



(علمی - پژوهشی)

دوره‌ی هشتم شماره‌ی ۲ تابستان ۱۳۹۸

ISSN: 2322-2352

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

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سردبیر:

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهرهور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیتللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیانوش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطربزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری نساج، دانشگاه تربیت مدرس

دکتر محمد علی فقیهی ثانی، دانشگاه صنعتی شریف

دکتر علی نعمتی، دانشگاه صنعتی شریف

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

صندوق پستی: تهران، ۱۱۱ - ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۱۶۸۴۵

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ﴿ دکتر محمد گل محمد- پژوهشگاه نیرو
- ﴿ دکتر سعید باغشاهی- دانشگاه بین‌المللی قزوین
- ﴿ دکتر تورج عبادزاده- پژوهشگاه مواد و انرژی
- ﴿ دکتر حمیدرضا بهاروندی- دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- ﴿ دکتر بهروز شاه بهرامی- دانشگاه صنعتی مالک اشتر
- ﴿ مهندس فاطمه حسین زاده- دانشگاه علم و صنعت ایران
- ﴿ دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان- دانشگاه صنعتی شریف
- ﴿ دکتر رزهه هم نبرد- پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای- سازمان انرژی اتمی

فهرست مقالات

- ۱ سنتز کربوترمال و نیتروژن دهی دو مرحله‌ای آلومینیوم اکسی‌نیترید (AlON) سیما کمالی، محمد مسعود محبی، محمد رضازاده، محمد حسن طاهریان
- ۹ بررسی فرآیند سنتز پودر کامپوزیتی $(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{W}_x\text{Si}_y-\text{W}_x\text{B}_y)$ در سیستم احتراقی آلومینوترمیک با استفاده از آنالیز حرارتی $(\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3)$ افشین امیری مقدم، مهدی کلانتر
- ۲۹ بررسی رفتار جریانی خمیرهای شیشه زیست فعال/ژلاتین به عنوان جایگزین استخوان مهری شهرابی، بیژن افتخاری یکتا، حمیدرضا رضایی، محمدرضا نعیمی جمال
- ۴۱ بی قاعده‌گی رسانش الکتریکی در شیشه‌های نقره و آنادیم-تلوریمی در دماهای بالاتر از یک دمای مشخصه: شاهدی بر رسانش مخلوط یونی-پلارونی غیر بی دررو زهرا اسماعیلی طحان، داریوش سوری
- ۵۱ تاثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-TiO}_2-\text{ZrO}_2$ حسین خداویردی‌لو، هادی ابراهیمی‌فر
- ۶۵ خواص، کاربرد و انواع روش‌های سنتز پودر نیترید بور امیر صدری قویدل، مهری مشهدی
- ۹۷ تأثیر افزایش غلظت آهن بر خواص فیزیکی نانوذرات فریت روی-آهن سیده اعظم هاشمی، محمود ناصری، احسان نادری

ستز کربوترمال و نیتروزندهی دو مرحله‌ای آلومینیوم اکسی‌نیترید (AlON)

سیما کمالی^{*}، محمد مسعود محبی، محمد رضازاده، محمد حسن طاهریان

سرامیک‌های پیشرفته، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین

* sima.kamali72@yahoo.com

چکیده:

هدف از این پژوهش، سنتز پودر گاما آلومینیوم اکسی‌نیترید با شبکه اسپینل مکعبی بوده است. جهت انجام این فرآیند، از روش احیای کربوترمال و نیتروزندهی پودر اولیه‌ی آلومینا استفاده شد. این فرآیند به صورت دو مرحله‌ای انجام شد که در مرحله‌ی اول در دمای ۱۵۵۰°C مقداری از آلومینا با کربن موجود احیا شده و آلومینیوم نیترید تشکیل شد و سپس در مرحله دوم در دمای ۱۷۵۰°C آلومینیات باقیمانده با آلومینیوم نیترید واکنش داده و آلومینیوم اکسی‌نیترید تشکیل شد. به منظور دستیابی به فاز غالب آلومینیوم اکسی‌نیترید و از مقادیر مختلف کربن (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد) استفاده شد و درصد وزنی فاز میانی در دماهای ۱۵۵۰، ۱۶۰۰ و ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه بهینه بررسی شد. نتایج نشان دهنده تشکیل بیشترین درصد آلومینیوم اکسی‌نیترید در ۱۰ درصد وزنی کربن می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۳۰ آذر ۱۳۹۷

پذيرش: ۱۵ تير ۱۳۹۸

كلید واژه:

آلومینیوم اکسی‌نیترید، نیتریده کردن، سنتز، سرامیک شفاف

۱- مقدمه

با پیشرفت تکنولوژی، تک بلورهای برخی مواد نظیر یاقوت قرمز برای پنجره‌های فروسرخ، ایتریوم آلومینیوم گارنت^۱ برای لیزرها و $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ -^۲ و PZN-PT $PbTiO_3$ برای کاربردهای الکتروپاتیکی^۳ مورد استفاده قرار گرفتند.

تولید تک بلورها نیازمند تجهیزات زیاد و صرف وقت و هزینه‌ی بالا است، به همین جهت برای تولید در مقیاس

مواد شفاف گروه خاصی از مواد هستند که در جنبه‌های گوناگون زندگی انسان، کاربرد گسترده‌ای دارند. شفافیت ویژگی فیزیکی منحصر به فرد موادی است که اجازه‌ی عبور نور از میان خود بدون حضور پراکندگی را می‌دهند [۱]. از جمله مواد متعارف شفاف، شیشه‌ها، پلیمرها و هیدریدهای قلیایی هستند که در صنعت و زندگی روزانه کاربرد فراوانی دارند. این مواد استحکام مکانیکی پایینی دارند و گاهی اوقات پایداری شیمیایی و فیزیکی آن‌ها برای برخی

¹ YAG

² Electro Optic



مکانیکی و شفافیت بسیار خوب، آلون را برای پنجره‌های فروسرخ و مرئی، گنبدهای موشک^۵، زره‌های شفاف و کاربردهای پزشکی همانند ایمپلنت‌های مقاوم به بار^۶ مناسب ساخته است. از این رو توجه به این ماده هم در صنایع نظامی و هم در صنایع غیرنظامی به طور روزافزون در حال افزایش است.^{[۸][۹]}

برای این که بتوان این ماده را به گونه‌ی تجاری فراهم آورد، گسترش روش‌های به صرفه برای تولید پودر گاما-آلون بسیار مهم است. از زمانی که یاماگوچی^۷ و یانagiда^۸ برای نخستین بار به روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی^۹ پودر گاما-آلون را ساختند، روش‌های گوناگونی برای ساخت این ماده به کار رفته است.^[۵] از میان این روش‌ها واکنش حالت جامد^{۱۰}، احیای کربوترمال و نیتروژن دهی و احیای آلومینوترمال و نیتروژن دهی^{۱۱} بیشترین کاربرد را در ساخت پودر ریز و تک فاز گاما-آلون دارند.^[۱۰]

۱-۱- احیای کربوترمال و نیتروژن دهی

نخستین گزارش در زمینه روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی توسط یاماگوچی در ۱۹۵۹ منتشر شد که نخستین پژوهش در زمینه آلون نیز بود. در مقایسه با دیگر روش‌ها، روش احیای کربوترمال و نیتروژن دهی (به اختصار CRN) پرکاربردترین روش در ساخت پودر AlON می‌باشد^[۸]. اساس این روش رابطه (۱) زیر است:

صنعتی مناسب نیستند. بنابراین ساخت سرامیک‌های شفاف دارای ویژگی‌های مکانیکی و اپتیکی مناسب به علت صرفه‌جویی در مصرف هزینه و زمان، امری حائز اهمیت است.^{[۳][۴]}

آلومینیوم اکسی‌نیترید^۱ که به اختصار گاما-آلون^۲ نامیده می‌شود، یک محلول جامد ساخته شده از آلومینیوم اکسید^۳ (Al₂O₃) و آلومینیوم نیترید (AlN)^۴ است که دارای ساختار اسپینل مکعبی ناقصی می‌باشد. فرمول شیمیایی این ماده $\text{Al}_{(64+x)}\text{O}_{(32-x)}$ است که x از ۲ تا ۵ می‌تواند متغیر باشد. افزودن مقادیر اندکی نیتروژن به آلومینا، باعث تبدیل ساختار آن از رمبوهدرال به ساختار اسپینلی متعلق به آلون می‌شود. در واقع نیتروژن ساختار کریستال مکعبی اسپینل را در گستره وسیعی از ترکیبات پایدار می‌سازد.^{[۵][۶]} پایداری این ماده در برابر دمای بالا، خودگی و فراتابی، این ماده را به گزینه مناسبی برای کاربرد در ساخت نسوزهای پیش‌رفته، ابزار برش و پنجره‌های دما بالا تبدیل کرده است. این ماده چهار برابر سخت‌تر از شیشه سیلیسی ذوبی و ۱۵٪ سخت‌تر از اسپینل MgAl₂O₄ است.^[۷] از سوی دیگر، خواص نوری عالی این ماده در مقایسه با تک بلور یاقوت - به عنوان مستحکم‌ترین و سخت‌ترین سرامیک شفاف - موجب گردیده تا همواره آن را یک ماده‌ی مهم برای کاربردهای نوری برشمرنده. گستره‌ی شفافیت آلون از طول موج‌های ۰/۲ میکرون در ناحیه فرابنفش تا ۶ میکرون در ناحیه فروسرخ کشیده شده است. در برداشتن ویژگی‌های

^۵ Missile Dome

^۶ Load Bearing Implants

^۷ Yamaguchi

^۸ Yanagida

^۹ Carbothermal Reduction and Nitridation (CRN)

^{۱۰} Solid State Reaction

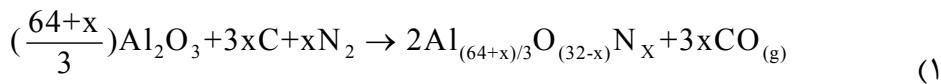
^{۱۱} Aluminothermic Reduction and Nitridation

^۱ Aluminium Oxynitride

^۲ γ -AlON

^۳ Alumina

^۴ Aluminum Nitride



جدول ۱- مزایا و کاستی‌های تولید آلون به روش کربوترمال و نیتروژن‌دهی.

کاستی‌ها	مزایا
دشواری رسیدن به خلوص بالا به علت باقی‌ماندن کربن در فرآورده‌ی نهایی [۱۱]	نیاز به تجهیزات ساده‌تر و هزینه پایین‌تر مواد اولیه نسبت به روش واکنش حالت جامد [۱۰]
یکنواختی بسیار بالای ترکیب شیمیایی فرآورده‌ی نهایی بالاست [۸]	دشواری رسیدن به آلون تک‌فاز به علت وابستگی فرآیند به عوامل گوناگون و پیچیدگی کنترل آن‌ها [۱۲]

آن جایی که روش ریتولد از الگوریتم جفت‌سازی الگوی پراش پرتو ایکس استفاده می‌کند و تمام خطوط برای هر فاز به دقت و با جزئیات در نظر گرفته می‌شود، خطوط دارای همپوشانی مشکل‌ساز نیستند. استفاده از تمام خطوط در یک الگو، خطای کسر وزنی را به حداقل می‌رساند. در این روش، از تمام پیک‌های فاز مورد نظر و نه فقط قوی‌ترین آن‌ها، استفاده می‌شود [۱۳].

روش ریتولد، روشی جهت تعیین مقدار کمی اجزای کریستالی و آمورف در یک ترکیب چند فازی است. این روش مبتنی بر رابطه‌ی (۲) است:

$$W_p = S_p(ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i \quad (2)$$

که در این رابطه، W کسر وزن نسبی فاز p در مخلوطی از n فاز، و S ، Z و M و V به ترتیب فاکتور وزن ریتولد، عدد واحد فرمول به ازای هر سلول، واحد توده‌ی فرمول (در واحدهای توده‌ی اتمی) و حجم سلول واحد (در \AA^3) است [۱۴].

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌های به کار رفته در پژوهش

در جداول ۲، ۳ و ۴ به ترتیب، مشخصات مواد، دستگاه و آزمون‌های مشخصه‌یابی به کار رفته در این پژوهش، ارائه شده است. درصد وزنی فازهای به دست آمده، به منظور کمی سازی و مقایسه‌ی نتایج، توسط نرم افزار MAUD با دقق $\pm 2 \text{ wt\%}$ با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس محاسبه شد. به منظور کار با نرم‌افزار ابتدا فایل نتایج XRD در آن بارگذاری و سپس با توجه به فازهای موجود، فایل CIF هر فاز بارگذاری می‌شود. نتایج آنالیز کمی نرم‌افزار در صورتی مورد قبول است که میزان خطای محاسبه شده توسط نرم‌افزار کمتر از 2 wt\% باشد و خطوطی که نرم‌افزار رسم می‌کند، به طور کامل منطبق بر الگوی پراش پرتو ایکس باشد. در نرم‌افزار MAUD از روش ریتولد جهت بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس استفاده می‌شود. از



جدول ۲- مواد به کار رفته در پژوهش.

ماده	شرکت سازنده	درجه خلوص	اندازه ذره
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ نانو پودر	US Research Nanomaterials	>۹۹	۲۰ nm
کربن اکتیو ^۱	Merck	>۹۹	۱۰۰ μm
اتانول	Merck	>۹۹	_____

جدول ۳- دستگاه‌های به کار رفته در پژوهش.

نام دستگاهی	مشخصات دستگاه
مخلوط کن اغتشاشی ^۲	ساوپس صنعت، سه بعدی، حجم: ۳ لیتر
کوره خلا	نیک سرام رازی: حداکثر خلا 10^5 bar ۵ حداکثر دما: 2200°C
خشک کن	فن آزمایشگاهی، حداکثر دما: 300°C
ترزاو	۰/۱ mg، دقت: ED2242، مدل SARTORIUS

جدول ۴- مشخصات آزمون مشخصه‌یابی مورد استفاده در پژوهش.

نام آزمون مشخصه‌یابی	مشخصات
پراش پرتو ایکس (XRD)	دستگاه پراش پرتو ایکس D8، دارای پرتو ایکس با طول موج مشخصه $1/54060 \text{ \AA}^\square$ (Cu K_α) و نرخ رویش $0/05 \text{ degree.s}^{-1}$
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	مدل XL30 ساخت شرکت Philips، هلند با ولتاژ شتابدهی ۲۰ کیلو ولت

^۱ Activated Carbon

^۲ Turbolar Mixer



۲-۲-۲- بررسی محصولات میانی

محصولات میانی در دمای 1550°C پس از نگهداری به مدت دو ساعت، در دمای 1550 ، 1600 ، 1650 و 1700 درجه سانتی گراد بدون نگهداری در دما، برای نمونه با بیشترین درصد فاز آلون بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۱- بررسی فازهای تشکیل شده در درصدهای وزنی مختلف کربن

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده و نتایج فازیابی آن‌ها در جدول ۷ و شکل ۱ آورده شده است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشخص است، در دو ترکیب 20 و 25 درصد وزنی کربن، به دلیل وجود مقادیر بالای کربن، احیای بیش از حد اتفاق افتاده و در دو نمونه C-SKY-20C و C-SKY-25C درصد بسیار بالایی آلومینیوم نیترید تشکیل شده است. با توجه به نتایج فازیابی، در نمونه SKY-10C، فاز غالب، آلون است. بنابراین درصد وزنی محصولات میانی با 10 درصد وزنی کربن بررسی شد.

