.49
C	T:			
аті W Мо		w w		

(ب) و (الف) (Ti_{0.93}W_{0.07})C-2Mo₂C-20Ni شکل ۵– تصاویر EDS و SEM (الف) و (ب)

(د) ($Ti_{0.93}W_{0.07}$)C-8Mo₂C-20Ni





شکل ۶– تصاویر EDS و EDS لایه اطراف در: C-2Mo₂C-20Ni) (الف) و (ب)

(د) ($Ti_{0.93}W_{0.07}$)C-8Mo₂C-20Ni



. Mo $_2C$ شکل ۷- خواص سختی و چقرمگی سرمتها در اثر افزایش میزان

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش ابتدا شرایط بهینه تولید بودر محلولهای جامد TiW)C/(TiW)CN) استحصال گردید. سپس با مخلوط کردن این مواد با بودر Ni و همچنین Mo₂C و

نهایتاً انجام فرآیند تف جوشی، سرمتهای مورد نظر سنتز شد. در این تحقیق مشخص گردید:

- سرمتهای Ti_{0.93}W_{0.07})C/CN_{0.3}-Mo₂C-20Ni) دارای ساختاری متشکل از هسته و لایه پیرامون آن می باشد.



International, Vol. 43, pp. 368-375, 2017.

- [5] V. Verma, B.V.M. Kumar, "Processing of TiCN–WC–Ni/Co Cermets via Conventional and Spark Plasma Sintering Technique", Trans Indian Inst Met, Vol 70, pp. 843–853, 2017.
- [6] H. Kwon, W. Kim, and J. Kim, "Stability Domains of NbC and Nb(CN) During Carbothermal Reduction of Niobium Oxide", Journal of American Ceramic Society, Vol. 98, pp. 315–319, 2015.
- T. Yanga, L. Nia, Q. Zheng, J. Xiong, "Cutting wear, microstructure and mechanical properties of (Ti_{0.5},W_{0.5})Cbased cermet inserts containing Mo₂C", International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol. 68, pp.151-158, 2017.
- [8] D.K. Shetty, I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer. "Indentation fracture of WC–Co cermets", Journal of Materials Science, Vol. 20, pp. 1873–1882, 1985.
- [9] J. Kim, S. Kang, "Microstructure evolution and mechanical properties of (Ti0.93W0.07)C-xWC-20Ni cermets", Materials Science and Engineering, Vol A 528, pp. 3090–3095, 2011.
- [10] H. Hosokawa, K. Shimojima, A. Matsumoto, K. Kato and H. Matsubara, "Wettability of Ni/(TixMe1 x)(CuNv) system (Me = Mo, W) ", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 33, pp.1–5, 2012.
- [11] I.J. Jung, S.A. Kang, "Study of the characteristics of Ti(CN) solid solutions", Journal of Materials Science, Vol. 35, pp. 87–90, 2000.
- [12] S. Kang, "Stability of nitrogen in Ti(CN) solid solutions for cermet applications", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 40, pp. 139–142, 1997.
- [13] N. M. Parikh and J. M. Humenik, "Cermets: II, Wettability and microstructure studies inliquid-phase sintering", Journal of American Ceramic Society, Vol. 40, pp. 315–320, 1957.
- [14] H. Doi, "Advanced TiC and TiC-TiN

- بدلیل همنشینی ضعیفی که W و Mo با N₂ دارند
 یایداری CN(TiWMo) کمتر از TiW) است.
- حضور N₂ باعث افزایش پایداری و متعاقباً کاهش اندازه
 دانه می گردد.
- درصد عنصر Mo در لایه اطراف هسته به مراتب بیش از هسته میباشد. همچنین با افزایش میزان کاربید ثانویه میزان Mo موجود در این لایه افزایش مییابد. بعلاوه با افزایش مقدار Mo₂C میزان عنصر W در لایه اطراف هسته کاهش مییابد.
- هـر دو پـارامتر اسـتفاده از N₂ در طـی فرآینـد احیـا و
 همچنین افزودن کاربید ثانویه منجر به افـزایش سـختی
 این سرمتها می گردند.

مراجع

- [1] W. Zhai, Y. Gao, L. Sun, Y. Xiao, L. He and Y. Wang, "Effect of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of Cr_3C_2 -20 wt. % Ni cermet Materials at High Temperatures", Vol. 34, pp. 272–278, 2017.
- [2] B. Lopez Ezquerra, R. Gonzalez Ojeda, I. Iparraguirre, N. Rodriguez, J.M. Sanchez-Moreno, "Presintering of TiCN-TiC-WC-Cr₃C₂-Ni cermets under N₂-H₂ atmospheres", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 62, pp. 21–28, 2017.
- [3] K. Miyazaki, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, "Development of NieBa(Zr,Y)O₃ cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, Vol. 365, pp.148-154, 2017.
- [4] V. Verma, B.V.M. Kumar, "Tribological characteristics of conventionally sintered TiCN-WC-Ni/Co cermets against cemented carbide", Ceramics

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ [۶]

مطالعه سنتز سرمتهای پر استحکام TTW)C/CN-Ni) و ...



based cermets", 2nd International Conference and Science in Hard Materials England. Adam Hilger Ltd, pp. 489–491, 1984.

- [15] N. Liu, Y. Xu, Z. Li, M. Chen, G. Li and L. Zhang, "Influence of molybdenum addition on the microstructure and mechanical properties of TiC-based cermets with nano-TiN modifications", Ceramic International, Vol. 29, pp. 919– 925, 2003.
- [16] S. M. Rafiaei, J. H. Kim and S. Kang, "Effect of nitrogen and secondary carbide on the microstructure and properties of (Ti_{0.93}W_{0.07})C-Ni cermets", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 44, pp. 123-128, 2014.



سنتز نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال

محمد فضلی (*، حسین سریولکی ۲

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران ۲ استاد، دانشگاه علم و صنعت ایران

* fazli1412@yahoo.com

چکيده:	اطلاعات مقاله:
در سالهای اخیر، نانوکامپوزیت SiC-TiC با توجه به خواص مکانیکی و الکتریکی بـسیار خـوب در دمـای	دریافت: ۸ مرداد ۱۳۹۶
بالا، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در تحقیق حاضر نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سـل ژل و	پذیرش: ۶ خرداد ۱۳۹۷
با استفاده از تیتانیوم ایزوپروپوکساید، تترا اتیل اورتوسیلیکات، ساکاروز و اسید نیتریک سنتز شد. مــواد اولیــه	
توزین و در ^C ۶۰۰ مخلوط شدند که پس از ۵ ساعت، گرانروی محلول بتدریج افزایش یافته و در نهایت بـه	کلید ماژه:
ژل تبدیل شد. ژل حاصل پس از خشک شدن در دمای C۱۱۰°، در دمای C۰۰۵ تحت اتمسفر آرگون به -	
مدت ۱ ساعت قرار گرفت. آنالیز حرارتـی ژل حاصـل از دمـای محـیط تـا ۲۰۰۰۵، نـشاندهنـده تجزیـه	فالو کامپوریک ۲۱۰-۵۱۵ ملک رک
گروههای آلی در محدوده دمایی ℃ ۲۰۰–۴۰۰ و کربونیزه شدن ساکارز است. آنالیز اشـعه ایکـس (XRD)،	
<i>حاکی از تشکیل</i> SiC و TiC به ترتیب از واکنش سیلیکای آمـورف و تیتانیا بـا کـربن در دمـای ℃۱۵۰۰	
است. برای اندازه گیری ابعاد و مورفولوژی پودر، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	
استفاده گردید. اندازه ذرات پودر بیش از ۱۰۰ نانومتر بدست آمد.	

۱– مقدمه

(۲۵۴۵°C)، مقاومت به اکسیداسیون خوب، مقاومت به خوردگی زیاد (در محیطهای جوشان HF، H₂SO₄، HCl و محلول غلیظ سود سوزآور هیچ گونه خوردگی نشان نمیدهد.)، مقاومت به سایش و هدایت حرارتی خوب (W/m.K ۲۰–۴۴) در صنایع مختلف (قطعات پمپ، مبدلهای حرارتی و پرههای سرامیکی و...) دارای کاربردهای متنوع است [۲]. مواد سرامیکی کاربیدی مثل کاربید تیتانیوم مواد پیشرفته ای با

امروزه اهمیت و کاربرد کاربیدهای دیر گداز سریعاً در حال رشد است و این نه تنها از جنبه تجاری بلکه براساس کاربردهای دیر گدازی و مقاومت سایشی آنها از قبیل ابزارهای برشی و سایندهها است. این کاربیدها دارای سختی بالا (۵۹ ۳۵ – ۱۵/۵)، نقطه ذوب بالا (۵۹ ۳۹–۱۸۱۰) و مقاوم به شوک حرارتی می باشند [۱]. کاربید سیلیسیم به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر نقطه ذوب بالا



دیگری که در سنتز این ذرات بسیار حائز اهمیت است، و در مراحل مختلف سنتز بر تشکیل ذرات و خواص نهایی آن ها نقش تعیین کنندهای دارد. به عنوان مثال سرویس و همکارانش [۷] با استفاده از مواد پیش سازنده سل سیلیکا و منبع کربنی ساکاروز با تغییر دما توانستند ذرات β-SiC را با دانه بندی (۰/۲ µm) با درجه خلوص بالا سنتز کنند. همینط ور رامان و همکاران [۸] با استفاده از ییش سازندههای مختلف و شرایط دمایی گوناگون ذرات β-SiC را سنتز کردند. نجفی و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۱ پودر β-SiC با پیش سازندههای تترا اتوکسی سیلان بـه عنـوان منبع سیلیکون و رزین فنولیک به عنوان منبع کربنی، در دمای C۰۰°C با دانهبندی (۲۰– ۳۰ نانومتر) تهیه کردند. آنچه که در مورد نوع فرآیند در تولید ذرات کاربید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است بیشتر شامل روش احیای کربرترمال یودرهای تیتانیا و منابع مختلف کربنی است و در مورد فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم به روش سل ژل، تحقیقات اندکی صورت گرفته است به عنوان مثال کُک و همکاران [۱۰]، ذرات TiC را با استفاده از پیش سازنده تیتانیا در حضور گاز هیدروکربنی (C₃H₆) سنتز کردند که در این فرآیند در اثر تجزیه گاز C₃H₆، کربن بر روی سطح ذرات تيتانيا رسوب كرده و ذرات TiC با خلوص بالايي بدست آمدند. همچنین وو و همکاران [۱۱] با استفاده از روش احیای کربوترمال پودرهای تیتانیا و رزین، ذرات TiC را در دمای C^oC و در زمانهای مختلف سنتز کردند. در سال ۲۰۰۹، تابا و همکارانش [۱۲] با استفاده از پیشماده تیتانیا و ساکارز، ذرات TiC حدود ۳۰ نانومتر تهیه کردند. در سال ۲۰۱۵ احیای کربوترمال تیتانیا در حضور منابع مختلف

(مقاومت الکتریکی در ۶۸ μΩ.cm؛ ۲۰°C، ثابت هال در ۲۰°C – ۱۰^{−۴}cm³/A.s) و حرارتے خےوب (ھےدایت حرارتی در ۲۰°۲۰: ۲۱ W/m.K)، نقطه ذوب بالا (۳۰۶۷°C) و سختی زیاد (۲۸–۳۵ GPa)، مقاوم به سایش، دیرگدازی مناسب در مقایسه با سایر کاربیدها جایگاه بسیار ویژهای در کاربردهای صنعتی و مخصوصاً نظامی دارند [۴و۴]. روش های آزمایشگاهی و صنعتی مختلفی جهت سنتز کاربیدها به کار برده شده است. اما رویکرد به روشهای شیمیایی به دلیل دستیابی به همگنی ترکیب شیمیایی در مقیاس مولکولی که اهمیت زیادی در ساخت بدنههای سرامیکی پیشرفته دارد یکی از اهداف مهم صنعت سرامیک است. در روشهای شیمیایی، میتوان شیوههای دقیقی برای تهیه پودرهای سرامیکی در ابعاد زیرمیکرون بدون آگلومره شدن در نظر گرفت. در این میان، روش سل ژل به عنوان یکی از روشهای معمول شیمیایی مطرح است. در این روش می توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر تولید کرد. در این روش، مواد پودری بسیار خالص با استفاده از مواد پیش سازنده غیر آلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می شوند [۵]. سل ژل فرآیندی شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل کننده سنتز است که اگر این عوامل در حین فرآیند به خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسيار مؤثر خواهند بود. در هنگام تهیه سل یکی از مهمترین عوامل قابل کنترل،

در همکام تهیه سل یکی از مهم ترین عوامل قابل کسرل، عامل pH است به عنوان مثال در دهه ۹۰ میلادی برینکر و همکارانش [۶] مجموعهای از عوامل مؤثر بر سنتز ذرات اکسیدی به روش سل ژل تهیه کردند و نقش pH را در فرآیند تولید این ذرات به خوبی بررسی شده است. دما عامل

۶۴ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



حرارتی خوب (۴۳–۱۴۵W/m.K) در صنایع مختلف (قطعات یمپ، مبدل های حرارتی و پرههای سرامیکی و...) دارای کاربردهای متنوع است [۲]. مواد سرامیکی کاربیدی مثل کاربید تیتانیوم مواد پیشرفتهای با خواص استثنایی هـستند کـه بـه دلیـل، هـدایت الکتریکـی (مقاومت الکتریکی در ۶۸ μΩ.cm؛ ۲۰°۲، ثابت هال در هـدایت (هـدایت -۴ cm³/A.s :۲۰°C) و حرارتـی خـوب (هـدایت حرارتی در ۲۰°۲۰: ۲۱ W/m.K)، نقطه ذوب بالا (۳۰۶۷°C) و سختی زیاد (۲۸ – ۳۵ GPa)، مقاوم به سایش، دیر گدازی مناسب در مقایسه با سایر کاربیدها جایگاه بسیار ویژهای در کاربردهای صنعتی و مخصوصاً نظامی دارند [۴و۴]. روش های آزمایشگاهی و صنعتی مختلفی جهت سنتز کاربیدها به کار برده شده است. اما رویکرد به روشهای شیمیایی به دلیل دستیابی به همگنی ترکیب شیمیایی در مقیاس مولکولی که اهمیت زیادی در ساخت بدنههای سرامیکی پیشرفته دارد یکی از اهداف مهم صنعت سرامیک است. در روشهای شیمیایی، می توان شیوه ای دقیقی برای تهیه پودرهای سرامیکی در ابعاد زیرمیکرون بدون آگلومره شدن در نظر گرفت. در این میان، روش سل ژل به عنوان یکی از روشهای معمول شیمیایی مطرح است. در این روش می توان پودرهای سرامیکی را در ابعاد ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر تولید کرد. در این روش، مواد پودری بسیار خالص با استفادہ از مواد پیش سازندہ غیر آلی یا آلی فلزی (آلکوکسیدها) تولید می شوند [۵]. سل ژل فرآیندی شیمیایی است و شدیداً وابسته به عوامل کنترل کننده سنتز است که اگر این عوامل در حین فرآیند به خوبی قابل کنترل نباشند بر خواص محصول بسيار مؤثر خواهند بود. کربنی صورت گرفته است [۱۳ و ۱۴]. تاکنون مطالعات محدودی در مورد ساخت کامپوزیتهای سیستم SiC-TiC انجام شده و خواص آنها کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از تولید کامپوزیت SiC-TiC دستیابی به کامپوزیتهایی با ترکیبی از خواصی چون مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون خوب، مقاومت به شوک حرارتی و چقرمگی شکست بالا حاصل از SiC همراه با خواصی چون سختی و مقاومت به سایش بالا حاصل از TiC بود. امروزه استفاده از روشهای جدید به ویژه روش سل ژل در این زمینه اهمیت بسیاری یافته است. در فرآیند سنتز نانو ذرات و نانو کامپوزیتها به روش سل ژل هموان از قابلیتهای شیمیایی کلوئیدها به خوبی استفاده نمود.

در تحقیق حاضر نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال با خلوص زیاد و با استفاده از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم، تترا اتیل اتوکسی سیلان و ساکارز سنتز شد.

امروزه اهمیت و کاربرد کاربیدهای دیرگداز سریعاً در حال رشد است و این نه تنها از جنبه تجاری بلکه براساس کاربردهای دیرگدازی و مقاومت سایشی آنها از قبیل ابزارهای برشی و سایندهها است. این کاربیدها دارای سختی بالا (۵۹ ۳۵–۱۵/۵)، نقطه ذوب بالا (۲۹٬۵۸ – ۱۸۱۰) و مقاوم به شوک حرارتی میباشند [۱]. کاربید سیلیسیم به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر نقطه ذوب بالا (۲۵٬۵۹۲)، مقاومت به اکسیداسیون خوب، مقاومت به خوردگی زیاد (در محیطهای جوشان HF، H2SO4، HCl) نقاوم ها و محلول غلیظ سود سوزآور هیچ گونه خوردگی نشان نمیدهد.)، مقاومت به سایش و هدایت



احیای کربوترمال یودرهای تیتانیا و رزین، ذرات TiC را در دمای ۲۵۰۰°C و در زمانهای مختلف سنتز کردند. در سال ۲۰۰۹، تابا و همکارانش [۱۲] با استفاده از پیشماده تیتانیا و ساکارز، ذرات TiC حدود ۳۰ نانومتر تهیه کردند. در سال ۲۰۱۵ احیای کربوترمال تیتانیا در حضور منابع مختلف كربني صورت گرفته است [۱۳ و ۱۴]. تاكنون مطالعات محدودی در مورد ساخت کامیوزیتهای سیستم SiC-TiC انجام شده و خواص آنها کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از تولید کامپوزیت SiC-TiC دستیابی به کامپوزیت هایی با ترکیبی از خواصی چون مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون خوب، مقاومت به شـوک حرارتـی و چقرمگی شکست بالا حاصل از SiC همراه با خواصی چون سختی و مقاومت به سایش بالا حاصل از TiC بود. امروزه استفاده از روشهای جدید به ویـژه روش سـل ژل در ایـن زمينه اهميت بسياري يافته است. در فرآيند سنتز نانو ذرات و نانو کامپوزیتها به روش سل ژل همواره میتوان از قابلیتهای شیمیایی کلوئیدها به خوبی استفاده نمود. در تحقیق حاضر نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال با خلوص زیاد و با استفاده از تترا ايزوپروپوكسايد تيتانيوم، تتـرا اتيـل اتوكـسي سـيلان و ساكارز سنتز شد.

۲- فعالیتهای تجربی

بمنظور ساخت سل از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم ساخت شرکت PANREAC SINTESIS (خلوص: ۹۷٪)، تترا اتیل اتوکسی سیلان ساخت شرکت MERCK آلمان (خلوص ۹۹٪)، ایزوپروپانول، اتانول، اسید نیتریک، ساکارز در هنگام تهیه سل یکی از مهمترین عوامل قابل کنترل، عامل pH است به عنوان مثال در دهه ۹۰ میلادی برینکر و همکارانش [۶] مجموعهای از عوامل مؤثر بر سنتز ذرات اکسیدی به روش سل ژل تهیه کردند و نقش pH را در فرآيند توليد اين ذرات به خوبي بررسي شده است. دما عامل دیگری که در سنتز این ذرات بسیار حائز اهمیت است، و در مراحل مختلف سنتز بر تشکیل ذرات و خواص نهایی آن ها نقش تعیین کنندهای دارد. به عنوان مثال سرویس و همکارانش [۷] با استفاده از مواد پیش سازنده سل سیلیکا و منبع کربنی ساکاروز با تغییر دما توانستند ذرات β-SiC را با دانهبندی (۰/۲µm) با درجه خلوص بالا سنتز کنند. همینط ور رامان و همکاران [۸] با استفاده از پیش سازندههای مختلف و شرایط دمایی گوناگون ذرات β-SiC را سنتز کردند. نجفی و همکاران [۹] در سال ۲۰۱۱ پودر β-SiC با پیش سازندههای تترا اتوکسی سیلان بـه عنـوان منبع سیلیکون و رزین فنولیک به عنوان منبع کربنی، در دمای C ۱۵۰۰°C با دانه بندی (۲۰– ۳۰ نانومتر) تهیه کردند. آنچه که در مورد نوع فرآیند در تولید ذرات کاربید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفته است بیشتر شامل روش احیای کربرترمال پودرهای تیتانیا و منابع مختلف کربنی است و در مورد فرآیند سنتز کاربید تیتانیوم به روش سل ژل، تحقیقات اندکی صورت گرفته است به عنوان مثال کُک و همکاران [۱۰]، ذرات TiC را با استفاده از پیش سازنده تیتانیا در حضور گاز هیدروکربنی (۲₃H₆) سنتز کردند که در این فرآیند در اثر تجزیه گاز C₃H₆، کربن بر روی سطح ذرات تیتانیا رسوب کردہ و ذرات TiC با خلوص بالایی بدست آمدند. همچنین وو و همکاران [۱۱] با استفاده از روش

۶۶ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



(شکر صنعتی) و آب استفاده شد. جهت تهیه نمونهها با نـسبت مـولى ۲۵/۰۰، ۲۵/۰۵ Ti/Si=۰/۲۵، ابتـدا نـسبت مشخصی از TEOS، TTIP، ایزوپروپانول، اتانول، ساکارز و آب محاسبه می شود. به گونه ای که نسبت C/Ti=4، C/Si=4 و همچنین نیسبت C/Si=4 و همچنین نیسبت C/Si=4 $\frac{H_BO}{IPA} = 4.5 \text{ mol/lit}$ $\frac{TEOS}{EtOH} = 8.6 \text{ mol/lit}$ Ti/Si= ۰/۲۵ باشد. نمونه ۲۵/ Ti/Si= ۰/۲۵ با کد TS1، نمونه ۲
i/Si= $\cdot/۷$ با کد Ti/Si= $\cdot/۷$ و نمونه Ti/Si= $\cdot/۵$ با کد TS3 کدگذاری شدند. ابتدا اتانول را در بشر ریخته و سپس در حالی که توسط همزن با سرعت پایینی هم زده میشود، TEOS به آرامی اضافه و یک سل شفاف حاصل می شود. میزان ساکارز مصرفی توزین کرده و در حجم آب محاسبه شده حل شده و بعد از اطمینان از انحلال کامل ساکارز در آب، سل حاصله به آرامی به سل اولیه اضافه میشود. سل بدست آمده به منظور رسیدن به همگنی و هیدرولیز مناسب، به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی، هم زده شد. در این مرحله pH ثبت می شود. از آنجا که کیفیت و سرعت واکنشهای هیدرولیز و تراکم متأثر از pH است، جهت تنظیم pH از کاتالیست اسید استفاده شد. از آنجا که در مراجع PH –۴ گـزارش شـده اسـت [۱۵ و۱۶]، در ايـن تحقیق برای کم کردن عوامل متغیر، pH در تهیه همه نمونهها در محدوده ۳-۴ تنظیم می شود و پس از آن سل حاوى TTIP و IPA به سل هيدروليز شده TEOS به آرامی افزوده می گردد. در ادامه سل کاملاً مخلوط شده و بعد از حدود ۶ ساعت به آرامی به حالت ژل کرم رنگی تبدیل شد. ژلهای تهیه شده به مدت یک روز در دمای اتاق پیرسازی شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای C[™]