جدول ۷- درصد وزنی فازهای تشکیل شده در آزمایش.

نام نمونه	AlON (wt%)	AlN (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)
SKY-5C	۳۳	۶۵	شناسایی نشده
SKY-10C	۸۷	۱۳	شناسایی نشده
SKY-15C	۵۸	۴۰	شناسایی نشده
SKY-20C	شناسایی نشده	۹۸	شناسایی نشده
SKY-25C	شناسایی نشده	۹۸	شناسایی نشده

۲-۲- روش آزمایش

۱-۲-۲- سنتز آلومینیوم اکسی نیترید (AlON)

هر نمونه‌ی آزمایش شامل ۵ گرم پودر که با توجه به شرایط آزمایش، شامل درصدهای وزنی مختلفی از کربن (5 ، 10 و 15 و 20 درصد وزنی) به عنوان احیا کننده و همچنین نانو پودر گاما-آلومینا بود. این مخلوط همراه با اتانول و 6 عدد گله‌ی آلومینایی با قطر 5 میلی‌متر به مدت 12 ساعت درون میکسر سه بعدی با سرعت چرخش 20 rpm مخلوط شد. پس از اختلاط در میکسر، مخلوط به دست آمده به مدت 4 ساعت در خشک کن با دمای 80°C قرار داده شد. پس از خشک شدن مخلوط، در هاون پودر شده و سپس در بوته‌ی آلومینایی ریخته شد. این بوته درون کوره‌ی خلاً تحت جو نیتروژن قرار داده شد.

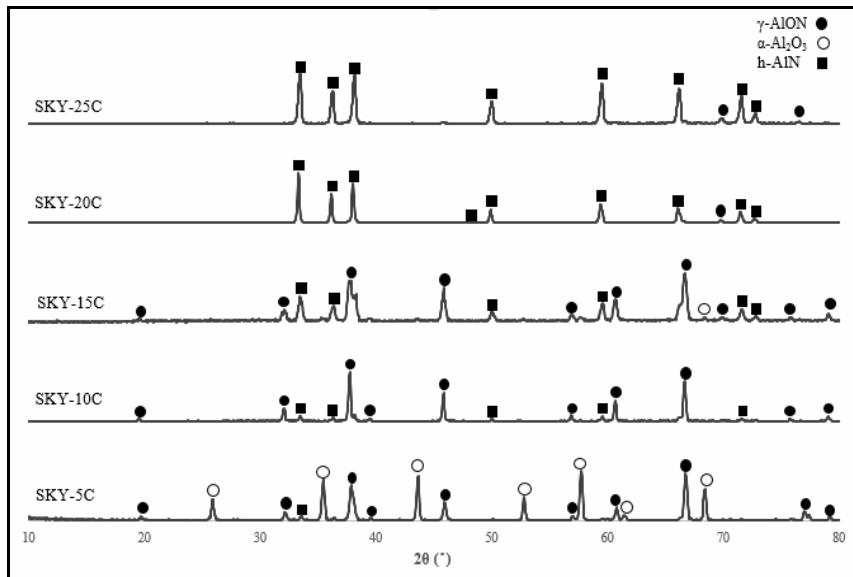
شرایط دما و زمان کوره در جدول ۵ و در جدول ۶ نیز نام نمونه‌ها همراه با ترکیب اولیه‌ی آن‌ها آورده شده است.

جدول ۵- شرایط دما و زمان نگهداری در دمای کوره خلاً

مرحله	دما (°C)	زمان نگهداری (ساعت)
۱	۱۵۵۰	اول
۲	۱۷۵۰	دوم

جدول ۶- نام و ترکیب اولیه‌ی نمونه‌های سنتز شده.

نام نمونه	کربن (wt%)	آلومینا (wt%)
SKY-5C	۵	۹۵
SKY-10C	۱۰	۹۰
SKY-15C	۱۵	۸۵
SKY-20C	۲۰	۸۰
SKY-25C	۲۵	۷۵



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس بررسی نمونه‌های شامل نمونه‌های ۲۵-۵ درصد کربن به همراه نتایج فازیابی.

ناگهانی در دمایی بیشتر از دمای 1670°C اتفاق می‌افتد. روند کاهشی درصد فاز آلومینیوم نیترید در دمای 1750°C پس از نگهداری به مدت یک ساعت (الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌ی SKY-10C)، تغییر کرده و افزایش یافته است که می‌تواند به علت طولانی بودن زمان واکنش و احیای بیش از حد آلومینا با توجه به گرافیتی بودن کوره و حضور همیشگی عامل احیا کننده، باشد.

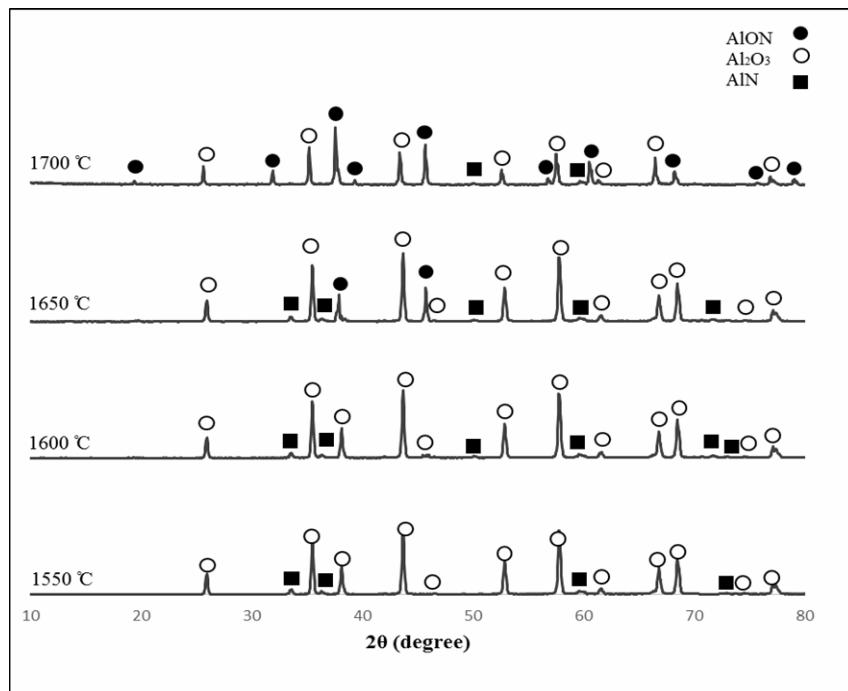
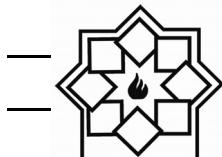
در شکل ۳ ریزساختار پودر SKY-10C آورده شده است.

۲-۳- محصولات میانی

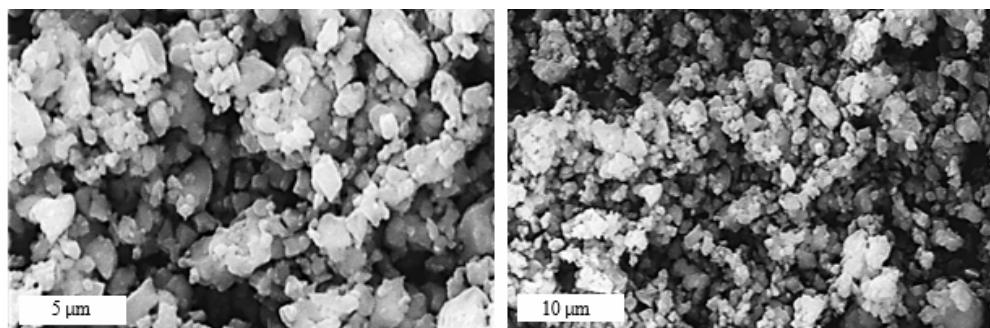
در شکل ۲ و جدول ۸، به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس و درصد وزنی فازهای میانی آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، بالا رفتن دما پس از مرحله‌ی اول سنتز، هم فاز آلومینیوم نیترید و هم فاز آلون در حال تشکیل است. نکته‌ای که وجود دارد این است که در دمای 1700°C افزایش ناگهانی در فاز آلون مشاهده می‌شود. که این موضوع مطابق با یافته‌های پژوهش‌های پیشین [۱۵] این افزایش

جدول ۸- درصد وزنی فازهای میانی تشکیل شده.

Al ₂ O ₃ (wt%)	AlN (wt%)	AlON (wt%)	دما
۹۳	۷	شناسایی نشده	1550°C
۸۵	۱۵	شناسایی نشده	1600°C
۸۴	۱۲	۴	1650°C
۴۸	۶	۴۶	1700°C



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس بررسی نمونه‌های شامل نمونه‌های ۲۵-۵ درصد کربن به همراه نتایج فازیابی.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی SEM از پودر SKY-C10 در بزرگنمایی‌های مختلف.

- افزایش درصد وزنی تشکیل فاز آلون در دمایی بیشتر از 165°C به حداقل خود می‌رسد.
- طولانی بودن زمان واکنش دوم می‌تواند باعث احیای بیش از حد آلومینا و تشکیل آلومینیوم نیترید مازاد شود.

مراجع

- [1] Carter, C. B., & Norton, M. G. "Ceramic materials: science and engineering",

۴- نتیجه‌گیری

- تولید پودر گاما-آلون به عنوان فاز غالب به صورت دو مرحله‌ای (سترن همزمان آلومینیوم نیترید و آلون) با استفاده از مواد اولیه مقرر به صرفه گاما-آلومینا و کربن فعال امکان‌پذیر است.
- بیشترین درصد فاز آلون تشکیل شده در ۱۰ درصد وزنی کربن به عنوان عامل احیا کننده است.



- reduction and nitridation method", *Journal of Materials Research*, Vol. 29.19, pp. 2325-2331, 2014.
- [12] Zheng, J. and B. Forslund, "Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (AlON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 15.11, pp. 1087-1100, 1995.
- [13] Bish, D.L. and S. Howard, "Quantitative phase analysis using the Rietveld method", *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 21.2, pp. 86-91, 1988.
- [14] Martinez, A., D. Bellon, and L. Reina, "Quantitative phase analysis from powder diffraction using de Rietveld method in hydrogen storage alloys based on TiCr", *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2016.
- [15] Bandyopadhyay, S., et al., "Effect of Reaction Parameters on γ -AlON Formation from Al₂O₃ and AlN", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 85.4, pp. 1010-1012, 2002.
- Vol. 716, p. 712. New York: Springer, 2007.
- [2] Greskovich, C., and J. Anthony Brewer, "Solubility of magnesia in polycrystalline alumina at high temperatures", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84.2, pp. 420-25, 2001.
- [3] Greskovich, C. and J. Chernoch, "Improved polycrystalline ceramic lasers", *Journal of Applied Physics*, Vol. 45.10, pp. 4495-4502. 1974.
- [4] Greskovich, C., C. O'clair, and M. Curran, "Preparation of Transparent Y₂O₃ - Doped ThO₂", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 55.6, pp. 324-325. 1972.
- [5] Peng, D., et al. "Carbothermal Reduction and Nitridation Synthesis of γ -AlON Powder under High Heating Rate", in *Advanced Materials Research*. 2009.
- [6] Kong, L.B., et al., "Transparent Ceramic Materials, in *Transparent Ceramics*", Springer. pp. 29-91, 2015.
- [7] Zhang, N., et al., "The pressureless sintering and mechanical properties of AlON ceramic", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528.19-20, pp. 6259-6262, 2011.
- [8] Liu, X., et al., "Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 39, pp. 38-43, 2013.
- [9] Bodhak, S., et al., "In vitro biological and tribological properties of transparent magnesium aluminate (Spinel) and aluminum oxynitride (AlON®)", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 22.6, pp. 1511-1519, 2011.
- [10] Liu, Q., et al., "Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation", *Ceramics International*, Vol. 42.7, pp. 8290-8295, 2016.
- [11] Wang, Y., et al., "Two-step preparation of AlON transparent ceramics with powder synthesized by aluminothermic



بررسی فرآیند سنتز پودر کامپوزیتی $(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{W}_x\text{Si}_y-\text{W}_x\text{B}_y)$ در سیستم احتراقی آلمینوترومیک $(\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3)$ با استفاده از آنالیز حرارتی

حرارتی

افشین امیری مقدم، مهدی کلانتر*

دانشکده‌ی مهندسی متالورژی، دانشگاه یزد

* mkalantar@yazd.ac.ir

چکیده:

کامپوزیت‌های شامل ترکیبات بین فلزی سیلیسیبدی و بوراییدی تنگستن دارای سختی بالا، مقاومت نسبتاً خوب در برابر شوک حرارتی، خنثای شیمیایی و استحکام بالا در دمای بالا هستند. هدف از این تحقیق ارزیابی ترکیب فازی و آنالیز حرارتی پودر کامپوزیتی زمینه آلمینا با استحکام دهنده‌های بوراییدی و سیلیسیبدی تنگستن در سیستم‌های $\text{Al}+\text{Si}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{WO}_3-3\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+2\text{WO}_3$ به روشن سنتز احتراقی در آزمایش‌های مختلف آنالیز حرارتی است. در این مطالعه پودر مواد اولیه مطابق نسبت استوکوپیومتری در یک آسیایی گلوله‌ای ماهواره‌ای، با گاز محافظ آرگون به مدت ۱۰ ساعت مورد مخلوط سازی قرار گرفتند. آزمایش‌های مختلف آنالیز حرارتی افتراقی و وزن سنجی حرارتی در شرایط مختلف دمایی بر روی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده انجام گرفت. تتابع آنالیز فازی و مطالعات ریزساختاری بر روی نمونه‌های عملیات حرارتی شده نشان می‌دهد که بعد از احیای اکسیدهای تنگستن و بور توسط آلمینیم، ابتدا سیلیسیبدی و سپس بورایید تنگستن ($\text{W}_x\text{B}_y+\text{WSi}_2$) به عنوان فازهای ثانویه در کنار فاز زمینه‌ی آلمینا شکل می‌گیرند به طوری که به طور فشرده در هم غلاف شده‌اند. حضور Si در سیستم $(\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{WO}_3)$ شکل‌گیری بوراییدهای تنگستن را تسهیل می‌نماید. دانه‌های بوراییدی در مقایسه با دانه‌های سیلیسیبدی درشت دانه‌تر بوده و حالت کشیده‌تری دارند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۴ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

فرآیند احتراقی آلمینوترومیک،
سیستم $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3$ ،
ترکیب فازی، آنالیز حرارتی افتراقی،
مطالعات ریزساختاری

۱ - مقدمه

برخوردارند. اکثر سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا از چگالی کمتری نسبت به فلزات وآلیاژهای با ویژگی‌های مشابه برخوردار هستند، به طوری که در کاربردهای هوافضا در اولویت انتخاب قرار دارند. از دیگر مزایای سرامیک‌های

سرامیک‌های مهندسی دارای مزیت‌های ویژه‌ای نسبت به فلزات و آلیاژها هستند. این سرامیک‌ها به دلیل پیوندهای قوی کووالانسی از دیرگذازی و مقاومت حرارتی بالایی



زمینه آلومینا با استحکام دهنده بوراید و سیلیسید تنگستن وجود دارد که از جمله می‌توان به آلیاژ سازی مکانیکی، پرس داغ، زیترینگ واکنشی، سنتز احتراقی (CS)، سنتز خود احتراقی دما بالا (SHS)^۳ و متالورژی پودر اشاره نمود [۲۰-۱۴].