خشک شدند. پودر ژل های خشک شده تحت احیای کربوترمال در دمای $^{\circ}$ ۱۵۰۰ به مدت ۱ ساعت و اتمسفر آرگون قرار گرفتند. آنالیز حرارتی همزمان STA (مدل دستگاه STA504 تحت اتمسفر آرگون) تا درجه $^{\circ}$ ۱۳۰۰ در اتمسفر آرگون با نرخ گرمایش ۱۰۰۲ (نجام شد. به منظور شناسایی و تشخیص فازها از آنالیز فازی XRD استفاده شد. دستگاه پراش اشعه ایکس به کار رفته مدل KV است. جهت بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات از دستگاه SESEM (مدل دستگاه III) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

شـکل ۱ آنـالیز TG و DTA ژل نمونـه TST را نـشان میدهد. همانگونه که ملاحظه میشود، اولین مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی ۲۰۹۵–۱۷۵ رخ میدهد که ناشی از خروج مولکولهای آب به دام افتاده است و حـدود ۴٪ افت وزنی محاسبه شـده است. دومین مرحلـه کـاهش وزن در محدوده دمایی ۲۰۰۲–۲۰۰۰ است که تجزیه گروههای آلی ژل (OH، HO، ۲۰۰۵)، ...) رخ مـیدهـد و در حـدود ۲۰/۳٪ کاهش وزنی محاسبه شده است که با نتـایج آنـالیز حرارتـی ارائه شده توسط نجفی و همکارانش [۱۷] مطابقـت دارد. بـا توجه به منحنیها جرم سیستم در بازه دمـایی ۲۰۰۵–۸۵۰ یک تابت است. طبق منحنی DTA در دمای حدود ۲۰۰۵ یک زیراکسیدهای تیتانیا، مربوط به تشکیل ۲۵٬۰۵۲ میباشد پس زیراکسیدهای تیتانیا، مربوط به تشکیل ۲۵٬۰۵۲ میباشد پس زیراکسیدهای تیتانیا، مربوط به تشکیل ۲۵٬۰۵۰ میباشد پس



حدود ۱۶/۲۳٪ محاسبه شد که با نتایج آنالیز حرارتی ارائـه

پیک گرماگیر مشاهده می شود که مربوط به تشکیل اکسی کارباید تیتانیوم است. با افزایش دما تا ۲۰۰۰° کاهش وزن

شده توسط پریس و همکارانش [۱۸] مطابقت دارد.



شکل ۱- منحنی DTA-TG نمونه TS1.

همانطور که مشاهده میشود، در نمونههای TS1، TS1 و TS3 فاز غالب SiC است پیک اصلی این فاز در ۳۵/۶^۵ ≈θ۲ و فاز TiC در ۴۱/۹° ≈θ۲ میباشد و فاز دیگری در الگوی پراش مشاهده نشد و نشاندهندهی تکمیل احیای کربوترمال در دمای C°۱۵۰۰ و عدم وجود فازهایی نظیر SiO₂ پراش مشاهده نام براساس شکل ۲ با افزایش مقدار فاز TiC و C است. براساس شکل ۲ با افزایش مقدار فاز TiC، شدت پیکهای این فاز در زوایای موازیش مقدار فاز TiC، شدت پیکهای این فاز در زوایای SiC، شدت پیکها در زوایای ۳۵/۶۰، ۲۰/۹۰ و V۲/۱۰ کاهش مییابد. لازم به ذکر است که نزدیک به پیک مربوط به چند ریختیهای هگزاگونالی SiC که معمولاً به مربوط به چند ریختیهای هگزاگونالی SiC که معمولاً به SiC مورت SiC میشود. پارامتر شبکه SiC روند تحلیل حرارتی نمونه TS1 با نتایج بدست آمده توسط پریس و همکارانش [۱۹] کاملاً تطابق دارد. آنها از الکوکسید تیتانیوم و ساکارز به روش سل ژل، کاربید تیتانیوم سنتز کردند. نتایج آنها نشان میدهد در دماهای کمتر از C ۱۰۰۰۰ امکان تشکیل اکسی کاربید تیتانیوم و یا کاربید تیتانیوم وجود ندارد. در دمای C ۲۰۰۰ تیتانیا به صورت آناتاز است و با افزایش دما تا C ۹۰۰۰ فاز Ti₄O7 تشکیل میشود و به صورت همزمان وجود دارند. در دمای حدود C ۱۰۰۰۰ با فاز اکسی کارباید تیتانیوم شناسایی شده است سپس با افزایش دما، مکانیزم احیای کربوترمال پیشرفت میکند و در انتها در دمای C ۲۰۰۰ کاربید تیتانیوم خالص حاصل شده است.

آنالیز فازی نمونهها در شکل۲ نشان داده شده است.

🗚 دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶


شکل ۲- الگوی پراش نمونهها با نسبت ۲۵٬۰۰٬۵٬۰/۵۱ سنتز شده در دمای ۲۰۰۵ تحت اتمسفر آرگون. ریزساختار نمونههای TS1، TS1 و TS3 در بزرگنمایی پیوستگی و اجتماع ذرات در طی سنتز کربوترمال در گ

40

2 Theta (degree)

30

ریرساختار نمونههای ۱۵۱، ۱۵۷ در شکل ۳ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود در ریزساختار شده است. همانگونه که مشاهده می شود در ریزساختار نمونهها، اندازه ذرات بیش از ۱۰۰ نانومتر است و ذرات آگلومره و درشتتری نیز وجود دارد. این ذرات درشت از ذرات نانومتری تشکیل شدهاند. به دلیل دمای بالا (۲۰۰۵) امکان زینتر ذرات در نمونه ۲S1 فراهم شده است. ذرات بصورت شبه کروی^۱ هستند و آگلومراسیون بالایی در نمونهها اتفاق افتاده است. گزارش شده است که به دلیل وجود سیلیکای مذاب بر روی ذرات کاربیدی؛ ممکن است عامل تفجوشی و اتصال ذرات به هم در دمای ۲۵۰۰ باشد.

^۱ مورفولوژی نهایی محصول به تبعیت از شکل ذره کربن، شـبه کـروی میباشد.

پیوستگی و اجتماع ذرات در طی سنتز کربوترمال در گستره دمایی (C°۱۵۰۰–۱۴۰۰) باشد [۳۳ و ۲۴]. مکانیزم تشکیل کاربید سیلیسیم از طریق سل ژل، شامل واکنش بین سیلیکا و منبع کربن در دماهای نسبتاً بالاست. واکنش کلی احیای کربوترمال به صورت زیر است [۲۵]:

20

400

200

0

$$SiO_2(s) + 3C(s) \rightarrow SiC(s) + 2CO(g)$$
 (1)

واکنشهای زیر نیز در حین احیای کربوترمال گزارش شدهاند [۲۶]:

$SiO_2(s) + C(s) \rightarrow SiO(g) + CO(g)$	۲)
$SiO_2(s) + CO(g) \rightarrow SiO(g) + CO_2(g)$	۳)
$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$	۴)

 $2C(s) + SiO(g) \rightarrow SiC(s) + CO(g)$ (Δ

 $CO(g) + SiO(g) \rightarrow SiC(s)$ (8)



سنتز نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC به روش سل ژل و احیای کربوترمال

مستقیم SiO در سطح ذرات کربن، وقتی که نقاط تماسی بین C/Si مصرف شد، تشکیل میشود و سیلیکون به شکل SiO خودش را به ذرات کربن میرساند. بنابراین ذرات SiC با مورفولوژی شبه کروی به تبعیت از ذرات کربن تولید میشوند [۲۶].

واکنش SiO₂ از نقاطی که با کربن در تماس است تحت واکنش حالت جامد آغاز می شود و CO و SiO گازی آزاد می کند. واکنش بین CO و SiO منجر به تشکیل SiO و CO₂ بیشتری می شود. دی اکسید کربن نیز مجدداً مطابق واکنش ۴ به CO تبدیل می شود. SiC از طریق واکنش





شکل ۳– تصاویر SEM از ریز ساختار نمونهها با نسبتهای Ti/Si=0/25,0/5,0/75.

در دماهای بالاتر، SiC از طریق (g) SiO و (g) CO تشکیل می شود. در این شرایط مورفولوژی محصول، متمایل به تشکیل ویسکر است. این واکنش از نظر ترمودینامیکی زمانی مطلوب است که فشار جزئی CO بیشتر از ۲/۰۲۷ مگاپاسکال و دما نیز بیشتر از ۲۰۰۰۲ باشد [۲۷]. بنابراین می توان گفت، دلیل این تغییر در مورفولوژی، تغییر در

مکانیسم واکنش است. در واقع در دمای بالا دو مکانیسم رشد همزمان اثر میکند؛ ذرات شبه کروی در اثر واکنش گاز SiO و کربن جامد تشکیل میشوند و ویسکرهای SiC از طریق واکنش گاز SiO و گاز CO تولید میشوند. براساس تحقیقات اِستورمز [۸۲]، وِی و همکارانشان [۲۹] جهت سنتز فاز TiC از منابع اکسیدی در حضور کربن، ابتدا



این محدوده دمایی است. در دمای ۲۵۰۰۵ و تحت اتمسفر آرگون، نانو کامپوزیت SiC-TiC از واکنش سیلیکا ، تیتانیا و کربن تشکیل میگردد. اندازه ذرات بیش از ۱۰۰ نانومتر میباشد.

مراجع

- [1] R. Sharma, D.V. Sridhara Rao, V.D. Vankar, " Growth of nanocrystalline βsilicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles by sol gel technique", Materials Letters, Vol 62, pp. 3174–3177, 2008.
- [2] Hugh O, Pierson, "HANDBOOK OF REFRACTORY CARBIDES AND NITRIDES", NOYES PUBLICATIONS, 1996.