فروین^۴ و فنگ^۵ سرمت (Al-Al₂O₃-ZrB₂) را با استفاده از روش پرس داغ تولید نمودند که نتایج نشان دهنده کامپوزیتی با استحکام کششی در حدود ۳۰۰ مگا پاسکال می‌باشد [۲۱]. کامپوزیت‌های (WSi₂-Al₂O₃) و (Al-Si-WO₃-WB) به ترتیب در سیستم‌های (Al₂O₃-WB)^۶ و کامپوزیت (مولایت-WB₂O₃) در سیستم (Al-SiO₂-WO₃-B₂O₃)^۷ با روش سنتز خود احتراقی دما بالا تولید شده که از آن‌ها در ساخت ابزارآلات برشی، قطعات و سازه‌های دما بالا استفاده می‌شود.

از مزایای روش سنتز احتراقی (درجایا درون‌جا) نسبت به روش‌های دیگر می‌توان به ساده بودن، عدم نیاز به تجهیزات پیچیده، زمان کوتاه و صرفه جویی در انرژی، همگنی و اتصال قوی تر فاز ثانویه با زمینه نسبت به حالت متالورژی پودر (برون‌جا) اشاره نمود. از عیوب روش سنتز احتراقی می‌توان به قابلیت پایین کنترل فرآیند به دلیل سریع بودن، احتمال انجام واکنش‌های ناخواسته و شکل‌گیری ریز تخلخل‌ها و یا ریزترک‌ها در ضمن فرآیند ساخت کامپوزیت اشاره نمود. در این مطالعه از روش سنتز احتراقی در سیستم (Al+Si+WO₃+B₂O₃) برای سنتز پودر کامپوزیتی با فازهای ثانویه WSi₂ و WB₂ در زمینه

پیشرفته می‌توان به مقاومت بالای آن‌ها در برابر اکسیداسیون، پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، مقاومت به سایش و خواص ترمومکانیکی مطلوب اشاره نمود. با توجه به ضریب انبساط کم، عدم تغییرات فازی و رسانایی حرارتی نسبتاً بالا برای سرامیک‌های غیر اکسیدی و ترکیبات بین فلزی، این گروه از مواد از مقاومت به شوک حرارتی بالایی در مقایسه با سایر سرامیک‌ها بخوردارند. به طوری که امروزه به عنوان پوشش‌های مقاوم بر روی سطح فلزات و آلیاژها و یا به شکل انواع سرمت و کامپوزیت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱-۲]. یکی از مهمترین سرامیک‌های شناخته شده آلومینا می‌باشد که دارای خواص مکانیکی و فیزیکی ویژه‌ای است. نتایج مطالعات نیهارا^۸ همکارانش نشان داد که اگر در کنار Al₂O₃ که به عنوان فاز زمینه قرار می‌گیرد فازهای ثانویه‌ی نیتریدی، بورایدی، کاربیدی و سیلیسیدی، آن هم به شکل ترکیبات بین فلزی قرار بگیرند، خواص مکانیکی و فیزیکی به طور چشمگیر افزایش می‌یابند [۳-۵]. لازم به ذکر است ترکیبات بین فلزی از نظر خواص فیزیکی نزدیک به فلزات و از نظر خواص ترمومکانیکی نزدیک به سرامیک‌ها عمل می‌نمایند. در بین ترکیبات بین فلزی بورایدهای تنگستن و سیلیسیدهای تنگستن با ترکیبات W₂B₅, WB₄, WB₁₂, W₂B, WSi₂, W₅Si₃, WB^۹ به دلیل استحکام دهنگی فوق العاده بالایی که در زمینه‌های فلزی یا سرامیکی ایجاد می‌کنند مورد توجه قرار گرفته‌اند. چرا که علاوه بر مزایای گفته شده از مدول الاستیک و سختی بالایی بخوردارند [۱۳-۶]. روش‌های مختلفی برای ساخت کامپوزیت‌های

² Combustion Synthesis

³ Self-propagating High temperature Synthesis

⁴ Froyen

⁵ Feng

¹ Niihara



۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از پودرهای آلمینیم، سیلیسیم، اکسید بور و اکسید تنگستن به ترتیب با فرمول‌های شیمیایی Al , Si , B_2O_3 و WO_3 استفاده شد (جدول ۱).

Al_2O_3 استفاده شده است. از آزمایش‌های آنالیز حرارتی برای مطالعهٔ تحولات فیزیکوشیمیایی رخ داده ضمن فرآیند سنتز و از آنالیز اشعه‌ایکس و میکروسکوپ الکترونی برای شناسایی و چگونگی توزیع فازها و مطالعات ریزساختاری کامپوزیت استفاده شده است.

جدول ۱- خصوصیات مهم مواد اولیه.

نام ترکیب	نقاطهای ذوب (°C)	نقاطهای تبخیر (°C)	گرمای تشکیل استاندارد ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	جرم مولی ($\text{gr}\cdot\text{mol}^{-1}$)	چگالی ($\text{gr}\cdot\text{cm}^{-3}$)	اندازه ذرات (nm)	خلوص (%)	شرکت تولید کننده
Al	۶۶۰	۲۴۷۰	-	۲۷	۲/۷	۲۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	آلدریچ آمریکا
B_2O_3	۴۵۰	۱۸۶۰	-۱۲۵۳/۵۰	۷۰	۲/۵	۳۰۰-۴۰۰	۹۹/۹	مرک آلمان
WO_3	۱۴۷۳	۱۷۰۰	-۸۴۲/۷۰	۲۳۲	۷/۲	۴۰۰-۵۰۰	۹۹/۹	مرک آلمان
Si	۱۴۱۴	۳۲۶۵	-	۲۸	۲/۳	۲۰۰-۳۰۰	۹۹/۹	آلدریچ آمریکا

اتمسفر گاز آرگون، بدون توقف و زمان نگهداری با دستگاه STA 504 بر روی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده انجام گرفت. از نرم افزار HSC برای محاسبات و پیش‌بینی‌های ترمودینامیکی استفاده شد [۲۴] و از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD)^۳ (آن دسی، ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی آمپر، زمان شمارش ۵/۰ ثانیه، اندازه گام ۰/۰۲، ۰/۲۰ درحدوده ۱۰ تا ۸۰ درجه) به منظور تعیین ترکیبات فازی و از میکروسکوپ الکترونی جاروبی (SEM)^۴ برای چگونگی توزیع فازها و مطالعات ریزساختاری استفاده گردید. در شناسایی فازها در طیف‌های XRD از کارت‌های استاندارد زیر استفاده شده است.

مخلوط مواد اولیه بر اساس ترکیب استوکیومتری مطابق واکنش‌های انجام شده در سیستم‌های مختلف ASW، ABSW و ABW (جدول ۲)، در آسیای ماهواره‌ای Nano shot-Ar (PBM-۲۱۰-۳۰۰ دور بر دقیقه^{-۱}) به مدت ۱۰ ساعت با نسبت وزنی گلوله‌ی آلمینا به پودر ۱۰ به ۱ مورد همگن سازی قرار گرفتند. برای بررسی تحولات فیزیکی و شیمیایی و تعیین دمای رخ دادن آنها و همینطور برای تعیین محدوده پایداری هر یک از فازهای اکسیدی، بوراییدی و سیلیسیدی، آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA)^۱ و آزمون حرارتی افتراقی (DTA)^۲ با سرعت گرمایش $20^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ در محدوده دمایی 25°C تا 1700°C تحت

³ X Ray Diffraction

⁴ Scanning electron microscope

¹ Thermal Gravity Analysis Thermal Gravity Analysis

² Differential Thermal Analysis



$\text{B}_2\text{O}_3 : (0.0-0.13-0.57)$, $\text{WO}_3 : (0.1-0.72-1.46)$, $\text{Al} : (0.0-0.1-1.18)$ ($0.0-0.43-1.38$)

$\text{WSi}_2 : (0.0-0.11-0.19)$ ($0.0-0.44-1.08$), $\text{W}_5\text{Si}_3 : (0.0-0.16-0.26)$, $\text{W} : (0.0-0.4-0.8)$

$\text{WB} : (0.0-0.35-0.73)$, WB_2 یا $\text{W}_2\text{B}_5 : (0.0-0.43-1.38)$, $\text{W}_2\text{B} : (0.0-0.25-0.99)$

$\text{Al}_2\text{O}_3 : (0.1-0.71-1.12)$ ($0.0-0.0.5-0.71$) ($0.0-0.42-1.46$) ($0.1-0.17-1.12$) ($0.1-0.77-2.10$)

$\text{B}(\text{OH})_3 : (0.0-0.30-0.19)$, $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33} : (0.0-0.32-0.03)$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} : (0.0-1.5-0.77)$

جدول ۲- ترکیب درصد وزنی انواع مخلوطهای اولیه و کامپوزیت حاصله بر اساس محاسبات استوکیومتری در سیستم‌های مختلف آلومینوترمیک.

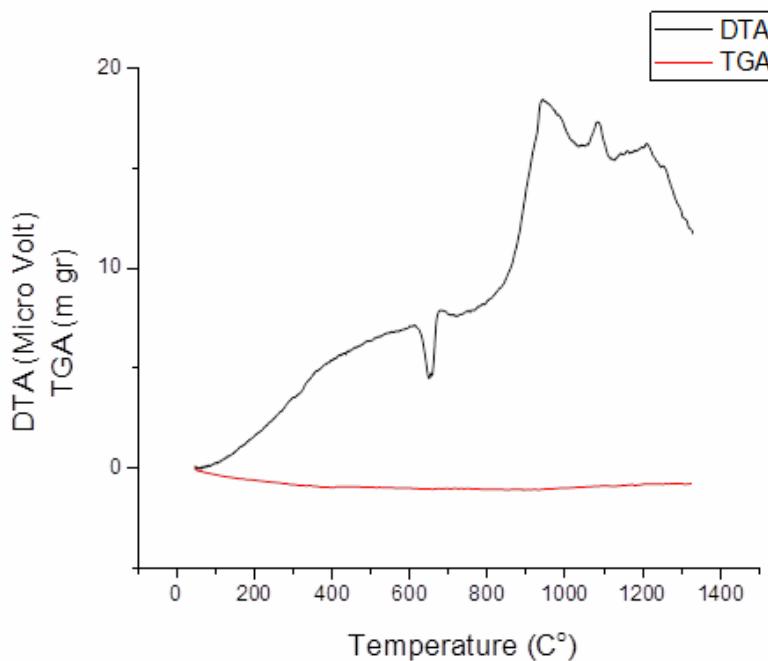
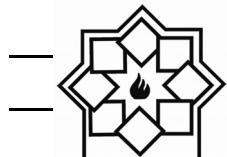
ترکیب وزنی کامپوزیت حاصله			ترکیب وزنی مخلوط اولیه				
WB ₂	WSi ₂	Al ₂ O ₃	Si	WO ₃	B ₂ O ₃	Al	نام مخلوط
-	۷۰/۱۸	۲۹/۸۲	۱۶/۳۷	۶۷/۸۴	-	۱۵/۷۹	ASW
۵۰/۲۴	-	۴۹/۷۶	-	۵۶/۵۸	۱۷/۰۸	۲۶/۳۴	ABW
۲۷/۳۹	۳۱/۹۲	۴۰/۶۹	۷/۴۴	۶۱/۷۱	۹/۳۱	۲۱/۵۴	ABSW

خود می‌رسد، در این شرایط انجام واکنش احیای اکسید تنگستن (واکنش ۱) به دلیل داشتن تغییرات انرژی آزاد منفی‌تر (شکل ۳) غالباً می‌باشد. در همین دامنه‌ی دمایی واکنش ۴ نیز بطور همزمان انجام گرفته و سیلیسیدهای تنگستن تشکیل می‌شوند. لازم به ذکر است که در تمام محدوده‌ی دمایی تغییرات انرژی آزاد تشکیل W_5Si_3 نسبت به WSi_2 منفی‌تر است به همین دلیل پیک گرمایشی شکل گرفته در دمای 1100°C مربوط به تشکیل W_5Si_3 و پیک گرمایشی در 1250°C مربوط به تشکیل WSi_2 می‌باشد. نتایج XRD در شکل ۲ نشان دهنده‌ی فاز غالب WSi_2 می‌باشد که با ترکیب درصد وزنی محاسبه شده بر اساس ضرایب استوکیومتری در سیستم ASW مطابقت دارد (جدول ۲).