- P.A Liu, Q.S Yang, A.Z Shui, H. Wang,
 X. Chen, L. Zeng, Y. Liu," Microwave synthesis of nano-titanium carbide",
 Advanced Materials Research, Vols 399-401, pp. 561-564, 2012.
- [5] K. Kurumada, H. Nakabayashi, T. Murataki, M. Tanigaki," Structure and formation process of silica micro

$$nTiO_2 + C \leftrightarrow Ti_nO_{2n-1} + CO(n>4)$$
 (Y

$$4\mathrm{Ti}_{n}\mathrm{O}_{2n-1} + (n-4) \mathrm{C} \leftrightarrow \mathrm{n}\mathrm{Ti}_{4}\mathrm{O}_{7} + (n-4) \mathrm{CO} \qquad (\mathrm{A}$$

(n>4)

$$3Ti_4O_7 + C \leftrightarrow 4Ti_3O_5 + CO$$
 (9)

$$2Ti_3O_5 + C \leftrightarrow 3Ti_2O_3 + CO$$
 (1)

 $Ti_2O_3 + (1+4x)C \leftrightarrow 2TiC_xO_{1-x} + (1)$

$$(1+2x)CO$$

 $Ti_2O_3 + C \leftrightarrow 2TiO + CO$ (1)

$$TiC_{x}O_{1-x} + (2-2x)C \leftrightarrow TiC + (1-x)CO \quad (\mathfrak{N})$$

 $TiO + C \leftrightarrow TiC + Co$ (14)

به منظور سنتز فاز TiC با خلوص بالا، کربن موجود در ساختار بایستی به مقدار کافی وجود داشته باشد و همچنین محیط احیاء عاری از اکسیژن باشد؛ در این صورت زیراکسیدهای تیتانیوم احیاء و در نهایت فازهای TiO یا اکسی کارباید تیتانیوم تشکیل و در اثر واکنش این فازها با کربن، فاز TiC حاصل می شود.

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق، نانو پودر کامپوزیتی SiC-TiC با استفاده از روش سل ژل و احیای کربوترمال پودر ژل خشک شده حاوی سیلیکا و تیتانیا، سنتز شده است. نتایج حاصل از آنالیز حرارتی ژل، نشاندهنده خروج و تجزیه گروههای آلی در محدوده دمایی C^o ۲۰۰ - ۴۰۰ و کربونیزه شدن ساکارز در

¹.Suboxides

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 🔰

56,1997.

- [11] Y.C. Woo, H.J. Kang, D J. Kim," Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO2", Journal of the American Ceramic Society, Vol 27, pp.719-722, 2007.
- [12] S.T. Bae, H. Shin, H. S. Jung, and K. S.Hong, "Synthesis of Titanium Carbide Nanoparticles with a High Specific Surface Area from a TiO2 Core-Sucrose Shell Precursor", ", Journal of the American Ceramic Society, Vol 92, pp.2512-2516.2009.
- [13] H.Y. SUN, X. KONG, W.SEN, G.Y. LIU and Z.YI, "Synthesis and characterization of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum", Advanced Materials Research, Vol. 1089,pp 147-151, 2015.
- [14] X. Ren, Y. Liu, S. Chen, L. Hou, G. Wang, Y. Teng," The Synthesis of TiC Powders by Carbothermal Reduction Method in Vacuum", Advanced Materials Research, Vol 1064, pp 62-65, 2015.
- [15] R. F. S. Lenza, W.L. Vasconcelos, "Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel", Materials Research, Vol. 5, No.

particles and monolithic gels prepared by the sol-gel method", Physicochemical and Engineering Aspects, Vol 139, pp. 163-170, 1998.

- [6] Brinker, Scherer, "Sol-Gel Science", Elsevier, 1990.
- Lj. CroviC, S. K. MilonjiC & S. P. Zec, [7] "A Comparison of Sol-Gel Derived Silicon Carbide Powders from Saccharose and Activated Carbon", Ceramics International, Vol 21, pp. 27 l-276, 1995.
- [8] V. RAMAN, O.P. BAHL, U. DHAWAN," Synthesis Of Silicon Carbide through the Sol Gel process from precursors", of different Journal Materials Science, Vol 30, pp.2686-2693, 1995.
- ابوالحسن نجفى ،فرهاد گلستاني فرد ، حميدرضا ٩] رضایی و ناصر احسانی، "سنتز و بررسی خواص پودر نانومتری سیلیکون کارباید به روش سل ژل"، فصلنامه علمى پژوهشى فرآيندهاى نوين درمهندسى مواد / سال پنجم / شماره سوم/ پاییز ۱۳۹۰.
- [10] R. Koc and J. S. Folmer," Synthesis of Submicrometer Titanium Carbide Powders", Journal of the American Ceramic Society, Vol 80, pp.952-

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 27



Beta Silicon Carbide", AIChE Journal, Vol. 39, No. 3, 1993.

- [21] C. Vix-Gutesrl and P. Ehrburger,"Effect of The Properties of a carbon .substrate on its reaction with silica for silicon carbide formation", Carbon, Vol. 35, No. 10-11, pp. 1587-1592,1997.
- [22] C. Vix-Guterl, B. McEnaney and P. Ehrburger," SiC Material Produced by Carbothermal Reduction of a Freeze Gel Silica-carbon Artefact", Journal of the European Ceramic Society, Vol 19,pp. 427–432, 1999.
- 23- V.M. Kevorkijan, M.Komac, D.Kolar," Low-temperature synthesis of sinterable SiC powders by carbothermic reduction of colloidal SiO₂", Journal of materials Science, Vol 27, pp.2705-2712, 1992.
- 24- C. GRESKOVICH and J. H. ROSOLOWSKI, "Sintering of Covalent Solids", Journal of the American Ceramic Society, Vol59, pp. 336-343, 1976.
- 25- Hu, J., et al., "Synthesis of SiC-TiC composite powders by carbothermal reduction and their sintering behavior", Journal of Ceramic Processing Research, Vol 14, pp. 77-81, 2013.

- [17] A. Najafi, F. Golestanifard, H. R. Rezaie,
 N. Ehsani," A study on sol–gel synthesis and characterization of SiC nano powder", J Sol-Gel Sci Technol, Vol 59, pp. 205–214, 2011.
- [18] H. Preiss, L. M. Berger and D. Schultze, "Studies on the Carbothermal Preparation of Titanium Carbide from Different Gel Precursors", Journal of the European Ceramic Society, Vol 19, pp.195–206, 1999.
- [19] H.Preiss, L.-M. Berger and D. Schultze, "Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors", Journal of the European Ceramic Society, Vol 19, pp. 195-206, 1999.
- [20] A.W. Weimer, K. J. Nilsen, G. A. Cochran, and R.P. Roach," Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶ 🌱



- 26- Weimer, A.W, et al.," Kinetics of carbothermal reduction synthesis of beta silicon carbide", AIChE Journal, Vol39, pp.493-503, 1993.
- Zheng, Y., et al., "Synthesis of a novel mesoporous silicon carbide with a thorn-ball-like shape", Scripta materialia, Vol55, pp. 883-886, 2006.
- 28- Storms, E.K.," The Refractory Carbides", Academic Press I N C. (London) L T D, Vol. 2, 1967.
- 29- Wei, S., Xu, Bao-Qiang, Bin, Y, Sun, Hong-Yan, Song, Jian-Xun, "Preparation of TiC powders by carbothermal reduction method in vacuum", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol 21, pp. 185-190, 2011.



سنتز و مشخصهیابی ذرات مغناطیسی فریت کلسیم پوشش داده شده با پلی اتیلن گلایکول برای گرمادرمانی

عباس خردمند'، امید وحیدی'*، سید مرتضی مسعودپناه^۲

^۱ دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران ^۲ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

* ovahidi@iust.ac.ir

حكىدە:

اطلاعات مقاله: دریافت: ۱۶ اردیبهشت ۱۳۹۷ پذیرش: ۱۳ خرداد ۱۳۹۷

فریت کلسیم، پوشش پلے اتیلن

در این پژوهش، سنتز ذرات مغناطیسی فریت کلسیم تک فاز که با پلی اتیلن گلایکول بـا اسـتفاده از روش سولوترمال یوشش داده شده است، تشریح شده است. بدین منظور، سه نمونه با یوشش یلی اتیلن گلایکول در مقادیر مختلف و یک نمونه بدون پوشش در محیط اتیلن گلایکول سنتز شده است. ترکیب فازی و توزیع کاتیونی نمونههای سنتز شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس و انـدازه و شـکل ذرات بـا اسـتفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی بررسی شده است. نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان میدهـد که ساختار کریستالی تمامی نمونهها از نوع مکعبی اسپینل با ساختار معکوس جزئی است. تـصاویر گرفتـه شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نشان میدهد که با افزایش درصد پلی اتیلن گلایکول، اندازه ذرات کاهش می یابد. نتایج آزمون طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس حضور عناصر کلسیم، آهن و اکسیژن را در نمونه سنتز شده فریت کلسیم بدون پوشش تایید میکند. حضور پلی اتیلن گلایکول بر روی نمونههای پوشش داده شده توسط آزمایش ترموگراویمتری نشان داده شده است. خـواص مغناطیسی نمونهها با دستگاه مغناطیس سنج نمونه مـرتعش بررسـی و میـزان مغنـاطش اشـباع حـداکثر ۵۱/۲ emu/g و حداقل ۲۴/۹ emu/g به ترتیب برای نمونه بدون پوشش و برای نمونه با حداکثر میـزان پوشش بدست آمده است. همچنین، وجود پلی اتیلن گلایکول بر روی ذرات پوشش یافتـه توسط کـاهش یافتن خاصیت مغناطیسی مواد متناسب بـا مقـدار پوشـش مجـددا تاییـد شـده اسـت. بـا اسـتفاده از روش هایپرترمیای مغناطیسی، توانایی تولید گرما توسط ذرات مغناطیسی سنتز شده که تحت یک میدان مغناطیسی متناوب قرار گرفته بودند، بررسی شده و نتایج نشان میدهد که ذرات سنتز شده بدون پوشش و با حداکثر یوشش به ترتیب دارای میزان اتلاف مغناطیسی ۱/۱۲ W/g و ۷/۵۶ هستند.

۱– مقدمه

پزشکی تحقیقات گستردهای را به خود اختصاص داده است [۱, ۲] و در میان آنها، ذرات فریتهای مغناطیسی با ساختار اسپینل و با فرمول شیمیایی کلی به صورت MFe₂O₄ (که

استفاده از مواد مغناطیسی در کاربردهای مختلف مهندسی

گلایکول، سولوترمال، هایپرترمیای مغناطیسی

کليد واژه:



در این فرمول عنصر M شامل فلزات مختلفی نظیر آهن، کبالت، نیکل، کلسیم، منیزیوم و غیره است) به علت دارا بودن خواص فیزیکی و شیمیایی منحصربفرد مورد توجه ویژه قرار گرفتهاند [۳]. شکل فضایی سلول واحد فریتهای اسپینل بصورت مکعبی وجوه مرکزپر از اتم های اکسیژن و شامل ۳۲ موقعیت بین نشین هشتوجهی و ۶۴ موقعیت بین نشین چهاروجهی با کاتیونهای دو و سه ظرفیتی فلزی میباشد.

تا بحال پژوهشهای گستردهای در مورد فریتهای اسپینل حاوى فلزات واسطه مانند آهن، كبالت، نيكل، روى، منگنز و غیره همراه با انواع پوشش ها در کاربردهای گرمادرمانی صورت گرفته است اما پژوهش های محدودی در مورد فريتهاى اسپينل شامل فلزات قليايي خاكي مانند فريت کلسیم و منیزیوم انجام شده است. از آنجایی که بسیاری از کاتیون های فلزی همانند کبالت، نیکل و منگنز بصورت ذاتی دارای سمیت برای محیطهای زیستی هستند و از آن طرف، كلسيم طبيعت زيست سازگار دارد، فريت كلسيم می تواند در کاربردهای بیولوژیکی نقش موثری را در بین فريتهاي فلزي ايفا كند [٣, ٣]. به عالاوه، يكي از روشهایی که میتوان از آن برای ارتقای زیستسازگاری مواد استفاده کرد، استفاده از پوشش های زیستسازگار بر روی ذرات تولید شده است [۵]. همچنین، استفاده از پوششها می تواند به ارتقای سطح پایداری کلوئیدی ذرات در محیطهای آبی نیز کمک کند [۶]. بدین منظور، از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی متنوعی در پوشش دهی ذرات مغناطیسی استفادہ شدہ است کے میتوان بے پوشے شی ای دکـستران [۷]، کیتوسـان [۸]، گلیـسیرهیزیک اسـید [۹]،

فولیک اسید [۱۰]، یلی لاکتیک کو گلایکولیک (PLGA) [11]، پلی اتیلن گلایکول (PEG) [۱۲] و غیرہ اشارہ کرد. از جمله کاربردهای ذرات مغناطیسی، استفاده از آنها در درمان سرطان به روش هاييرترمياي مغناطيسي است. البتـه این روش معمولا در ترکیب با دیگر روش های درمان سرطان نظیر شیمیدرمانی انجام میشود [۱۳]. در روش هايپرترمياي مغناطيسي، سيال حاوي ذرات مغناطيسي به بافت سرطانی مورد نظر تزریق می شود و بعد از قرار گرفتن بافت در مجاورت یک میدان مغناطیسی متناوب، دمای بافت بصورت موضعي بواسطه رفتار مغناطيسي ذرات مغناطيسي تزريق شده (از طريق پديده هاي چون پسماند مغناطيسي، آسایش نیلز و آسایش براون) بالا میرود که این امر سبب از بین رفتن سلول های سرطانی می شود [۱۴]. بدین منظور، ذرات مغناطیسی سنتز شدہ باید دارای خواص مغناطیسی مناسب و دارای زیستسازگاری به اندازه کافی باشند تا بتوانند در این روش درمانی بطور موثرتری مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان نمونه، آقای لی و همکاران [۱۵] با سنتز نانوذرات مغناطیسی فریتهای آهن، کبالت و منگنز و آزمایش آنها بر موشهای سرطانی، توانستند بافت توموری موجود را با استفاده از روش گرمادرمانی از بین ببرند. در پژوهش دیگری که توسط سعیدی و همکاران انجام شد [۱۶]، توسط نانوذرات مغناطیسی مگنتایت (Fe₃O₄) پوشش داده شده با گلیسیرهیزیک اسید و روش هایپرترمیای مغناطیسی، روند رشد سلول های سرطانی فیبروبلاست L929 موجود در محیط کشت RPMI-1640 معکوس و سبب مرگ سلولی آنها شد.

در پژوهش حاضر، ذرات مغناطیسی فریت اسپنل کلسیم با

۱۳۹۶ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



مقادیر مختلف پوشش پلی اتیلن گلایکول توسط روش سولوترمال در محیط اتیلن گلایکول سنتز شدهاند. خواص فیزیکی و شیمیایی ذرات سنتز شده، توسط روشهایی چون EDX، TG، VSM ،XRD و FESEM بررسی امکان مغناطیسی سنتز شده بررسی شدند. جهت بررسی امکان استفاده از ذرات برای تولید گرما در میدان مغناطیسی متناوب، آزمایش هایپرترمیای مغناطیسی بر روی ذرات سنتز شده صورت گرفته است.

۲- فعالیتهای تجربی

مواد Ca(NO₃)₂.4H₂O ،Fe(NO₃)₃.9H₂O ، پلی اتیلن گلایکول، اتیلن گلایکول، هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک به عنوان مواد اولیه سنتز به روش سولوترمال از شرکت Merck تهیه شدهاند و بدون هیچگونه فرآوری ثانوی مورد استفاده قرار گرفتهاند.

برای سنتز ذرات مغناطیسی فریت کلسیم پوشش دار، در ابتدا ۲/۵ میلی مول Ca(NO₃)2.4H₂O (معادل ۵۹۰ میلی گرم) همراه با ۵ میلی مول Ca(NO₃)3.9H₂O (معادل ۲۰۱۹ میلی گرم) به ظرف حاوی ۴۰ میلی لیتر اتیلن گلایکول، اضافه می شود. در این حالت رنگ محلول به نارنجی تبدیل می شود. سپس مقادیر g ۲/۱۲۸، g ۲/۹۸۵ و ۳/۹۶ پلی اتیلن گلایکول برای سنتز سه نمونه پوشش دار با میزان پلی اتیلن گلایکول برای سنتز سه نمونه پوشش دار با میزان دمای ۴۰ درجه سانتی گراد تا رسیدن به محلول شفاف نارنجی رنگ ادامه پیدا می کند. در این مرحله، بدون متوق ف کردن فرآیند همزدن، مقدار ۲/۲ گرم سدیم استات به محلول

اضافه می شود. با اضافه شدن استات سدیم به محلول، محلول به رنگ قهوهای در میآید و بعد از گذشت حدود ۵ دقيقه، محلول بصورت كفمانند تبديل مي شود. با ادامه همزدن محلول به مدت ۳۰ دقیقه، یک سل غلیظ بدست می آید. محتویات ظرف به یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری انتقال و اتوکلاو به مدت ۲۲ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد در داخل یک گرمکن قرار داده میشود. رسوب سیاه رنگ با استفاده از آهنربای نئودیمیوم از محلول جدا می گردد و توسط اتانول و آب مقطر در چندین مرتبه شستشو داده می شود. نهایتا رسوب شسته شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت در درون گـرمکـن خـلأ خشک می شود. سنتز فریت کلسیم بدون پوشش (نمونه S1) نیز همانند سنتز ذرات پوشش دار است با این تفاوت که تنها یلی اتیلن گلایکول به محلول در حین سنتز اضافه نمی شود. برای ارزیابی فازی نمونههای سنتز شده، از دستگاه Philips X'pert پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از تابش تکرنے λ=1.5418Å) CuKα (λ=1.5418Å) استفادہ شدہ است. از نتایج بدست آمده از آزمون پراش پرتو ایکس، اندازه متوسط کریستالی نمونه ها از عرض پیک (۳۱۱) با استفاده از معادله شرر محاسبه شدهاند. برای آنالیز ساختار کریستالی و دستیابی به توزیع کاتیونی، از پالایش ریتولد با استفاده از نرم افزار MAUD استفاده شده است. وجود عناصر كلسيم، آهن و اکسیژن در نمونه بدون پوشش و عدم وجـود عناصـر دیگر توسط آزمون طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) نشان داده شده است. حضور پلی اتیلن گلایکول بر روی نمونههای سنتز شده توسط آزمایش ترموگراویمتری مورد بررسی قرار گرفته است. برای تعیین مورفولوژی و



ساختار میکروسکوپی ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی نـشر میـدان (FE-SEM) (TESCAN Vega II) اسـتفاده شده است و از عکسهای گرفته شده، توزیع انـدازه ذرات از طریق برنامه Digimizer و Origion بر روی ۱۰۰ ذره که به صورت تصادفی انتخاب شدهاند، بدست آمده است. بـرای اندازه گیری خواص مغناطیسی مواد سنتز شده در دمای اتاق، از مغناطیسسنج نمونه مرتعش (VSM) (شرکت مغنـاطیس دقیق کویر، ایران) استفاده شده است.

آزمایش هایپرترمیای مغناطیسی برای سوسپانسیون ذرات سنتز شده در آب با غلظت ۱۰ میلی گرم بر میلی لیتر توسط IHF-H-ST 45 مغناطیسی متناوب فرکانس بالا (HF-ST 45 و در شرکت صدر صنعت دانش) در فرکانس ۳۰۰ کیلوهرتز و در شدت میدان مغناطیسی ادر فرکانس ۱۰۰ مده است. برای انجام آزمایش هایپرترمیای مغناطیسی در شرایط ذکر شده، بعد از تهیه سوسپانسیون با غلظت بیان شده، آنرا داخل ظرف مککارتی ریخته و در داخل کویل مغناطیسی قرار داده می شود. سپس آمپر و ولتاژ دستگاه در مقادیر مشخص

تنظیم و به مدت ۳۰ دقیقه، دمای نمونه هر ۵ دقیقه اندازه گرفته می شود و نمودار تغییرات دمای سوسپانسیون بر حسب زمان رسم می گردد می شود. با استفاده از نمودار حاصله، میزان اتلاف مغناطیسی (SLP) توسط رابطه زیر محاسبه می شود:

$$SLP = C_{P} \cdot \frac{m_{f}}{m_{m}} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{t=0}$$
 (Y

که در این رابطه، C_P ظرفیت گرمایی ویژه سوسپانسیون $m_{\rm m}$ خرم درات $m_{\rm f}$ جرم ذرات $m_{\rm f}$ (۴/۱۸ J/(g °C)) مناطیسی موجود در سوسپانسیون و $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)$ شیب منحنی تغییرات دما بر حسب زمان در لحظه صفر است.

۳- نتايج و بحث

نمودار الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونههای فریت کلسیم بودن پوشش و پوشش دار با پلی اتیلن گلایکول در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ – الگوهای پراش پر تو ایکس برای نمونه CaFe₂O₄ در درصدهای مختلف پلی اتیلن گلایکول

[🗚] دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



ییکهای اندیس گذاری شده بر شکل (۲۲۰، ۳۱۱، ۲۲۲، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰) مربوط به ساختار اسپینل فریت کلسیم برای همه نمونهها هستند. همانطور که از الگوی پراش پرتو ایکس معلوم است، افزوده شدن پلیاتیان گلایکول سبب ایجاد ناخالصی α-Fe₂O₃ همراه با فریت اسپینل کلسیم در نمونههای پوشش دار می شود. همچنین با افزایش مقدار PEG پیکهای الگوی پراش پهن تر می شود. پهن شدگی می تواند به دلیل کمتر شدن اندازه بلورک ذرات سنتز شده باشد. با استفاده از رابطه شرر، اندازه بلورکهای ذرات سنتز شده محاسبه و در جدول ۱ ارائه شدهاند. همانطور که ملاحظه میشود، پوششدهی ذرات با پلی اتيلن گلايكول سبب كاهش اندازه بلورك ذرات شده است. علت این مساله را میتوان کند شدن سرعت رشد ذرات بواسطه احاطه شدن أنها توسط پلی اتیلن گلایکول بیان كرد [۱۷]. همچنين نتايج نشان مىدهد كه افزايش ميزان پلی اتیلن گلایکول سبب تغییر چندانی در اندازه بلورک ذرات سنتز شده نمی شود.