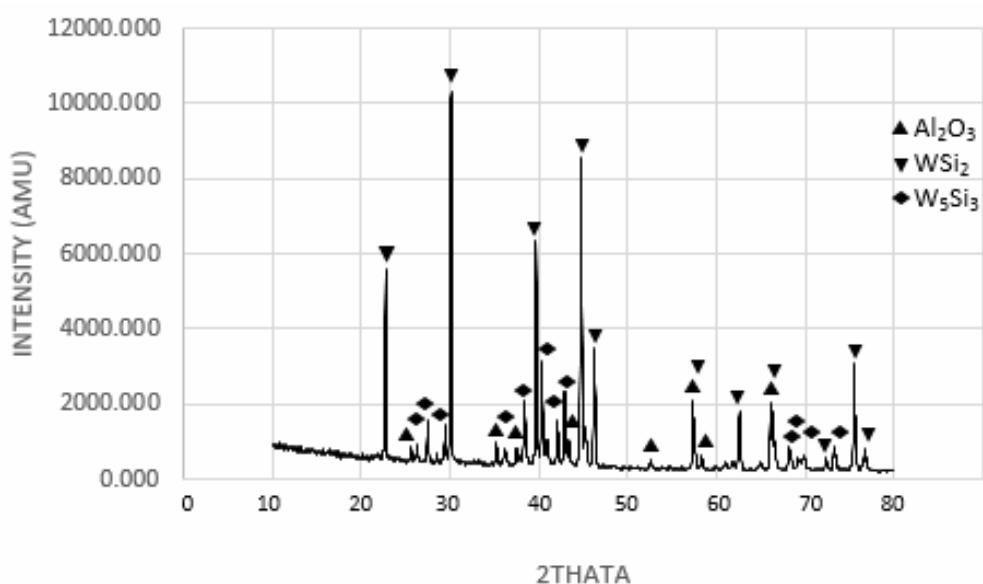
۳- نتایج و بحث

۱-۳- سیستم ASW

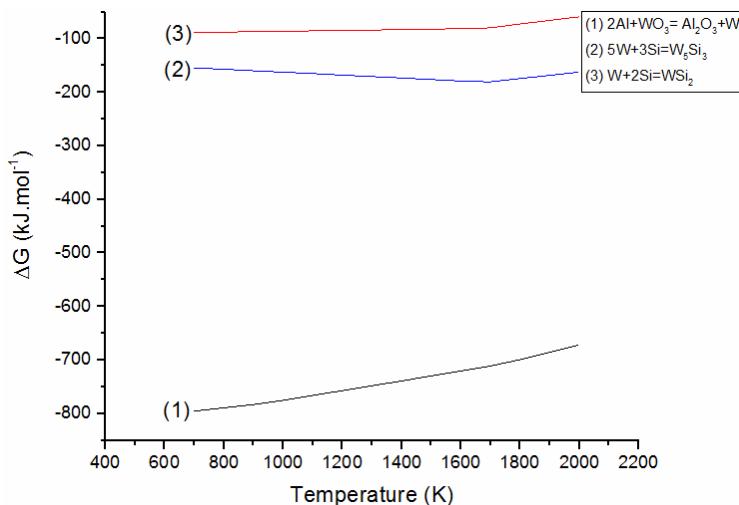
شکل ۱ و ۲ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و نتایج XRD برای سیستم ASW را نشان می‌دهد، نشان دهنده‌ی شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن (Si و W_5Si_3) در کنار فاز آلومینا می‌باشد. منحنی DTA بطور کلی شبیه مثبت را نشان داده که حاکی از انجام واکنش گرمایشی آلومینوترمیک و احیاء اکسید تنگستن و شکل گیری سیلیسیدهای تنگستن مطابق واکنش‌های ۱ تا ۴ داده شده در جدول ۳ می‌باشد. شدت گرمایشی بعد از ذوب آلومینیم (پیک گرمایشی در 1000°C) شدیدتر می‌شود بطوریکه در حدود 1400°C به اوج



شکل ۱- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای 1300°C . min $^{-1}$ و سرعت گرمایشی $20^{\circ}\text{C}.$ min $^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ASW



شکل ۲- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای 1300°C . min $^{-1}$ و سرعت گرمایشی $20^{\circ}\text{C}.$ min $^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ASW



شکل ۳- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ASW به عنوان تابعی از دما.

جدول ۳- اطلاعات ترمودینامیکی واکنش‌ها

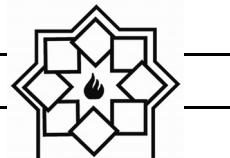
شماره	واکنش	$\Delta G^{\circ}_{\text{T}}$ (kJ·mol⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1973\text{K}}$ (kJ·mol⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1773\text{K}}$ (kJ·mol⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1573\text{K}}$ (kJ·mol⁻¹)	$\Delta G^{\circ}_{1273\text{K}}$ (kJ·mol⁻¹)
۱	$2\text{Al} + \text{WO}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W}$	-۸۵۰/۲۰۰+۰/۰۸۹T	-۶۷۵/۶۴۱	-۷۰۳/۱۸۰	-۷۲۳/۰۲۲	-۷۵۰/۶۶۸
۲	$5\text{W} + 3\text{Si} = \text{W}_5\text{Si}_3$	-۲۳۱/۱۸۰+۰/۰۵۱T	-۱۶۴/۰۸۵	-۱۷۶/۰۴۲	-۱۷۸/۲۲۹	-۱۶۹/۸۹۱
۳	$\text{W} + 2\text{Si} = \text{WSi}_2$	-۱۵۱/۰۶۰+۰/۰۵۷T	-۶۰/۷۸۳	-۷۴/۴۴۷	-۸۱/۴۶۵	-۸۳/۹۹۹
۴	$12\text{Al} + 6\text{WO}_3 + 5\text{Si} = \text{W}_5\text{Si}_3 + \text{WSi}_2 + 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-۵۴۸۳/۴۰۰+۰/۶۴۲T	-۴۲۷۸/۷۱۲	-۴۴۶۹/۵۷۲	-۴۵۹۷/۸۲۵	-۴۷۵۷/۹۰۰
۵	$2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$	-۳۵۴/۳۷۰+۰/۰۴۷T	-۲۲۶/۰۶۰	-۲۵۰/۱۰۵	-۲۷۴/۱۷۱	-۳۱۰/۰۹۳
۶	$2\text{W} + \text{B} = \text{W}_2\text{B}$	-۷۵/۹۷۷-۰/۰۰۱T	-۷۹/۶۳۱	-۷۸/۶۶۲	-۷۷/۵۵۶	-۷۵/۶۵۱
۷	$\text{W} + \text{B} = \text{WB}$	-۷۵/۴۲۲+۰/۰۰۲T	-۷۶/۱۰۵	-۷۵/۱۰۶	-۷۴/۰۳۵	-۷۲/۳۰۷
۸	$\text{W} + 2\text{B} = \text{WB}_2$	-۳۳/۴۵۰-۰/۰۰۲T	-۳۷/۳۹۶	-۳۶/۹۹۶	-۳۶/۵۹۶	-۳۵/۹۹۶
۹	$10\text{Al} + 4\text{WO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{WB} + \text{WB}_2$	-۳۱۲۰/۲۹۷+۰/۳۴۴T	-۲۴۴۱/۵۸۵	-۲۵۱۰/۳۸۵	-۲۵۷۹/۱۸۵	-۲۶۸۲/۳۸۵
۱۰	$1.5 \text{ Si} + \text{WO}_3 = 1.5 \text{ SiO}_2 + \text{W}$	-۶۰۳/۸۲۰+۰/۰۸۵T	-۴۶۸/۳۶۷	-۴۹۰/۲۴۳	-۴۹۹/۳۷۲	-۵۰۴/۹۳۷
۱۱	$1.5\text{Si} + \text{B}_2\text{O}_3 = 1.5\text{SiO}_2 + 2\text{B}$	-۱۰۷/۹۹۰+۰/۰۴۳T	-۱۸/۷۸۶	-۳۷/۱۶۸	-۵۰/۰۵۲۲	-۶۴/۳۶۲
۱۲	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	۶۷/۶۰۰-۰/۲۷۵T	-۴۷۴/۹۷۵	-۴۱۹/۹۷۵	-۳۶۴/۹۷۵	-۲۸۲/۴۷۵
۱۳	$28\text{Al} + 12\text{WO}_3 + 6\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{Si} = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + 3\text{WSi}_2 + 6\text{WB} + 3\text{WB}_2$	-۱۲۱۴۶/۷۶۲+۱/۴۶T	-۹۲۶۶/۱۸۲	-۹۵۵۸/۱۸۲	-۹۸۵۰/۱۸۲	-۱۰۲۸۸/۱۸۲
۱۴	$\text{B}(\text{OH})_3 = \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	۱۷/۱۱۹-۰/۰۴۴T	-	-	-	-
۱۵	$2\text{HBO}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	۶۱/۱۰۸-۰/۰۳۵T	-	-	-	-



دما 1300°C با سرعت گرمایش 20 min^{-1} نتوانسته است شرایط لازم برای تشكیل بورایدهای تنگستن را فراهم کند و تنها مقادیر خیلی جزئی از فازهای W_2B و WB را شکل می‌دهد که نشان دهنده اکتیویتهای پایین بور و عدم نفوذ پذیری لازم آن برای انجام واکنش‌های بورات جامد با تنگستن می‌باشد مخصوصاً برای WB_2 که نیاز به $66/0$ مولی بور برای تشكیل شدن دارد به همین دلیل اصلاً شکل نگرفته است. در ضمن مقداری از اکسیدهای بور احیا نشده با اکسید آلومینیم اسپینل $(9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ را تشكیل داده (شکل ۵) به همین دلیل پیک‌های مربوط به Al_2O_3 آزاد ضعیف هستند. با انجام مجدد تست آنالیز حرارتی در دما 1650°C (شکل ۷) یک پیک در حدود دما 1650°C مربوط به واکنش‌های بور و تنگستن و WB شکل‌گیری بورایدهای تنگستن بخصوص WB_2 و WB مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ ظاهر می‌شود. آنالیز XRD در شکل ۸ تاییدکننده این موضوع است به طوری که نشان دهنده حذف کامل تنگستن و شکل‌گیری بورایدهای تنگستن است. بدین ترتیب می‌توان به خوبی نقش افزایش دما و زمان در بهبود واکنش‌های نفوذی بین اتم‌های بور و تنگستن و شکل‌گیری کامل تر بورایدهای تنگستن را نتیجه گرفت در ضمن فاز میانی W_2B با واکنش با بور به طور کامل، تبدیل به WB و $\text{WB}_2(\text{W}_2\text{B}_5)$ شده است. وجود DTA یک پیک گرمایشی کوچک در 200°C در منحنی (شکل ۴ و ۷) مربوط به خروج آب مولکولی و تجزیه $\text{B}(\text{OH})_3$ به B_2O_3 است. لازم به ذکر است که $\text{B}(\text{OH})_3$ طی انجام دو واکنش ۱۴ و ۱۵ در دما 400°C کمتر از

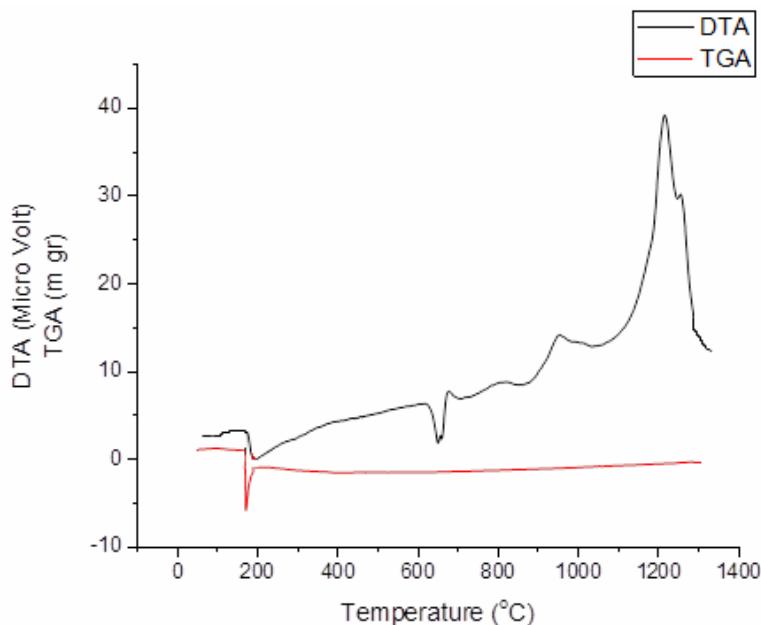
۲-۳- سیستم ABW

شکل‌های ۴ و ۵ که به ترتیب نتایج آنالیز حرارتی و XRD برای نمونه ABW را نشان می‌دهند، نشان دهنده حضور فاز تنگستن به عنوان فاز اصلی بوده و مقدار بورایدهایی که شکل می‌گیرند ناچیز است. دلیل این موضوع مربوط به عدم احیای بور توسط آلومینیم تا دما 1200°C است. بنابر این نیاز به انجام عملیات حرارتی در دماهای بالاتر جهت شکل‌گیری بورایدهای تنگستن است. لازم به ذکر است که ظاهر نشدن اکسید بور در طیف XRD محصولات بدست آمده می‌تواند به دلیل آمورف بودن آن باشد. نتایج ترمودینامیکی در شکل ۶ نشان می‌دهند که واکنش آزاد شدن تنگستن بواسطه احیاء آلومینوترمیک در دما 1000°C دارای تغییرات انرژی آزاد منفی تری نسبت به احیاء بور (واکنش‌های ۱ و ۵) می‌باشد به همین دلیل در طی واکنش‌های آلومینوترمیک ابتدا احیاء WO_3 شروع شده (پیک گرمایشی در دما 1000°C) و سپس B_2O_3 شروع به احیاء می‌نماید (پیک گرمایشی در دما 1200°C). احیاء همزمان اکسید بور و اکسید تنگستن توسط Al و شکل‌گیری مقداری بورایدهای تنگستن (واکنش‌های ۱، ۵ و ۹) باعث شده تا در دما 1200°C یک پیک نسبتاً قوی ظاهر شود. لازم به ذکر است که ترمودینامیک تنها احتمال انجام واکنش‌ها را پیش‌بینی می‌کند اما راجع به سینتیک واکنش‌ها بحثی ندارد. بررسی‌ها نشان داده است که سینتیک پیشرفت واکنش‌های موجود در سیستم دوتایی (B-W)، بر حسب زمان به صورت S شکل بوده که نشان دهنده وابستگی واکنش‌ها به نفوذ اتم‌ها طی دما و زمان مشخص می‌باشد [۲۵]. بنابر این عملیات حرارتی تا

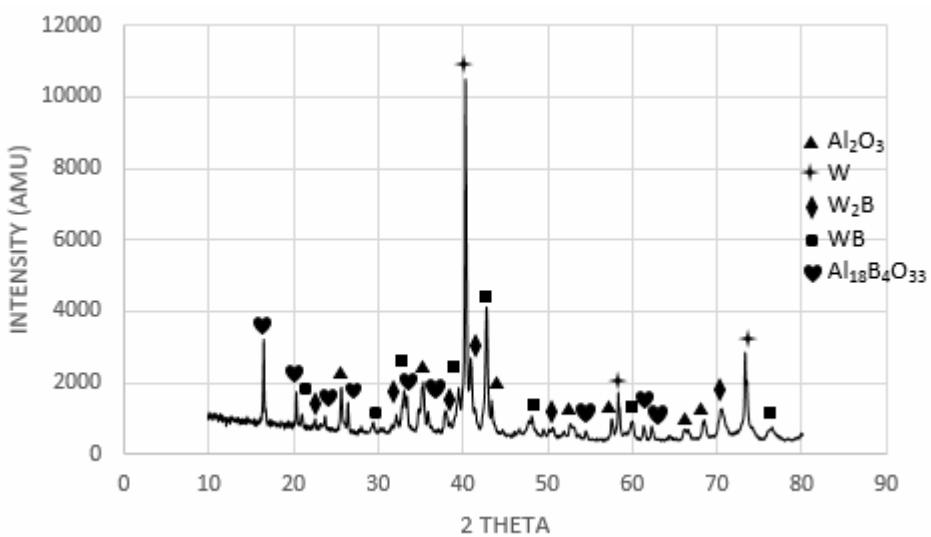


آسیاکاری است که در ضمن عملیات حرارتی DTA تجزیه می‌شود. وجود یک کاهش وزن در منحنی TG در شکل‌های ۴ و ۷ دلیل بر خروج آب است.

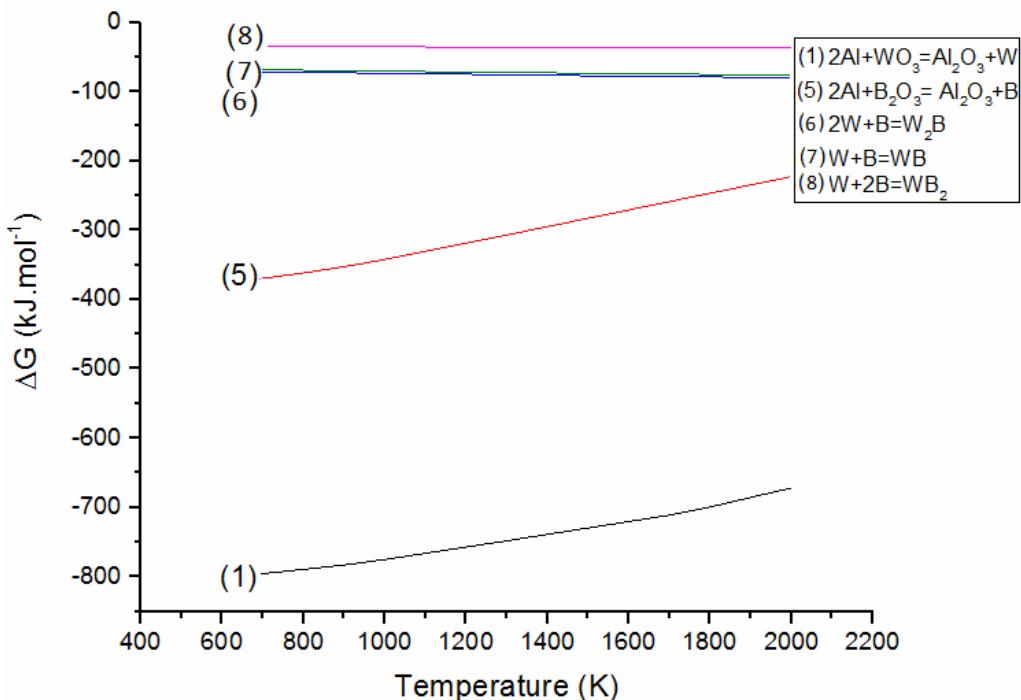
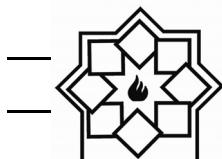
تبدیل به B_2O_3 می‌شود [۲۶]. نتایج XRD از مخلوط اولیه‌ی آسیاکاری شده در ۱۰ ساعت (شکل ۹) تایید کننده‌ی تشکیل هیدرواکسید بور (OH)₃B در ضمن



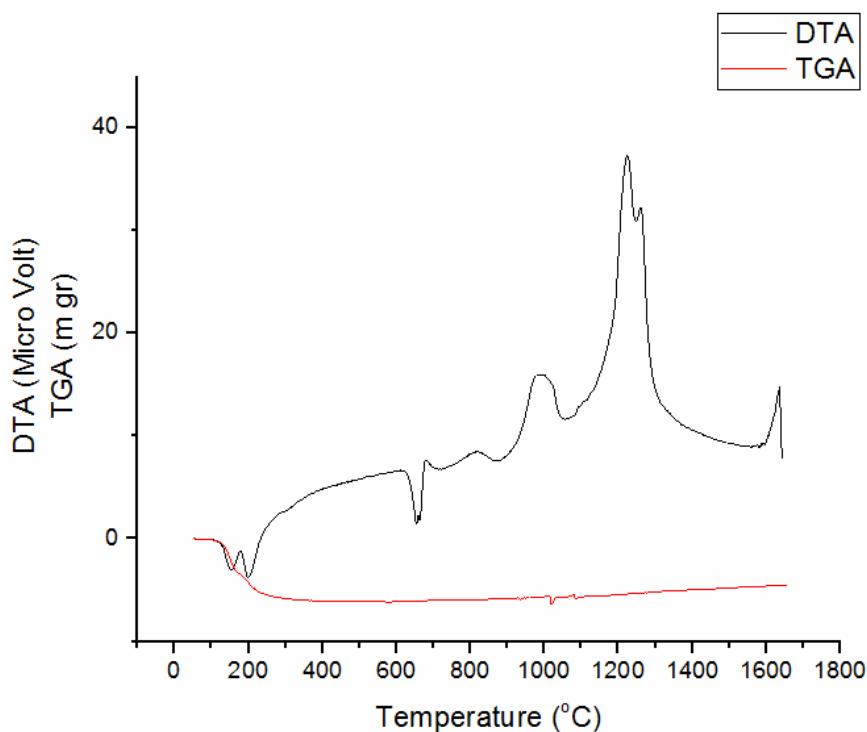
شکل ۴- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای 1300°C و سرعت گرمایشی $20\text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW



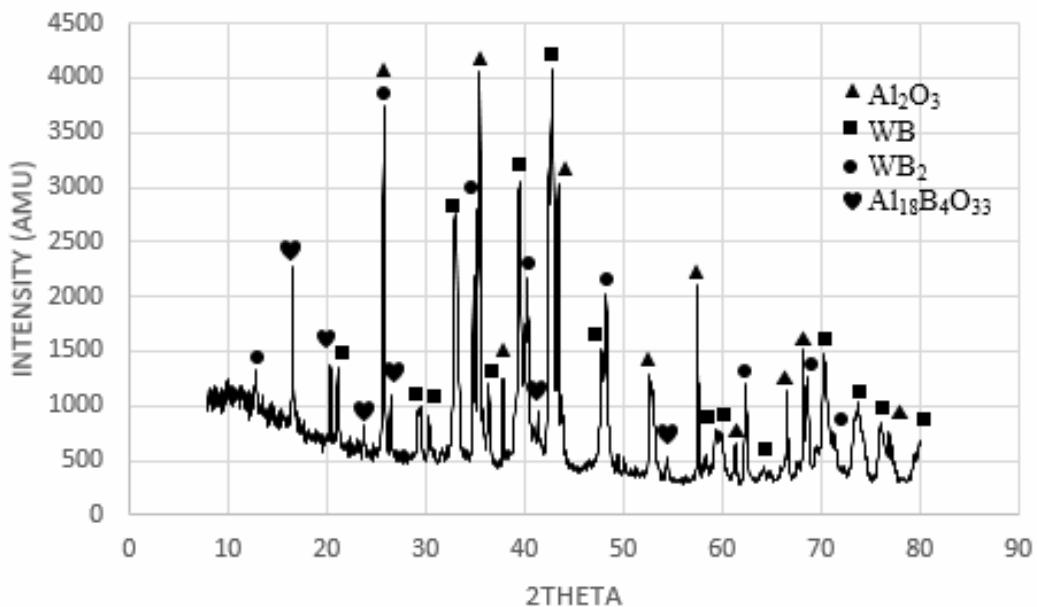
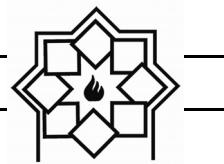
شکل ۵- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای 1300°C و سرعت گرمایش $20\text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW



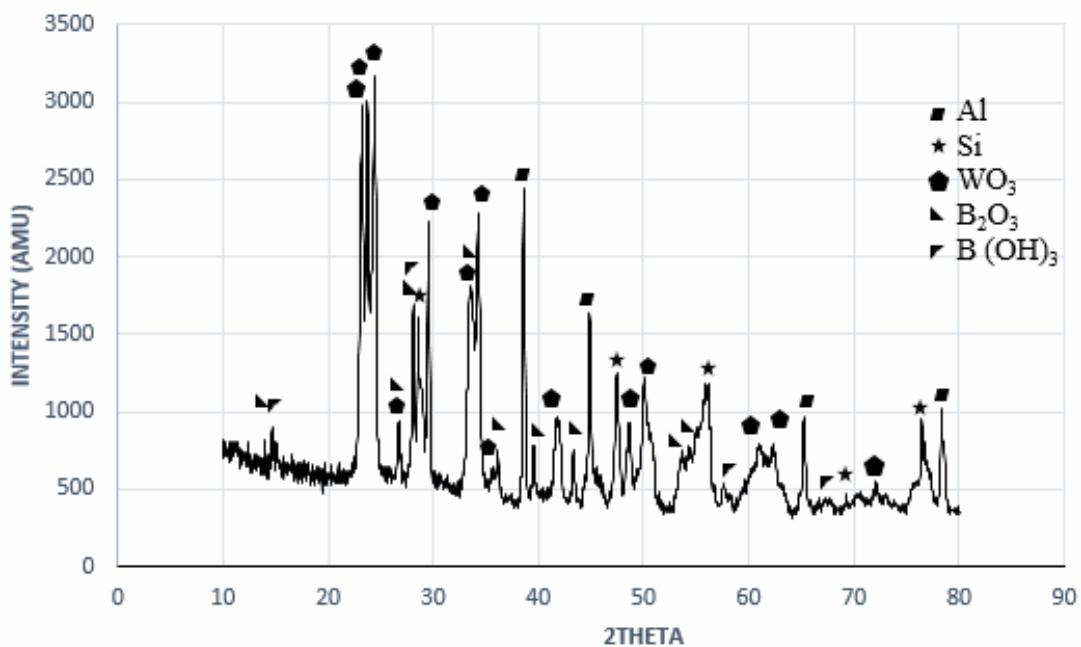
شکل ۶- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ABW به عنوان تابعی از دما.



شکل ۷- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای 1650°C و سرعت گرمایشی $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABW



شکل ۸- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای 1650°C . min $^{-1}$ و سرعت گرمایش $20^{\circ}\text{C}.$ min $^{-1}$ در سیستم ABW



شکل ۹- آنالیز XRD نمونه‌ی آسیاکاری شده در سیستم ABSW به مدت ۱۰ ساعت.

شده تا ۱۰ ساعت (شکل ۹) هیچ گونه واکنش خاصی

مشاهده نشده و فاز جدیدی شکل نگرفته است تنها

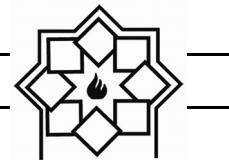
مطابق نتایج XRD برای مخلوط ABSW آسیاکاری

۳-۳- سیستم ABSW



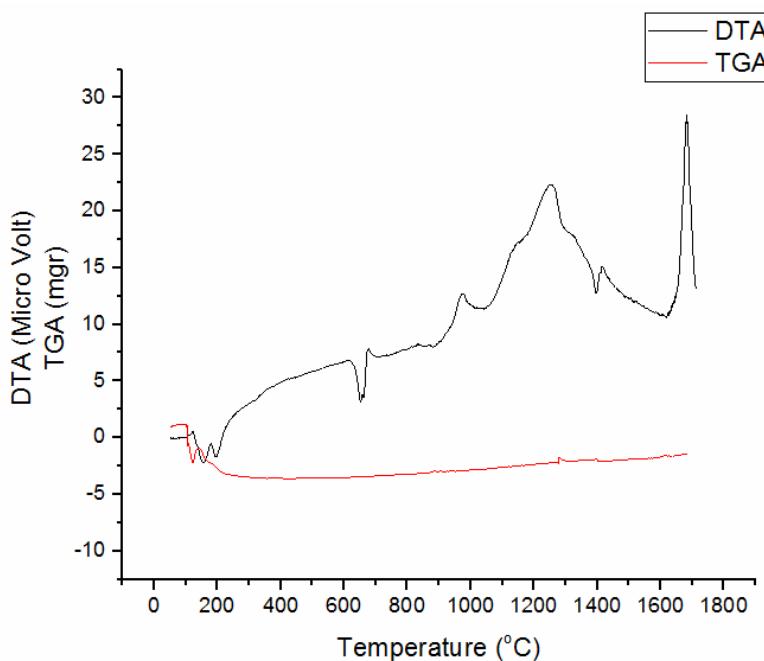
همین دلیل پیک شکل گرفته در این محدوده دمایی (1400°C - 1100°C) دارای شدت بالا و نسبتاً گستردگی باشد. پیک گرمایگر در حدود دمایی 1450°C می‌تواند مربوط به شکل‌گیری فاز مولایت باشد. پیک گرمایی شکل گرفته در دمای حدود 1650°C مربوط به شکل‌گیری بورایدهای تنگستن بخصوص WB_2 و WB مطابق واکنش‌های ۷ و ۸ است. علت قوی‌تر بودن این پیک نسبت به سیستم ABW می‌تواند به دو دلیل باشد. ۱- بالاتر بودن دما در سیستم ABSW (1700°C) درحالی که در سیستم ABW سیستم از 1650°C بالاتر گرفته و قطع شده است. (لازم به ذکر است حداً کثر دمای قابل دسترس در سیستم آنالیز حرارتی 1700°C می‌باشد). ۲- می‌توان گفت با حضور Si در سیستم ABSW شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی احیای بور و شکل‌گیری بورایدهای تنگستن آسانتر می‌شود و به همین دلیل دیگر شکل‌گیری فاز $\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ را نداریم در حالیکه برای سیستم ABW حتی تا دمای 1650°C هنوز فاز اسپینل $\text{A}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ پایدار است و طیف XRD آن را نشان می‌دهد (شکل ۸). با توجه به شکل ۱۲ که آنالیز XRD نمونه‌ی آنالیز حرارتی شده را نشان می‌دهد. فازهای WB_2 , WB , Al_2O_3 , WSi_2 و $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (مولایت) در ضمن حرارت دهی شکل گرفته‌اند. مطابق منحنی DTA در شکل ۱۰ با افزایش دما، مرتب شیب منحنی DTA افزایش می‌یابد که می‌تواند مربوط به شدت گرفتن واکنش‌های آلمینوترمیک و سیلیسیوترمیک و شکل‌گیری همزمان فاز آلمینا، مولایت و فازهای سیلیسید و بوراید تنگستن

مقدار خیلی جزئی از B_2O_3 در اثر جذب رطوبت به $\text{B}(\text{OH})_3$ تبدیل شده است. مطابق نتایج بدست آمده می‌توان دریافت که انرژی اکتیواسیون بالاتری برای شروع واکنش‌ها لازم است (انرژی اکتیواسیون حرارتی). در حقیقت با آسیاکاری علاوه بر همگن سازی پودر، ناپایداری ترمودینامیکی آن به واسطهٔ ذخیره سازی انرژی‌های کرنشی الاستیکی و پلاستیکی و تنش‌دار شدن ذرات، افزایش می‌یابد که زمینه ساز انجام بهتر واکنش‌های آلمینوترمیک و واکنش‌های تشکیل بورایدها و سیلیسیدهای تنگستن در مرحله‌ی بعدی می‌باشد. در حقیقت دمای لازم برای انجام واکنش‌ها به دلیل ایجاد شرایط سینتیکی بهتر، کاهش می‌یابد. برای اینکه کامپوزیت بتواند از مزیت‌های سیلیسیدها و بورایدهای تنگستن به طور همزمان برخوردار باشد مخلوط ABSW با ترکیب درصد وزنی داده شده در جدول ۲ تهیه گردید. شکل ۱۰ نتایج آنالیزهای DTA-TGA انجام شده بر روی مخلوط فوق بعد از آسیاکاری ASW را نشان می‌دهد که نتایج مربوط به سیستم‌های W و ABW را تایید می‌نماید. با در نظر گرفتن داده‌های ترمودینامیکی جدول ۳ و شکل ۱۱ تا 1000°C واکنش آزاد شدن تنگستن (واکنش‌های ۱ و ۱۰) و از 1100°C تا 1400°C هم پوشانی واکنش‌های آلمینوترمیک مربوط به آزاد شدن بور (واکنش‌های ۵ و ۱۱)، شکل‌گیری مقداری بورایدهای تنگستن بخصوص W_2B و WB مطابق واکنش‌های ۶ و ۷، واکنش‌های حالت جامد بین تنگستن و سیلیسیم (واکنش‌های ۲ و ۳) و شکل‌گیری سیلیسیدها مطابق واکنش ۴ را داریم. به