توزيع كاتيونى	اندازه بلور (nm)	نمونه
$(Ca_{0.11}Fe_{0.89})_A[Ca_{0.89}Fe_{1.11}]_BO_4$	۳۵/۷	S 1
$(Ca_{0.10}Fe_{0.90})_{A}[Ca_{090}Fe_{1.10}]_{B}O_{4}$	۲۹/V	S2
$(Ca_{0.08}Fe_{0.92})_A[Ca_{0.92}Fe_{1.08}]_BO_4$	۲ ٩/V	S3
$(Ca_{0.07}Fe_{0.93})_{A}[Ca_{0.93}Fe_{1.07}]_{B}O$	۲۹/۶	S4

جدول ۱ – اندازه محاسبه شده بلور و توزيع كاتيوني

توزیع کاتیونی بدست آمده از پالایش ریتولد که در جـدول ۱ ارائه شدهاند نشان میدهند که فریت کلـسیم دارای سـاختار

جزئا معکوس است که در آن کاتیونهای کلسیم بین مکانهای چهار وجهی و هشت وجهی توزیع شدهاند. اشغال مکانهای بیننشین توسط کاتیونها به عوامل شعاع یونی، میدان بلوری، آرایش الکترونی و قطبش یونی وابسته است. وجود کلسیم در مکانهای بیننشین هشت وجهی به دلیل شعاع یونی بزرگ آن است که این مکان را برای آن مرجح میسازد. در اثر اعمال پوشش ضریب وارونگی که بصورت کسری از کاتیونهای آهن در مکانهای بیننشین چهار وجهی تعریف میشود تغییر چندانی نمی کند.

تصاویر ریزساختاری ذرات سنتز شده که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی گرفته شده است در شکل ۲ نشان داده شدهاند. همانطور که ملاحظه میشود، ذرات سنتز شده بدون پوشش دارای شکل کروی، در حالی که ذرات مده بدون پوشش به شکل شبه کروی هستند. با انتخاب حاوی پوشش به شکل شبه کروی هستند. با انتخاب تعدادی از ذرات توزیع اندازه ذرات بدست آمدهاند (شکل ۳) و با استفاده از آنها، اندازه متوسط ذرات محاسبه و بر روی شکل ۳ نشان داده شدهاند. نتایج نشان می دهد که اندازه نرات سنتز شده، با پوشش دهی کاهش پیدا کرده است و از ذرات سنتز شده، با پوشش دهی کاهش پیدا کرده است و از مقدار متوسط mm ۲۹۱/۱ nm مقدار متوسط nm ۲۹۶۶/۳ nm برای نمونه بدون پوشش به مقدار نمونههای S2، S2 و S3 رسیده است. همچنین، نتایج نشان می دهد که افزودن میزان پلی اتیلن گلایکول، سبب

به دلیل شباهت ساختار کریستالی فریتهای اسپینل، برای تائید بیشتر تشکیل فریت کلسیم لازم عناصر موجود در آن آنالیز شوند. شکل ۴ طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) نمونه فریت کلسیم بدون پوشش را نشان میدهد.



همانطور که در شکل مشخص است، تنها عناصر اکسیژن وجود ه (O)، آهن (Fe) و کلسیم (Ca) در ساختار ذرات سنتز شده نیست.

وجود دارنـد و هیچگونـه ناخالـصی در ایـن ذرات موجـود نیست.



شکل ۲– تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی نشر میدان از نمونههای سنتز شده، (الف) نمونه S1، (ب) نمونه S2، (ج) نمونه S3 و (د) نمونه S4

♦★ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



شکل ۳- توزیع اندازه ذرات برای نمونههای سنتز شده، (الف) نمونه S1، (ب) نمونه S2، (ج) نمونه S3 و (د) نمونه S4



شکل ۴– طیف پراکندگی انرژی پر تو ایکس (EDX) ذرات مغناطیسی فریت کلسیم بدون پوشش

دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶

سنتز و مشخصه یابی ذرات مغناطیسی فریت کلسیم پوشش داده شده با ...



پوشش، به حدود ۲۴/۹ emu/g برای نمونه فریت کلسیم با ۸۸ درصد پوشش پلی اتیلن گلایکول تقلیل مییابد. همچنین، افزایش بیشتر مقدار پلی اتیلن گلایکول، سبب کاهش بیشتر مقدار مغناطش اشباع میشود. این کاهش به دلیل افزایش میزان ماده غیرمغناطیسی پلی اتیلن گلایکول در نمونهها میباشد [۹] که حضور پلی اتیلن گلایکول در نمونههای را مجددا تایید می کند. علاوه بر این، همانطور که نتایج آزمون پراش پرتو ایکس نشان داد، حضور پلی اتیلن گلایکول سبب ایجاد ماده آنتی فرومغناطیس α-Fe₂O₃ میشود که منجر به کاهش بیشتر مغناطش اشباع نمونههای پوششدار میشود. منحنیهای آزمایش ترموگراویمتری برای نمونه بدون پوشش (S1) و نمونه با پوشش پلی اتیلن گلایکول (S3) و در شکل ۵ نشان داده شدهاند. همانطور که ملاحظه می شود، میزان افت وزنی بیشتر بواسطه حرارت دادن به نمونههای پوشش دار تائید بر حضور پوشش می باشد.

منحنیهای هیسترزیس نمونه های سنتز شده در شکل ۶ و مقادیر مغناطش اشباع و پسماندزدای مغناطیسی (H_c) در جدول ۲ ارائه شده اند. همانطور که مشاهده می شود، مغناطش اشباع نمونه ها با افزایش درصد پلی اتیلن گلایکول، کاهش مییابد و از مقدار حدود ۵۱/۲ emu/g برای نمونه فریت کلسیم بدون







شکل ۶- نمودار مغناطش نمونههای سنتز شده بر اساس میزان پلی اتیلن گلایکول موجود در نمونه

۲۸ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



اتلاف مغناطیسی (W/g)	پسماندزدای مغناطیسی (Oe)	مغناطش اشباع (emu/g)	نمونه
1/17	۵۱/۱	۵۱/۲	S 1
•/٩٨	۵۵/۴	۳ <i>۶</i> /۲	S2
• / ٧ •	۶۰/٨	۲۹/۲	S3
۰/۵۶	۵۷/۶	۲۴/۹	S4

جدول ۲– مقادیر مغناطش اشباع، پسماندزدای مغناطیسی و میزان اتلاف مغناطیسی نمونههای سنتز شده

نتایج هایپرترمیای مغناطیسی بواسطه اعمال میدان داده مغناطیسی متناوب با فرکانس ۳۰۰ kHz و شدت میدان میزار مغناطیسی ۱۰ kA/m بر سوسپانسیون ذرات سنتز شده ۲ نش فریت کلسیم پوشش دار و بدون پوشش در شکل ۷ نشان

داده شده است. با استفاده از این منحنیها و معادله (۱)، میزان اتلاف مغناطیسی (SLP) نمونهها محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۷– تغییرات دمایی سوسیانسیون ذرات سنتز شده در فر آیند هاییر ترمیای مغناطیسی

قرار داده شده در میدان مغناطیسی متناوب در شرایط آزمایشی این تحقیق، توسط مکانیسم افت هیسترزیس میباشد چراکه مکانیسمهای دیگر ایجاد گرمای مغناطیسی که عبارتند از تولید گرما توسط جریانهای گردابی و توسط آسایشهای نیلز و براونی، نمیتوانند در شرایط عملیاتی حاضر در آزمایشات موثر باشند. تولید گرما توسط ایجاد جریانهای گردابی، در اندازه ذرات بزرگتر از سانتیمتر و

همانطور که ملاحظه می شود، طبق نتایج بدست آمده از آزمایش مغناطیس سنج نمونه لرزان، نمونه های با اشباع مغناطیسی بالاتر، توانایی بالا بردن دمای سوسپانسیون را به مقداری بیشتر در شرایط یکسان میدان متناوب مغناطیسی دارند و به همین ترتیب، میزان بالاتری از اتلاف مغناطیسی را دارا می باشند. علت این مساله را این گونه می توان بیان کرد که مکانیسم موثر در تولید گرما توسط مواد مغناطیسی برای نمونه بدون پوشش تـا ۲۴/۹ emu/g بـرای نمونـه بـا حـداکثر پوشـش بدسـت آمـد. بـا اسـتفاده از مکانیـسم هیسترسیس برای تولید گرما، سوسپانسیون ذرات سنتز شده افزایش دمایی معـادل حـداکثر ۲[°] ۵/۳ و حـداقل ۲[°] ۲ بـا اتلاف مغناطیسی حداکثر ۳/۵ /۱/۱۲ و حـداقل ۶/۵۶ %/۶ به ترتیب برای نمونههای بدون پوشش و با حداکثر پوشـش در میدان مغناطیسی متناوب به همراه داشتند.

مراجع

[1] J. Estelrich, M. J. Sánchez-Martín, and M. A. Busquets, "Nanoparticles in magnetic resonance imaging: From simple to dual contrast agents," International Journal of Nanomedicine, vol. 10, pp. 1727-1741, 2015.

[2] M. Saeedi, O. Vahidi, V. Goodarzi, M. R. Saeb, L. Izadi, and M. Mozafari, "A new prospect in magnetic nanoparticle-based cancer therapy: Taking credit from mathematical tissue-mimicking phantom brain models," Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, vol. 13, pp. 2405-2414, 2017.

[3] A. Kheradmand, O. Vahidi, and S. M. Masoudpanah, "Magnetic, hyperthermic and structural properties of zn substituted CaFe2O4 powders," Applied Physics A, vol. 124, p. 255, 2018.

[4] L. Khanna and N. K. Verma, "Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity study of calcium ferrite nanoparticles," Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 16, pp. 1842-1848, 2013.

[5] M. Mahdavi, M. Ahmad, M. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M. Rahman, et al., "Synthesis, Surface Modification and Characterisation of Biocompatible Magnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications," Molecules, vol. 18, p. 7533, 2013.

[6] W. Wu, Q. He, and C. Jiang, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies," Nanoscale Research Letters, vol. 3, p. 397, 2008. تولید گرما توسط آسایشهای نیلز و براونی، در اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر صورت می پذیرد [۱۸] و با توجه به اینکه اندازه عمده ذرات مورد آزمایش در این تحقیق در محدوده ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر قرار گرفتهاند، مکانیسم افت هیسترزیس عامل ایجاد حرارت می باشد. از آنجایی که مقدار گرمای حاصله از افت هیسترزیس با مساحت سطح حلقه هیسترزیس رابطه مستقیم دارد [۱۹]، میزان گرمای تولیدی توسط ذراتی که مساحت حلقه هیسترزیس بالاتری را دارند، بیشتر خواهد بود. با توجه به اینکه مقدار پسماندزادی مغناطیسی نمونههای تولید شده تفاوت قابل ملاحظهای با یکدیگر ندارند (جدول ۲)، مساحت سطح حلقه هیسترزیس نراتی که اشباع مغناطیسی بالاتری دارند، بیشتر می باشد و بنابراین، نمونه بدون پوشش دارای بالاترین مقدار اتلاف مغناطیسی و نمونه با ۸۸ درصد وزنی پلی اتیلن گلایکول، دارای کمترین مقدار اتلاف مغناطیسی می باشد.