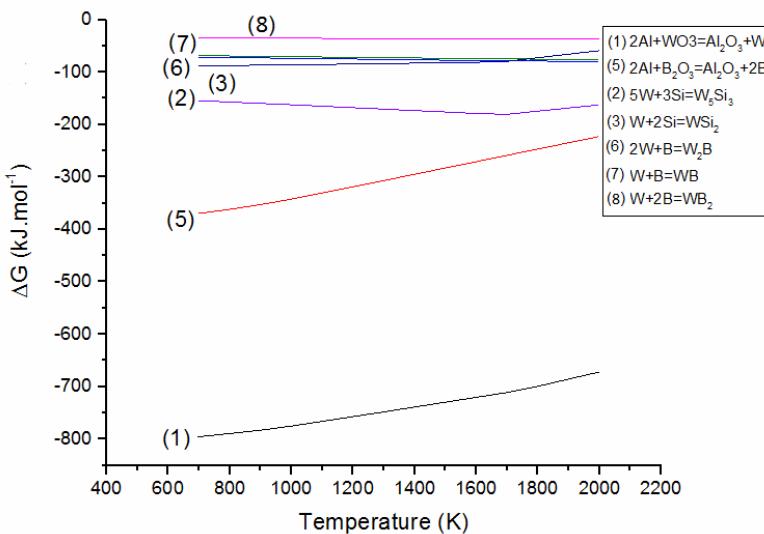
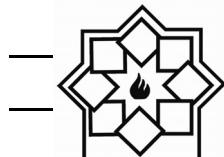


دخالت سیلیسیم در احیاء اکسید تنگستن یا اکسید بور و شکل‌گیری SiO_2 و در مرحله‌ی بعدی واکنش با Al_2O_3 باشد (واکنش‌های ۱۰ تا ۱۲). در سیستم ABSW نیز مشابه سیستم ABW به دلیل وجود هیدرواکسید بور در داخل مخلوط اولیه و تجزیه‌ی آن باعث ایجاد یک پیک گرمگیر در 200°C و یک کاهش وزن در منحنی TG شده است. لازم به ذکر است که میزان کاهش وزن در اینجا به دلیل کاهش غلظت $\text{B}(\text{OH})_3$ در داخل مخلوط مواد اولیه کمتر است.

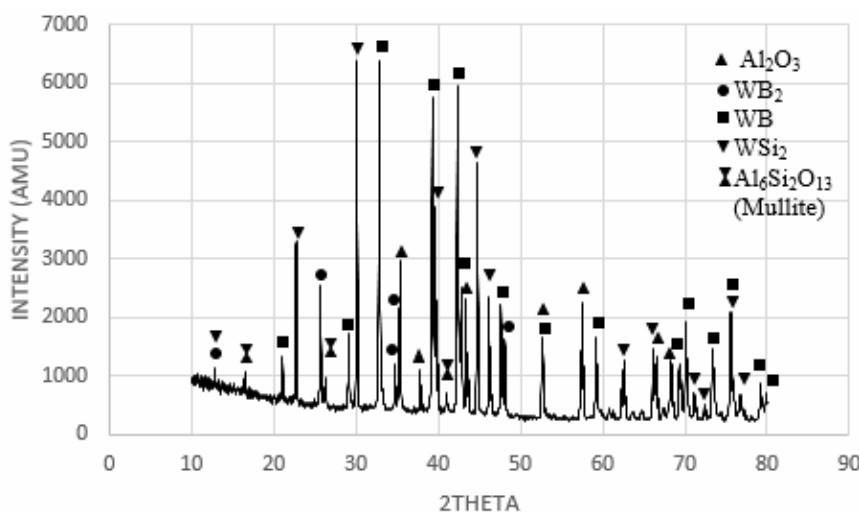
توسط واکنش‌های ۹، ۱۲ و ۱۳ برای رسیدن به واکنش DTA و XRD و نتایج ترمودینامیکی در دو سیستم سه تایی ASW و ABSW با سیستم چهارتایی ABSW می‌توان دریافت که پیک‌های گرمایشی در محدوده دمایی 900°C تا 1300°C در شکل‌های ۱ و ۱۰ مربوط به شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن و محدوده دمایی 1100°C تا 1650°C مطابق شکل‌های ۷ و ۱۰ می‌تواند مربوط به شکل‌گیری بوراییدهای تنگستن باشد. لازم به ذکر است که تشکیل مولایت در این سیستم می‌تواند به دلیل



شکل ۱۰- آنالیزهای DTA و TGA تا دمای 1700°C و سرعت گرمایشی $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW



شکل ۱۱- تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها در سیستم سه تایی ABSW به عنوان تابعی از دما.

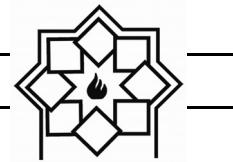


شکل ۱۲- آنالیز XRD نمونه DTA و TGA تا دمای 1700°C . $20^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ سرعت گرمایش در ABSW سیستم

برای واکنش‌های SHS ذکر کردند [۲۸]. نتایج محاسبه‌ی دمای آدیباتیک جبهه‌ی احتراقی برای سیستم چهارتایی ABSW با فرض بی درو بودن سیستم، ذوب نشدن اجزا و با استفاده از اطلاعات در جدول ۴ و حل معادلات ۱ تا ۳، دمای احتراق حدود 4125K را می‌دهد (جدول ۵) که نشان دهنده‌ی خود پیشرونده بودن این واکنش است.

مرزانوف^{۱۰} مطرح کرد که اگر در واکنش احتراقی، دمای جبهه احتراق بزرگتر یا مساوی 1800K باشد واکنش احتراقی می‌تواند به صورت خود احتراقی (SHS) انجام شود [۲۷]. همچنین منیر^{۱۱} و انسلمی^{۱۲} دمای 2000K را دمای بحرانی

¹⁰ Merzhanov
¹¹ Munir
¹² Anselmi



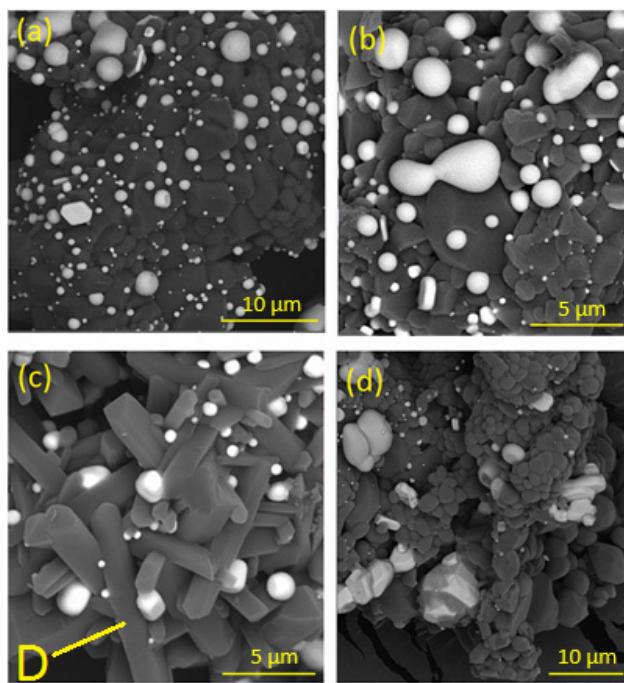
$$\Delta H^\circ_{298} = (\Delta H^\circ_{WB2} + \Delta H^\circ_{WSi2} + 3\Delta H^\circ_{Al2O3}) - (2\Delta H^\circ_{WO3} + \Delta H^\circ_{B2O3}) \quad (1)$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S dT_{WB2} + \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S dT_{WSi2} + 3 \int_{298}^{T_{ad}} C_p^S dT_{Al2O3} \quad (2)$$

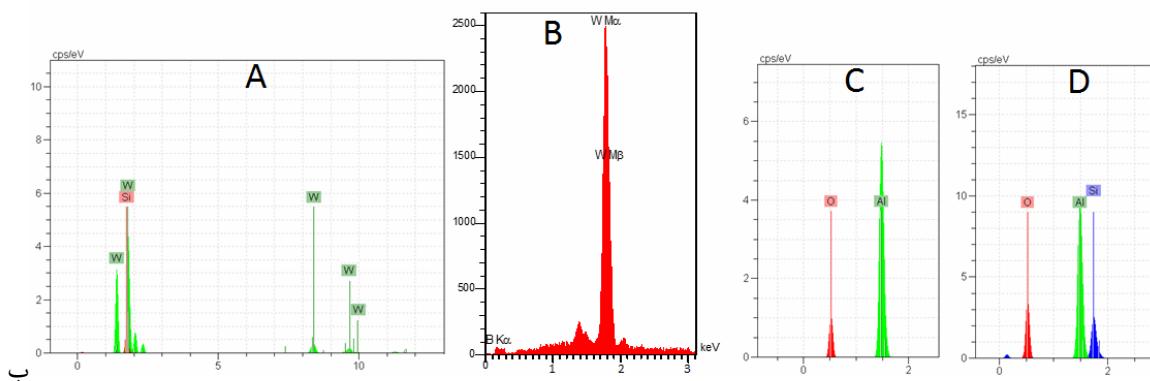
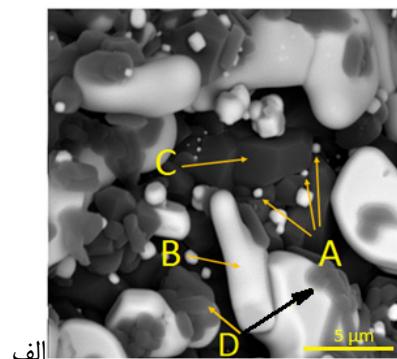
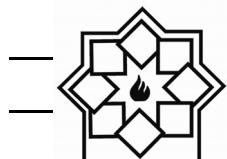
$$438.04T + 0.034T^2 + 10730000T^{-1} = 2387963.0 \quad (3)$$

سیلیسید تنگستن در بین تیغه‌های مولایت را نشان می‌دهد. تصویر ۱۳d نشان دهندهٔ غلاف شدن دانه‌های کریستال استحکام دهندهٔ توسط فاز آلومینا می‌باشد که بهبود چرمگی کامپوزیت را به دنبال دارد. اندازه‌گیری دانه‌های ریز سیلیسیدی بر روی تصاویر FE-SEM میانگین ۲۰۰ nm را نشان می‌دهد (شکل ۱۵a). تصاویر b و c در شکل ۱۵ به خوبی حالت هگزاگونالی بودن کریستال‌های بورایید را نشان می‌دهند. لازم به ذکر است که بوراییدهای تنگستن ساختار کریستالی هگزاگونال دارند.

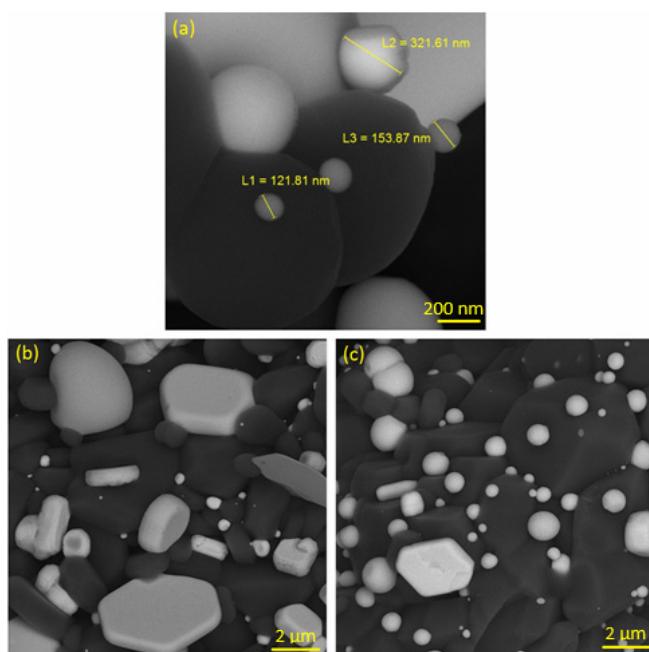
شکل ۱۳ تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های ABSW که مورد آنالیز حرارتی قرار گرفته است را نشان می‌دهد. مطابق شکل فوق توزیع یکنواختی از فازهای استحکام دهنده در زمینهٔ آلومینا و مولایت مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز EDS (شکل ۱۴ و جدول ۶) نشان دهندهٔ این است که ذرات ریز و کروی، سیلیسید تنگستن بوده (نقاط A) اما دانه‌های بورایید تنگستن درشت‌تر و کشیده‌تر می‌باشد (نقاط B) و تیغه‌های سوزنی شکل (نقاط D) فاز مولایت می‌باشد. تصویر ۱۳c به خوبی قرار گرفتن ذرات استحکام دهندهٔ



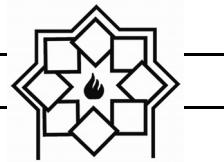
شکل ۱۳ - تصاویر SEM از ریزساختار قسمت‌های مختلف کامپوزیت تولید شده طی عملیات حرارتی تا دمای ۱۷۰۰ °C و سرعت گرمایش $20 \text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW.



شکل ۱۴ - (الف) تصویر SEM و (ب) تصاویر EDS نمونه‌ی حرارت داده شده تا دمای 1700°C و سرعت گرمایش $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW، A: سیلیسید تنگستن، B: بوراید تنگستن، C: آلومینا و D: مولایت.



شکل ۱۵ - تصاویر FE-SEM کامپوزیت تولید شده طی عملیات حرارتی تا دمای 1700°C و سرعت گرمایش $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ تحت اتمسفر آرگون در سیستم ABSW



۴- نتیجه‌گیری

۴۱۲۵K می‌باشد که مطابق استانداردهای مرزانوف و منیر و اسلیمی هر سه سیستم قابلیت این را دارند که بصورت خود پیشرونده انجام شوند.

- شرایط سختتری برای احیای اکسید بور و تشکیل بورایدهای تنگستن نسبت به شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن وجود دارد (شکل‌گیری فاز $A_{18}B_4O_{33}$ در ABSW سیستم (ABW) اما در کنار Si در سیستم ABSW بورایدهای تنگستن به خوبی شکل می‌گیرند.

مراجع

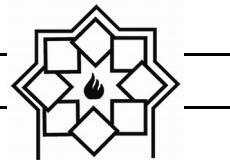
- [۱] سرامیک‌های سازه‌ای دما بالا، دکتر مهدی کلانتر، ۱۳۸۷، انتشارات دانشگاه یزد.
- [۲] مواد مرکب بر پایه‌ی سرامیک‌ها (فرآیندهای ساخت، خواص و کاربرد)، دکتر مهدی کلانتر، ۱۳۹۴، انتشارات دانشگاه یزد.
- [۳] K. Nihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 1991, Pages 974–982.
- [۴] William D. Callister, David G. Rethwisch, “Materials science and engineering”, 9th edition, 2013.
- [۵] S. K. Mishra, V. Gokul, S. Paswan, “Alumina-titanium diboride in situ composite by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) dynamic compaction: Effect of compaction pressure during synthesis”, Materials, Volume 43, 2014, Pages 19–24.