۴- نتیجهگیری

در این تحقیق، ذرات مغناطیسی فریت کلسیم بدون پوشش و پوشش دار با مقادیر مختلف پلی اتیلن گلایکول به روش سولوترمال در محیط اتیلن گلایکول سنتز شد. ذرات سنتز شده بصورت تک فاز و با توزیع کاتیونی جزئا معکوس برای تمامی نمونه ها بود و میزان توزیع با تغییر مقدار پوشش، تغییر قابل توجهی نداشت. مقایسه ذرات بدون پوشش با پوشش دار نشان داد که پوشش پلی اتیلن گلایکول، اندازه ذرات سنتز شده را کاهش قابل توجهی میدهد و با افزایش مقدار پوشش، اندازه ذرات سنتز شده کاهش مییابد. بسته به میزان پوشش، مغناطش اشباع نمونه ها از ۵۱/۲ emul/g

۱۳۹۶ دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶



[15] J. H. Lee, J. T. Jang, J. S. Choi, S. H. Moon, S. H. Noh, J. W. Kim, et al., "Exchangecoupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction," Nat Nanotechnol, vol. 6, pp. 418-22, 2011.

[16] M. Saeedi, O. Vahidi, and S. Bonakdar, "Synthesis and characterization of glycyrrhizic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia applications," Materials Science and Engineering: C, vol. 77, pp. 1060-1067, 2017.

[17] S. Akbari, S. M. Masoudpanah, S. M. Mirkazemi, and N. Aliyan, "PVA assisted coprecipitation synthesis and characterization of MgFe2O4 nanoparticles," Ceramics International, vol. 43, pp. 6263-6267, 2017.

[18] L. Rakhsha, S. M. Masoudpanah, and M. Tamizifar, "Magnetic and heating rate properties of Mn1-xCoxFe2O4 nanoparticles synthesized by coprecipitation method," Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering, vol. 6, pp. 67-78, 2017.

[19] S.-h. Noh, W. Na, J.-t. Jang, J.-H. Lee, E. J. Lee, S. H. Moon, et al., "Nanoscale Magnetism Control via Surface and Exchange Anisotropy for Optimized Ferrimagnetic Hysteresis," Nano Letters, vol. 12, pp. 3716-3721, 2012.

[7] C. Tassa, S. Y. Shaw, and R. Weissleder, "Dextran-Coated Iron Oxide Nanoparticles: a Versatile Platform for Targeted Molecular Imaging, Molecular Diagnostics and Therapy," Accounts of chemical research, vol. 44, pp. 842-852, 2011.

[8] V. Zamora-Mora, M. Fernández-Gutiérrez, Á. González-Gómez, B. Sanz, J. S. Román, G. F. Goya, et al., "Chitosan nanoparticles for combined drug delivery and magnetic hyperthermia: From preparation to in vitro studies," Carbohydrate Polymers, vol. 157, pp. 361-370, 2017.

[9] M. Saeedi and O. Vahidi, "Preparation and characterization of magnetic core-shell iron oxide@glycyrrhizic acid nanoparticles in ethanol-water mixed solvent," Applied Physics A, vol. 124, p. 431, 2018.

[10] S. Rana, N. G. Shetake, K. C. Barick, B. N. Pandey, H. G. Salunke, and P. A. Hassan, "Folic acid conjugated Fe3O4 magnetic nanoparticles for targeted delivery of doxorubicin," Dalton Trans, vol. 45, pp. 17401-17408, 2016.

[11] Z. Hajikarimi, S. Khoei, S. Khoee, and S. R. Mahdavi, "Evaluation of the cytotoxic effects of PLGA coated iron oxide nanoparticles as a carrier of 5- fluorouracil and mega-voltage X-ray radiation in DU145 prostate cancer cell line," IEEE Trans Nanobioscience, vol. 13, pp. 403-8, 2014.

[12] C. Yue-Jian, T. Juan, X. Fei, Z. Jia-Bi, G. Ning, Z. Yi-Hua, et al., "Synthesis, self-assembly, and characterization of PEG-coated iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agent," Drug Dev Ind Pharm, vol. 36, pp. 1235-44, 2010.

[13] A. Makridis, K. Topouridou, M. Tziomaki, D. Sakellari, K. Simeonidis, M. Angelakeris, et al., "In vitro application of Mn-ferrite nanoparticles as novel magnetic hyperthermia agents," Journal of Materials Chemistry B, vol. 2, pp. 8390-8398, 2014.

[14] M. Saeedi and O. Vahidi, "Induced tissue cell death by magnetic nanoparticle hyperthermia for cancer treatment: an in silico study," Iranian Journal of Chemical Engineering(IJChE), vol. 14, pp. 59-79, 2017.



واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

chemical stoneware	سنگینهٔ شیمیایی/داشخال شیمیایی	13-1
earthenware	رئسينه	١۴
sanitary earthenware	رسینهٔ بهداشتی	14-1
vitreous china	چینی شیشهای، چینی زجاجی	18
vitreous china sanitaryware	چینی شیشهای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	18-1
slip	دوغاب	۱۷
slip casting	ريخته گرى دوغابى	14-1
drain casting	ريختەگرى توخالى	۱۸
solid casting	رىختەگرى توپُر	۱۹
pressure casting	ريخته گری فشاری	۲.
centrifugal casting	ریخته گری مرکز گریز	71
plastic forming	شكلدهي مومسان	77
deflocculation	لختەزدايى، روانسازى	۲۳
deflocculant	لختەزدا، روانساز	73-1
glaze	لعاب	74
glazing	لعابدهى	74-1
matt glaze	لعاب مات	74-7
opaque glaze	لعابِ کدر	۳–۲۴
raw glaze	لعاب خام	74-4
glaze firing	پخت لعاب	24-0
crackle glaze	لعابترک	74-8
on-glaze decoration	تزيين رولعابي	۲۵
in-glaze decoration	تزيين تولعابى	75
underglaze decoration	تزيين زيرلعابي	۲۷
enamel	لعاب، لعابفلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۲۸ – ۱
enamel firing	پختِ تزيين	۲۸ –۲
frit ¹	فریت	79
frit ²	فریتسازی	٣٠
fritted glaze	لعاب فريتشده	۳۱
biscuit	بيسكويت	٣٢
biscuit firing	پخت بيسكويت	۳۲-۱

[🗚] دورهی ۶ شمارهی ۴ زمستان ۱۳۹۶

furnace	کوره	٣٣
annealing furnace	كورة تابكارى	۳۳–۱
electric furnace	كورة برقى	۳۳–۲
glass furnace	كورة شيشه	۳۳–۳
tank furnace	كورة محفظهاي	۳۳–۴
box furnace	كورة اتاقكى	۵–۳۳
kiln	كورة پخت، پزاوه	٣۴
kiln furniture	پختاسباب	۳۴-۱
saggar (sagger)	جعبهٔ کوره	۳۵
saggar clay	رس جعبهٔ کوره	۳۵-۱
refractory	ديرگداز	۳۶
refractoriness	دیرگدازی	۳۶-۱
refractory cement	سیمان دیر گداز، سیمان نسوز	78-7
refractory concrete	بتن ديرگداز، بتن نسوز	۳۶-۳
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	775-4
refractory oxide	اکسید دیرگداز	۳۶-۵
refractory sand	ماسهٔ دیرگداز	78-8
refractory lining	آستری دیرگداز، جدارهٔ دیرگداز	378-Y
refractory coating	پوشش دير گداز	۳۶-۸
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۳۶–۹
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی- ریختگی	78-10
bulk volume	حجم کلی	٣٧
apparent volume	حجم ظاهرى	۳۸
true volume	حجم واقعى	٣٩
true density	چگالی واقعی	۴۰
theoretical density	چگالی نظری	۴۱
tap density	چگالی تقەای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنهٔ خام	۴۴
green strength	استحكام خام	۴۵
glass annealing	تابكارى شيشه	۴۷



glass-ceramic	شیشه- سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطهٔ نرمشوندگی شیشه	۴٩
glass refining/ fining	حبابزدايي شيشه	۵۰
sheet glass	شيشهٔ جام	۵۱
container glass	شيشة ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشهای	۵۳
sodalime glass	شیشهٔ سدآهکی	۵۴
network former	شبكەساز	۵۵
network modifier	دگرگونساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اكسيژن پُلزن	۵۷
non-bridging oxygen	اكسيژن غيرپُلزن	۵۷–۱

راهنمای تهیهٔ مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش های زیر باشد:

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

همچنین مشخصات کامل نویسندگان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عناوین به فارسی و انگلیسی، پست الکترونیکی نویسنده مسئول، چکیده و کلید واژه به فارسی و انگلیسی

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

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

(شكل ها با كيفيت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

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

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

کاغذ A4 با حاشیه ۲/۵ سانتیمتر از هر طرف و بالا و پایین، متن مقاله به صورت نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت Bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴، فاصله خطوط با فاصله خط ۱/۵ (line space 1.5)، تعداد صفحات حدود ۱۰ صفحه ۴) مراجع در متن با شماره مربوط به خود مشخص شوند. متن مراجع و منابع به صورت کامل حاوی نـام نویـسندگان، عنـوان و نـام مجلـه یـا کتاب و سال انتشار باشد.

مثال:

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

مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله "فرم تعهدنامه" که در سایت نشریه قابل دسترسی است توسط همه نویسندگان مقاله تکمیل و امضا گردیده و به سایت نشریه (www.ijcse.ir) ارسال گردد. مقالات به ترتیب دریافت در هیات تحریریه نشریه مورد داوری و ارزیابی قرار می گیرند.

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

Synthesis and Characterization of PEGylated Calcium Ferrite Magnetic Particles for Hyperthermia Applications

Abbas Kheradmand¹, Omid Vahidi^{1*}, Seyed Morteza Masoudpanah²

¹ School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran
² School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology,

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

* ovahidi@iust.ac.ir

Abstract: In the current study, we have used solvothermal method to synthesize single phase calcium ferrite particles coated with polyethylene glycol (PEG) in ethylene glycol medium. Four samples, one of which with no PEG and three of which with different amounts of PEG, were synthesized and undergone several characterization analyses. The crystallite size, phase and morphology of the particles were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The XRD patterns are related to single phase calcium ferrite particles with cubic spinel structure. The elemental analysis results from the EDX analysis proved the presence of Ca, Fe and oxygen in the bare calcium ferrite sample. The presence of the PEG on the coated samples was confirmed using thermogravimetric (TG) analysis. The magnetic properties of the particles were measured by vibrating sample magnetometry (VSM) method. The presence of the PEG on coated samples was further confirmed by the decrease of saturation magnetization values in proportion to the coating agent amount. The heat generation capability of the particles using a high frequency alternative magnetic field indicated that the particles are able to dissipate remarkable heat amount, making them suitable for hyperthermia applications. Keywords: Calcium spinel ferrite, Polyethylene glycol coating, Solvothermal method, Magnetic hyperthermia.

SiC-TiC Nano Composite Powder Prepared by Sol-Gel Method and Carbothermal Reduction

Mohamad Fazli¹*, Hossein Sarpoolaky²

¹ School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

² Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

* Fazli1412@yahoo.com

Abstract: In recent years, SiC-TiC nano composite, attracted a lot of interest due to it's good electrical and mechanical property at high temperatures. In this study, nano composite powder of SiC-TiC using Titanium(IV) isopropoxide, Tetraethyl orthosilicate, Sucrose and nitric acid through Sol-gel method were synthesized. After mixing at 60°C, after 5 hours, the viscosity of the solution increased and the gel was fabricated. Produced gel heated at 110°C, then, the sample heated at 1500°C under an argon atmosphere for 1 hour. Thermal analysis of the prepared gel from 25°C to 1300°C, revealed decomposition of organic compounds in the temperature range between 200°C to 400°C, In addition, sucrose carbonization was observed. XRD results showed that SiC and TiC have been formed because of reaction amorphous silica and titania with carbon at 1500°C. For evaluation of dimension and morphology of the synthesized powder, field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used. The size of sample particles were between 20 and 70 nm.

Keywords: Sol-gel Method, SiC-TiC nanocomposite.

Study of Synthesis of (TiW)CN-Ni High Strength Cermets and the Effects of Secondary Carbides on Microstructure and Mechanical Properties

Seyed Mahdi Rafiaei

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

* rafiaei@gut.ac.ir

Abstract: In this research the powders of TiO₂, WO₃ and graphite were mixed and after milling with WC balls, the reduction procedure was carried out separately under vacuum and nitrogen pressure. After blending the produced powder with Ni and the secondary carbides, $(Ti_{0.93}W_{0.07})$ C/C_{0.7}N_{0.3}-20 Ni based cermets were obtained through sintering at 1510°C. To characterize the synthesized materials, XRD analyzer, SEM and EDS, STEM and hardness examiner were used. With the evaluation of core/rim included microstructures, it was observed that the addition of secondary carbide and also nitrogen in the reduction procedure, has a remarkable influence on the size of cermet microstructure. By the addition of nitrogen, the size of ($Ti_{0.93}W_{0.07}$) C microstructure was decreased about 3μ m. In this investigation it was shown that the increase of Mo₂C from 2 to 8%, the amounts of tungsten and molybdenum elements were decreased in the core area. The weight percentages of W and Mo were changed from 20.01 to 19.5 and from 0.14 to 0.08, respectively. Also, in the rims, the weight percent of Mo, was significantly increased from 4.67 to 11.43. Furthermore, with the addition of just 2% Mo₂C, the hardness of this composite material increased remarkably.

Keywords: Cermets, Secondary Carbides, Microstructure, Mechanical Properties.

Influence of Nano-Graphite Addition on Hardness and Fracture Toughness of ZrB₂-SiC Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering

Mehdi Shahedi Asl¹, Mehran Jaberi Zamharir², Zohreh Ahmadi2, Soroush Parvizi^{3*}

¹ Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran ² Institute of Materials and Energy (Merc), Karaj, Iran

³ Faculty of Materials and Modern Technologies, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran

* parvizi@sru.ac.ir

Abstract: ZrB₂-SiC-based ultrahigh temperature composites were fabricated by spark plasma sintering and reinforced with different amount of graphite nano-flakes (0, 2.5, 5, 7.5 and 10 wt%). Sintering process was performed at a temperature of 1900 °C for a dwell time of 7 min under an applied pressure of 40 MPa in a vacuum atmosphere. The effect of graphite nano-flake on the hardness and fracture toughness of samples were studied. The results showed that with increasing the nano-graphite content, the hardness of composites linearly decreased from 19.5 GPa for the graphite-free sample to 12.1 GPa for the composite reinforced with 10 wt% nano-graphite. An inverse trend was observed for the fracture toughness of ceramics, as it was increased from 4.3 MPa.m^{1/2} for the graphite-free sample to 8.2 MPa.m^{1/2} for the 7.5 wt% nano-graphite content, was related to the intrinsic softness of graphite phase. However, an obvious enhancement in the fracture toughness values due to the addition of more graphite nano-flakes was attributed to the activation of several toughening mechanisms in such materials.

Keywords: zirconium diboride, silicon carbide, spark plasma sintering, nano-graphite, hardness, fracture toughness.

Investigation of G / RGO-ZnO-TiO₂ Nanocomposite with ZnO Different Morphology and Its Effect on Dye-Sensitized Solar Cell Efficiency

Sara Abbaspour¹, Amirabbas Nourbakhsh^{2*}, Reza Ebrahimi¹, Hamid Ghayour¹

¹ Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

² Department of Materials Science and Engineering, Shahreza Branch, Islamic Azad University,

Iran

* anourbakhs@yahoo.com

Abstract: In the present study, the role of morphology of nanoparticles (NP) of titanium and zinc oxide and nanorods (NR) of zinc oxide with graphene was investigated on the properties of the Dye-Sensitized Solar Cell, In this regard, TiO₂ nanoparticles are deposited on ZnO nanorods and nanoparticles, covered on graphene (G) and reduced graphene oxide (RGO) on doped tin oxide glass with fluorine (FTO) using the Dip coating device respectively. Then, the thin-layer nanoparticles made into the N719 pigment solution for 24 hours were sensitized, and subsequently the thin-film nanocomposites (photo-anodes) were bonded with a platinum electrode, and the electrolyte was injected into the cell through the cavities contained in the platinum electrode. EIS, XRD, IV and FESEM techniques were employed for identification of phase analysis, microstructural, electrical properties and optical properties. The results showed that not only the morphology of the ZnO layer but also the type of TiO_2 coating process affects the properties of the (G / RGO) -ZnO-TiO2 nanocomposites. According to the results, nanocomposite RGO-ZnO (NP) -TiO₂ (NP), in which TiO₂ was coated on ZnO nanoparticles, had higher yields than RGO-ZnO (NR) -TiO₂ (NP) samples with the presence of ZnO nanorods. Also, the presence of functional groups on the photo-anode surface due to the presence of RGO in these specimens has lower electrical conductivity and efficiency, the results of the G-ZnO-TiO₂ nanocomposite confirm the above result.

Keywords: Dye-sensitized Solar Cell, Nanoparticle TiO₂, Nanorouds and nanoparticles ZnO, Reduced graphene oxide (RGO), Geraphene (G).

Study the Effect of Chromium and Antimony Doping on Physical Properties of Yellow Ceramic Nano Pigments Based on TiO₂

Hamed. Damavand¹, Mohsen Khajeh Aminian^{1*}, Fatemeh Shahsavari¹, Ahmad Moulaie²

¹ Nano Pigments & Coatings Lab, Department of Physics, Yazd University, Yazd ² Color and Ink Lab., Eefa Ceram Co, Ardakan, Yazd

* Kh.aminian@yazd.ac.ir

Abstract: In this study, nano yellow pigments were fabricated by doping of chromium and antimony elements into TiO₂ using chemical precipitation and solid state method and after transforming them to ink, their printing performance on the ceramic surface were investigated. The precursor to doping antimony to white rutile structure of TiO₂ was SbCl₃, while $Cr(NO_3)_3$ and K_2CrO_4 were the precursors for chromium doping by solid state reactions. The fabricated nano pigments were characterization by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis which showed different morphology, structure and color. Particle sizes which were estimated by SEM image were between 50 to 170 nanometers which is appropriate for ink-jet printing on the ceramic. XRD results showed the pigment synthesized by $Cr(NO_3)_3$ (sample A) had a mono-phase compound while the sample synthesized by K₂CrO₄ (sample B) consisted of a multi-phase compound. The pigments were transformed to ink by milling method and using an ester media. After printing process, the ceramics were analyzed by Diffuse Reflectance Spectroscopy and colorimetric measurement (CIE L*a*b*). The h° value from colorimetric measurement of A nano pigment, was 76.59 while for B was 79.18. This shows better yellow color of B. After printing the prepared ink of each pigment, h° value changed to 69.59 for A and to 81.14 for B. Therefore, the ink of A nano pigment declined to golden vellow after printing while the ink of B nano pigment presented a pure and better yellow color. Keywords: Nano pigment, Yellow, Doping, TiO₂, Chromium, Antimony.

Effect the Amount of C₂H8N₂ Complexing Agent on Coating of B4C Powder by Nickel-Boron Electroless Plating Method

Mina Saeedi Heydari^{*}, Jalaleddin Ghezavati

Sama Technical and Vocatinal training College, Islamic Azad University, Islamshahr Branch, Islamshahr, Iran

* minasaeedi85@gmail.com

Abstract: Boron carbide due to properties such as high hardness, high Young's modulus and low density is highly regarded; however its application is limited because of unsuitable sinterability, low fracture toughness and the low wettability of it with melt of most metals. In this study, the surface of B_4C is coated with electroless method and the effect of ethylene diamine (C₂H8N₂) complexing agent at temperatures of 75 and 85 °C and a pH of 13 is examined. Scanning electron microscope equipped with EDS analyzer for investigation of microstructure and morphology of coated B₄C powder and X-ray diffraction to determine the composition and phases were used. The results indicate that in the electroless coating process, the amount of the C2H8N2 complexing agent in the plating bath has significant effect on the quantity of coating and uniformity of it on the surface of the B_4C particles. By increasing the C_2H8N_2 complexing agent in the electroless plating bath in each of the constant temperatures of 75 and 85 °C, the nickel coating is reduced. The phase analysis of coated B_4C particles in the electroless nickel plating bath with different amounts of the C₂H8N₂ complexing agent as compared to nickel salt at a temperature of 85°C showed that in all four composition of complexing agent, _{B4C} and Ni phases are present. However, in ratios of 1: 1 and 1: 3 of C₂H8N₂ complexing agent to nickel salt, Ni(OH)₂ phase is also visible.

Keywords: B₄C, complexing agent, nickel-boron electroless.

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 6, No. 4, 2018 ISSN: 2322-2352

Advisory Board:

Dr. A. Aghaiee **Research Materials and Energy** Dr. S. Baghshahi Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University Dr. S. Javadpoor Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz Dr. M. Rezvani Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering. University of Tabriz Dr. A. Simchi Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology Dr. T. Ebadzadeh **Research Materials and Energy** Prof. A. Ataiee Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University Dr. P. Alizadeh Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University Dr. E. Ghasemi Institute for Color Science and Technology Eng. H. Ghassai Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Dr. R. Naghizadeh Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Dr. M.A. Hadian Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University Dr. A. Youssefi Pare Tayous Research Institute

Iranian Journal of

Ceramic Science & Engineering

Vol. 6, No. 4, 2018 ISSN: 2322-2352

Published by: Iranian Ceramic Society (ICerS)

Editor in Charge:

Prof. V. K. Marghussian

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

Editor in Chief:

Prof. H. Sarpoolaky

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

Editorial Board:

Prof. M. A. Bahrevar Materials and Energy Research Center Prof. A. Beitollahi Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Prof. F. GolestaniFard Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Prof. J. JavadPour Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Prof. A. Kianvash Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, University of Tabriz Prof. F. MoztarZadeh Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology Prof. B. Eftekhari Department of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology Dr. M. A. Faghihi-Sani Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology Dr. A. Nemati Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology Dr. M. Solati Department of Mining and Metallurgy and Petroleum, Amir Kabir University of Technology Dr. E. TaheriNassaj Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University Adress: ICerS Office, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

Adress: ICerS Office, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399 Fax.: +9821-77899399 E-mail: Info@ijcse.ir www.ijcse.ir Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228