- در ضمن فرآیند آسیاکاری تا ۱۰ ساعت هیچ گونه فاز جدیدی برای هیچ کدام از نمونه‌ها شکل نمی‌گیرد.
- در سیستم ASW، طی فرآیند احتراقی آلومینوترومیک، تحت اتمسفر آرگون، سیلیسیدهای تنگستن در کنار فاز آلومینا، در محدوده‌ی دمایی ($900-1300^{\circ}\text{C}$) شکل می‌گیرند.
- در سیستم ABW، تا دمای 1300°C ، طی فرآیند احتراقی آلومینوترومیک، تنگستن فاز اصلی بوده و مقدار تشکیل بورایدهای تنگستن محدود می‌باشد. با افزایش دما تا 1650°C ، بورایدهای تنگستن در کنار فاز آلومینا، شکل‌گرفته و فاز تنگستن به طور کامل حذف می‌شود.
- تنوع ترکیبات بورایدی تنگستن نسبت به سیلیسید تنگستن بالاتر است.
- در سیستم ABSW طی فرآیند سنتر احتراقی تا دمای 1700°C ، تحت اتمسفر آرگون و سرعت گرمایشی $(\text{Al}_2\text{O}_3 + 20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$ $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{WSi}_2 + \text{WB}_2 + \text{WB}$ می‌گیرد و دانه‌های بوراید و سیلیسیدهای تنگستن بخوبی توسط آلومینا و مولایت غلاف شده اند و دانه‌های بوراید تنگستن نسبت به سیلیسید تنگستن درشت‌تر بوده و حالت کشیده‌تری دارند. محدوده‌ی دمایی شکل‌گیری سیلیسیدهای تنگستن $(900-1300^{\circ}\text{C})$ کمتر از بورایدهای تنگستن $(1300-1650^{\circ}\text{C})$ می‌باشد.

- مطابق نتایج محاسبات ترمودینامیکی برای سیستم‌های ABSW و ABW دمای جبهه‌ی احتراق در شرایط بی درو به ترتیب حدود K ۴۲۴۰، ۴۰۷۰ و



- second edition 1998 in California, USA.
- [12] Jonathan Salem, Greg Hilmas, William Fahrenholtz “Mechanical properties and processing of ceramic binary, ternary, and composite Systems”, Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 29, Issue 2, 2008.
- [13] V. I. Zmii, A. P. Patokin, V. L. Khrebtov and B. M. Shirokov, “Molybdenum-based oxidation-resistant $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ coatings.”, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 47, No. 11-12, 2008, Pages 693-697.
- [14] J. Lapin, M. Štamborská, T. Pelachová, O. Bajana, “Fracture behaviour of cast in-situ TiAl matrix composite reinforced with carbide particles”, Materials Science and Engineering: A, Volume 721, 2018, Pages 1-7.
- [15] Hamed Roghani, Seyed Ali Tayebifard, Asghar Kazemzadeh, Leila Nikzad, “Phase and morphology studies of $\text{B}_4\text{C}\text{-SiC}$ nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B_2O_3 , Mg, C and Si system”, Advanced Powder Technology, Volume 26, Issue 4, 2015, Pages 1116–1122.
- [6] Shigeki Otani, Yoshio Ishizawa, “Preparation of WB_{2-x} single crystals by the floating zone method”, Journal of Crystal Growth, Volume 154, Issues 1–2, 1995, Pages 81-84.
- [7] Reza Mohammadi, Andrew T. Lech, Miao Xie, Beth E. Weaver, Michael T. Yeung, Sarah H. Tolbert, and Richard B. Kaner, “Tungsten tetraboride, an inexpensive superhard material”, Proc Natl Acad Sci U S A, Vol 108, No. 27, 2011, Pages 10958–10962.
- [8] C. L. Yeh, J. A. Peng, “Fabrication of $\text{WSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{W}_5\text{Si}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites by combustion synthesis involving thermite reduction”, Ceramics International, Volume 42, Issue 12, 2016, Pages 14006–14010.
- [9] P. J. Meschter, D. S. Schwartz, Silicide-matrix materials for high temperature applications, J. Miner. Met. Mater. Soc, Vol 41, 1989, Pages 52–55.
- [10] J. J. Petrovic, A. K. Vasudevan, Key developments in high temperature structural silicides, Mater. Sci. Eng. A, Vol 261, 1999, Pages 1–5.
- [11] S. T. Peters, “Handbook of composites”,



- Zhang, Tingshun Jiang, Cangsheng Li, "Effect of carbon nanotube addition on friction coefficient of nanotubes/hydroxyapatite composites.", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 20, Issue 2, 2014, Pages 544-548.
- [21] C. F. Feng and L. Froyen, "In situ P/M Al/(ZrB₂+Al₂O₃) MMCs : Processing, Microstructure and Mechanical Characterization," *Acta Mater*, Vol 47, No. 18, 1999, Pages 4571–4583.
- [22] Tawat Chandee, Jessada Wannasin and Sutham Niyomwas, "Synthesis of WSi₂ and W₂B intermetallic compound by in-situ self-propagating high-temperature synthesis reaction", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol 122 ,No. 6,Pages 496-501, 2014.
- [23] C. L. Yeh, C. H. Kang, "Formation of WB₂/mullite composites by reduction-based combustion synthesis with Al and Si as reductants and excess B₂O₃ addition", *Ceramics International*, Volume 43, Issue 13, 2017, Pages 9968-9972.
- [24] Outokumpu HSC Chemistry® for windows, version HSC 4.1. Finland, Outokumpu Research Oy, 1999.
- [16] F. Farhadinia, A. Sedghi, and M. T. Nooghani, "properties of an Al/(Al₂O₃+TiB₂+ZrB₂) hybrid composite manufactured by powder metallurgy and hot pressing.", *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, Vol. 58, No. 3, 2017,Pages 454–460.
- [17] A. Amiri-Moghaddam, M. Kalantar, "In-situ synthesis of WC-X%Co composite in the WO₃-Co₃O₄-C system by carbothermal reduction method." *Journal of the Australian Ceramic Society*, Volume 53, Issue 2, 2017, Pages 839–845.
- [18] N. M. Rendtorff, G. Suárez, Y. Sakka, E. F. Aglietti, "Dense mullite zirconia composites obtained from the reaction sintering of milled stoichiometric alumina zircon mixtures by SPS" , *Ceramics International*, Volume 40, Issue 3, 2014, Pages 4461-4470.
- [19] S. Hasani, M. Panjepour, M. Shamanian, "A study of the effect of aluminum on MoSi₂ formation by self-propagation high-temperature synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 502, Issue 1, 2010, Pages 80–86.
- [20] Qian Zhao, Yalong Shen, Meiru Ji, Lei



- [25] J. Ghorbantabar Omran, M. Shariftabar, M.Shafiee Afarani, “On the self-propagating high-temperature synthesis of tungsten boride containing composite powders from $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ system” Ceramics International, Vol 44, Issue 12, 2018, Pages 14355-14362.
- [26] F. Sevim, F. Demir, M. Bilen, H. Okur, Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data, Korean J. Chem. Eng, Vol 23, 2006, Pages 736-740.
- [27] A. G. Merzhanov, “combustion processes that synthesize materials”, Journal of Materials Processing Technology, Vol 56, 1996, Pages 222-241.
- [28] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, “Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Hard Materials”, Handbook of Ceramic Hard Materials, 2000, Pages 322-373.

بررسی رفتار جریانی خمیرهای شیشه زیست فعال / ژلاتین به عنوان جایگزین استخوان

مهری سهرابی^۱، بیژن افتخاری یکتا^{۱*}، حمیدرضا رضایی^۱، محمد رضا نعیمی جمال^۲

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

* beftekhari@just.ac.ir

چکیده:

مواد زیست فعال را می‌توان به اشکال مختلفی در بدن موجود زنده بکار برد و یکی از انواع این مواد خمیرهای تزریق پذیر می‌باشد. جزء زیست فعال این گونه خمیرها عموماً پودرهای خانواده کلسیم فسفات و یا شیشه‌های حاوی کلسیم و فسفات می‌باشد. این مواد به تنها یکی از قابلیت تزریق مناسب برخوردار نیستند. بنابراین، برای القای این ویژگی می‌بایست خمیرهای حاوی مواد زیست فعال را به همراه پلیمرهای مناسبی همچون کاتیوسان، ژلاتین، سدیم آثربنات، هیالورونیک اسید و غیره تهیه کرد. در این پژوهش تلاش گردید با استفاده از شیشه زیست فعالی بر پایه سیستم $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ از طریق سل-زل و محلول پلیمری ژلاتین نانو کامپوزیت مناسب به شکل خمیر تهیه و رفتار جریانی و تزریق پذیری آن مورد بررسی قرار گیرد.

نتایج این آزمایش‌ها نشان داد که خمیر حاوی ژلاتین بدلیل قابلیت در خودگیری آب از تزریق پذیری خوبی برخوردار بود؛ ولی، به هنگام آزمایش تعیین رفتار جریانی، رفتار تعریف نشده‌ای از خود نشان می‌داد. بیشینه ویسکوزیته مخلوط خمیر ژلاتینی برابر $10 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$ بود. میزان آبشویی کامپوزیت تزریق شده به هنگام خوطه وری در محلول شیشه سازی شده بدن با زمان نشان داد که این کامپوزیت پس از ۴۸ ساعت ماندگاری از ۶۰% Wt.٪ میزان آبشویی برخوردار است. آزمون‌های SEM، XRD، FTIR، گرفتن در محلول نشان دهنده توانایی این خمیر در تشکیل آپاتیت بعد از ۱۴ روز غوطه‌وری در محلول SBF است.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۳ بهمن ۱۳۹۷

پذيرش: ۳۰ تير ۱۳۹۸

كلید واژه:

شیشه زیست فعال، جریان یابی،
تزریق پذیری، نانو کامپوزیت

سطحی رخ می‌دهد و در سطح یک لایه هیدروکسی آپاتیت تشکیل می‌شود. فاز آپاتیت تشکیل شده از نظر شیمیایی و ساختاری شبیه با فاز معدنی استخوان است و مسئول اتصال سطحی است، سپس تارهای کلاژنی با رشد لایه هیدروکسی آپاتیت به هم بافته شده و چسبندگی سطحی

۱- مقدمه

شیشه‌های زیست فعال توانایی پیوند با بافت سخت و نرم را دارند. این عمل وابسته به زمان است یعنی پس از قرار گرفتن در محل نظر در بدن، با گذر زمان اصلاح



تحریک چسبندگی سلولی و مهاجرت سلولی می‌گردد و همچنین غلظت ژلاتین بر خواص داربست تاثیر می‌گذارد [۱۳].

رفتارهای جریان یابی در دو مد چرخشی و نوسانی مورد بررسی قرار می‌گیرند. در مطالعه جریان یابی در مد نوسانی، مدول برشی ذخیره (E'), مدول برشی اتلاف (G''), مدول مختلط (G^*) و گرانزوی مختلط (η^*) مورد مطالعه قرار می‌گیرند. این خمیرهای رفتار ویسکوالاستیک از خود نشان می‌گیرند، بنابراین تنفس سینوسی به نمونه وارد می‌شود و کرنش اندازه‌گیری می‌شود و سپس مدول مختلط بر اساس روابط زیر محاسبه می‌گردد [۱۴].

$$\text{stress: } \sigma = \sigma_0 \sin(t\omega + \delta) \quad [14]$$

$$\text{Strain: } \epsilon = \epsilon_0 \sin(t\omega)$$

که در این روابط

ω : فرکانس زاویه‌ای

$$\omega = 2\pi f$$

f : فرکانس کرنش نوسانی

t : زمان

δ : اختلاف فاز بین کرنش و تنفس

مواد ویسکوالاستیک رفتاری بینایین مواد کاملاً ویسکوز و کاملاً الاستیک از خود نشان می‌دهند، در این مواد تاخیر فاز در کرنش دیده می‌شود [۱۴].

مدول ذخیره (E'), انرژی ذخیره شده در ماده را اندازه‌گیری می‌کند و معرف قسمت الاستیک ماده است، و مدول اتلاف (G''), انرژی تلف شده مثلاً گرما را نشان می‌دهد و بیانگر قسمت ویسکوز ماده است. مدول‌های دینامیک (G), نسبت تنفس به کرنش در شرایط ارتعاشی است. این یک ویژگی از

بین ماده کاشتنی و بافت ایجاد می‌گردد [۱]. اخیراً هیبریدهای معدنی-آلی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این مواد کامپوزیتی نتایج خوبی را در مقایسه با هریک از ترکیبات به تنها می‌آز خود نشان می‌دهند. این کامپوزیت‌ها تشکیل شده‌اند از ترکیب شیشه و پلیمر، که در آنها انواع پلیمرهای طبیعی و مصنوعی را می‌توان در ترکیب با شیشه به کار برد. تحقیقات بسیاری در زمینه ترکیب شیشه زیست فعال با انواع پلیمرها مانند: کایتوسان، هیالورونیک اسید، سدیم آژینات، کلاژن و ژلاتین به عنوان داربست یا خمیرهای تزریق پذیر انجام شده است [۷-۲]. تحقیقات نشان داده است که ترکیب شیشه زیست فعال و کایتوسان، خواص مکانیکی داربست را تحت تاثیر قرار می‌دهد و باعث بهبود آن می‌گردد [۸]. در تحقیقی دیگر دیده شده است که افزودن شیشه زیست فعال به کایتوسان سبب کاهش تورم در داربست می‌گردد [۹]. افزودن شیشه زیست فعال به کایتوسان و یا ژلاتین علاوه بر ایجاد اتصالات عرضی بیشتر، باعث افزایش جذب پروتئین به دلیل افزایش مکان‌های اتصال پروتئین می‌شود و در نهایت منجر به چسبندگی بهتر سلولی می‌گردد [۱۰]. با افزودن شیشه زیست فعال به داربست کلاژنی رگ زایی و نفوذ سلول به داخل داربست افزایش می‌یابد [۱۱]. توزیع یکنواخت ذرات شیشه زیست فعال در زمینه ژلاتین-کایتوسان باعث بهبود استحکام فشاری و مدول الاستیک داربست می‌شود [۱۲]. در بین پلیمرهای طبیعی، پلیمر ژلاتین در این مقاله مورد توجه قرار گرفته است. ژلاتین از یک دنباله منحصر بفرد آمینو مثل گلیسین و پرولین و هیدروکسی پرولین تشکیل شده است که باعث



به طور کلی، مدول ذخیره توانایی ذخیره انرژی ناشی از رفتار الاستیک را نشان می‌دهد. در هیدروژل‌ها، این موضوع به طور مستقیم به میزان کراس لینک مرتبط است، هر چقدر درجه کراس لینک ایجاد شده، بیشتر باشد میزان مدول ذخیره نیز افزایش می‌یابد. به علاوه اینکه تورم نیز وابسته به درجه کراس لینک است. هر چقدر درجه کراس لینک ایجاد شده بیشتر باشد، تورم کمتر خواهد بود. در اثر افزایش دما از ۵ به ۷۰°C، افزایش سریع در G' مشاهده شده است، که نشان می‌دهد دمای آغاز ژل شدن نزدیک ۳۷°C است (شکل ۱)[۱۵].

همچنین، مکانیزم ژل شدن ژلاتین/پلی ساکارید بررسی شده است، نتایج نشان می‌دهد که مکانیزم ژل شدن مخلوط ژلاتین/ محلول‌های پلی ساکاریدی مثل کایتوسان شامل سه مرحله است:

- ۱- تشکیل کمپلکس ژلاتین/پلی ساکارید از طریق جاذبه الکترواستاتیک
- ۲- کاهش دانسیته بار پلی ساکارید و کاهش فاصله بین مولکول‌ها و در نتیجه انتقال (از سل به ژل) سازنده پلی ساکارید
- ۳- سرد کردن به دمایی پایین‌تر از دمای انتقال ژلاتین، از حالت سیم پیچ به مارپیچ، این ساختارهای سه گانه مارپیچی توسط باندهای هیدروژنی تشکیل می‌شوند که متمرکز شده و سپس پل می‌زنند و در نهایت تشکیل توده می‌دهند[۱۶].

در تصویر ۲ شماتیکی از این فرایند مشاهده می‌شود[۱۶].

در تصویر ۳ شماتیکی از تشکیل کامپوزیت شیشه زیست فعال/ژلاتین مشاهده می‌شود.

مواد ویسکوالاستیک است[۱۴].

$$\begin{aligned} \text{Storage Modulus: } E' &= \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \\ \text{Loss Modulus: } E'' &= \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \\ \text{Phase Angle: } \delta &= \arctan \frac{E''}{E'} \end{aligned} \quad [۱۴]$$

$$\begin{aligned} E^* &= E' + iE'' \\ G^* &= G' + iG'' \end{aligned} \quad [۱۴]$$

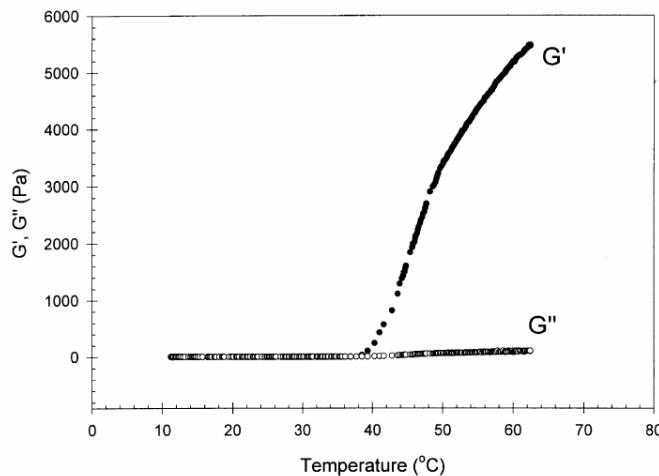
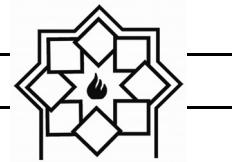
$$\begin{aligned} \eta^* &= \eta' - i\eta'' \\ \eta' &= G''/\omega \\ \eta'' &= G'/\omega \end{aligned} \quad [۲]$$

در مواد ویسکوالاستیک نسبت مدول اتلاف به ذخیره، به عنوان $\tan \delta$ تعریف می‌شود، که میزان میرایی نوسان را در مواد مشخص می‌کند. $\tan \delta$ همچنین می‌تواند در فضای برداری به عنوان خط مماس زاویه فاز (δ) بین مدول‌های ذخیره و اتلاف تجسم شود[۱۴].

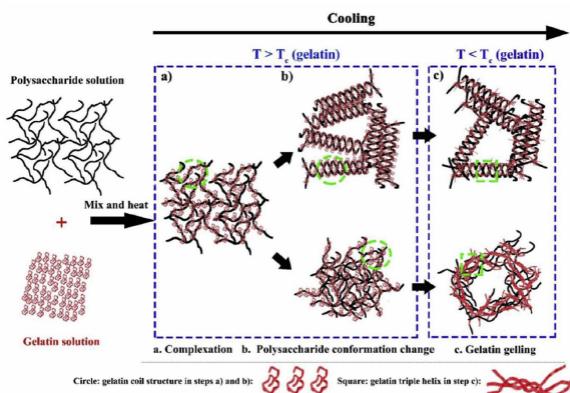
$$\begin{aligned} \text{Tensile: } \tan \delta &= \frac{E''}{E'} \\ \text{Shear: } \tan \delta &= \frac{G''}{G'} \end{aligned}$$

به عنوان مثال یک ماده با $\tan \delta$ بزرگتر، میرایی^۱ بیشتری از خود نشان می‌دهد. زیرا مدول اتلاف ماده بیشتر از مدول ذخیره است، و این به معنی اتلاف انرژی است، جزء ویسکوز مدول مختلط، به عنوان عامل تعیین کننده ویژگی مواد غالب است[۱۴].

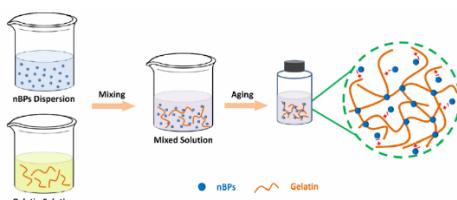
¹ damping



شکل ۱- تغییرات G' و G'' بر حسب دما در محلول کایتوسان/ β -GP [۱۵]



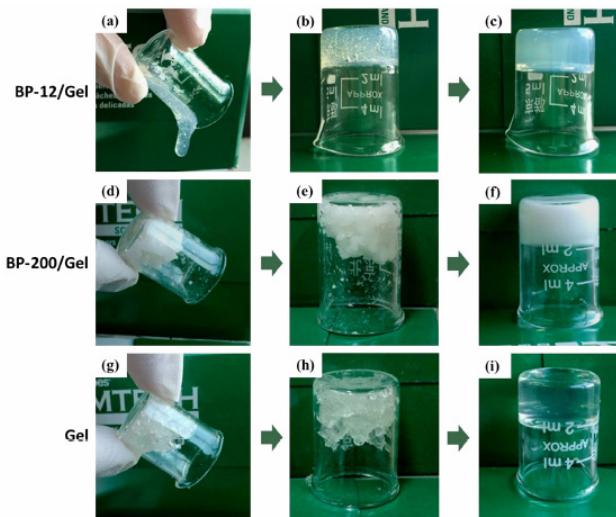
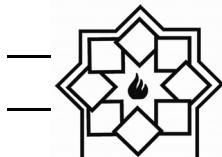
شکل ۲- شماتیک تبدیل سل به ژل در ژلاتین/پلی ساکارید با کاهش دما [۱۶]



شکل ۳- تصویر شماتیک تهیه کامپوزیت شیشه زیست فعال/ژلاتین [۱۷]

در شکل ۴ تصویر کامپوزیت های تهیه شده با شیشه های زیست فعال تهیه شده از روش سل-ژل به شکل میله با قطر ۱۲ نانومتر و ۲۰۰ نانومتر به همراه هیدروژل ژلاتین و ژلاتین تنها نشان داده شده است.

این کامپوزیت در دمای پایین تر از 25°C تشکیل هیدروژل داده و ضمن اینکه این ترکیب تیکسوتربوپ بوده و رفتار شل شدن برشی از خود نشان می دهد و بنابراین براحتی می توان برای ترمیم زخم از آن استفاده کرد [۱۷].



شکل ۴- انواع کامپوزیت‌های شیشه زیست فعال-۱۲ نانومتر/ژلاتین، شیشه زیست فعال-۰۰۰ نانومتر/ژلاتین، ژلاتین. ستون اول: کامپوزیت بعد از قرار گرفتن روی همزن مغناطیسی به مدت چند دقیقه، ستون دوم: کامپوزیت بعد از ۱۰ دقیقه استراحت و ستون سوم: بعد از گرم شدن در دمای 30°C و سرد کردن در دمای زیر 25°C [۱۷]

تری اتیل فسفات (TEOS)، تترات اوتوسیلیکات (TEP)، کلسیم نیترات تتراهیدرات ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) و اسید نیتریک ۱۰ مولار و روش سنتز طبق کار قبلی انجام شد[۲]. کایتوسان با وزن مولکولی بالا (Sigma Aldrich USA, G9382) ژلاتین (Sigma Aldrich USA, G9382) ۴۱۹۴۱۹ پلیمرهایی هستند که در این تحقیق استفاده شدند.

۲-۲- روش کار

مخلوط پودر شیشه زیست فعال (BG) و محلول ۳٪ ژلاتین (Gel) با نسبت پودر به مایع ۰/۲۵، تهیه شد. خمیر کامپوزیتی بر پایه جدول ۱ تهیه شد و مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول ۱- ترکیب خمیر تهیه شده (نسبت وزنی) ترکیب خمیر تهیه شده (نسبت وزنی)

Gel solution	BG	کد نمونه
۱	۰/۲۵	BG-Gel

نتایج برونو تنی این پژوهش نشان داد که کامپوزیت شیشه زیست فعال-۱۲-ژلاتین زیست سازگاری خوبی با سلول‌های فیبروبلاست دارند. همچنین نتایج درون تنی در موش صحرایی نیز بازسازی و تشکیل ساختار پوست در طی ۷ روز را نشان داده است که نشانگر قابلیت استفاده از این کامپوزیت‌ها به عنوان پاسمنان زخم می‌باشد[۱۷].

با توجه به اهمیت مطالعه رفتار جریان‌یابی این خمیرها، در این تحقیق خمیرهای نانو کامپوزیتی دو تایی شیشه-ژلاتین تزریق پذیر تهیه و خواص جریان‌یابی و تزریق‌پذیری آنها و نیز میزان بادکردگی آنها در هنگام غوطه‌وری مورد ارزیابی قرار گرفت.

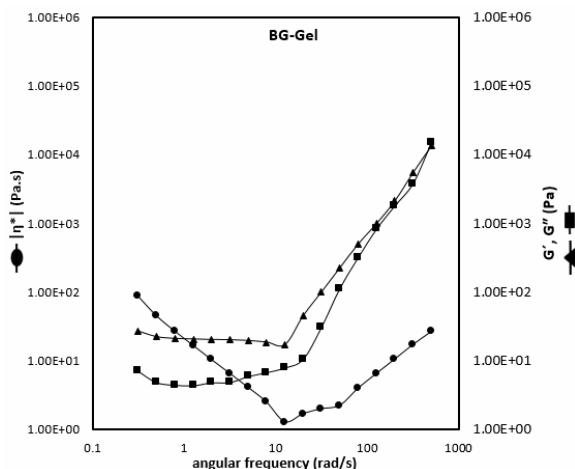
۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

پودر شیشه بر پایه ترکیب مولی $64\text{SiO}_2, 31\text{CaO}, 5\text{P}_2\text{O}_5$ به روش سل-ژل سنتز شد. مواد اولیه برای تهیه شیشه شامل



افزایش می‌یابد. همانطور که مشهود است رفتار ویسکوزیته تابعی از G' و G'' است. این بدین معنی است که با افزایش فرکанс، طبیعت جامد خمیر به سمت مایع سوق داده می‌شود. در کل تعییر رفتار خمیرها از جامد به مایع و بر عکس اتفاق می‌افتد.



شکل ۵- ویسکوزیته مختلط و مدول اتلاف و ذخیره بر حسب فرکانس زاویه‌ای تحت کرنش ثابت ۱٪

جدول ۲ تزریق پذیری خمیر را با سرنگ‌هایی با قطر سوزن متفاوت نشان می‌دهد.

جدول ۲- تزریق پذیری خمیرها تحت نیروهای متفاوت با سوزن‌هایی با قطرهای متفاوت

قطر سوزن (mm)	BG-Gel (N) نیروی تزریق - (%) تزریق پذیری
۰/۷	۹۸±۲ (۲۰±۵N)
۲	۹۹±۱ (۸±۲ N)

نتایج نشان داد که خمیر BG-Gel با سرنگی به قطر دهانه خروجی ۲ میلیمتر تحت نیروی فشاری 8 ± 2 N به طور

رفتار جریان یابی خمیر توسط دستگاه MC-R301 Rheometer در مد نوسانی اندازه گیری شد. برای اندازه گیری میزان تزریق پذیری، خمیر در سرنگی با طول ۳ میلی متر با قطرهای دهانه ۲ و ۷/۰ میلیمتر ریخته شد و توسط دستگاه mechanical testing machine (ZWICK/ ROELL-HCR25/400) با سرعت ۳۰ mm/min اندازه گیری شد. میزان آبشویی^۱ نمونه غوطه‌ور شده در SBF^۲ در طی زمان‌های مختلف با اندازه گیری ابعاد نمونه‌ها و رابطه زیر اندازه گیری شد:

$$\%S = \frac{W_t - W_d}{W_t} \times 100$$

که در اینجا S میزان آبشویی یا تخریب پذیری (%)، وزن اولیه نمونه و Wd وزن خشک پس از خشک کردن نمونه می‌باشد.

برای اندازه گیری توانایی تشکیل آپاتیت، خمیر کامپوزیتی به مدت ۱۷ روز در محلول SBF غوطه‌ور شد و سپس مورد آزمون‌های XRD, IR و SEM قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

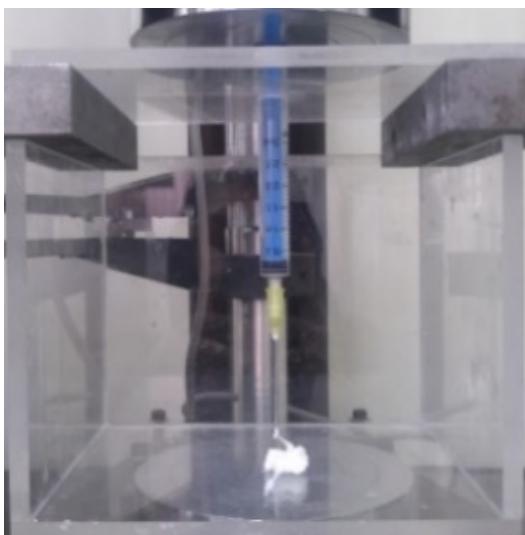
شکل ۵ رفتار فرکانس رفت و برگشت (تحت کرنش ثابت ۱٪) خمیر را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، بعد از فرکانس زاویه‌ای حدود ۱۲ s⁻¹، شب ویسکوزیته مختلط تعییر کرده است. این رفتار را می‌توان به ساختار مولکولی زنجیره‌های موجود در ژلاتین نسبت داد، این زنجیره‌ها در فرکانس‌های بالا می‌شکنند. بنابراین، آب جذب شده در ساختار بیرون می‌آید و در نهایت ویسکوزیته

¹ Washout

² Simulated Body fluid



شکل ۸ میزان تزریق پذیری خمیرهای BG-Gel را از سرنگی با قطر ۷/۰ میلیمتر را نشان می‌دهد.

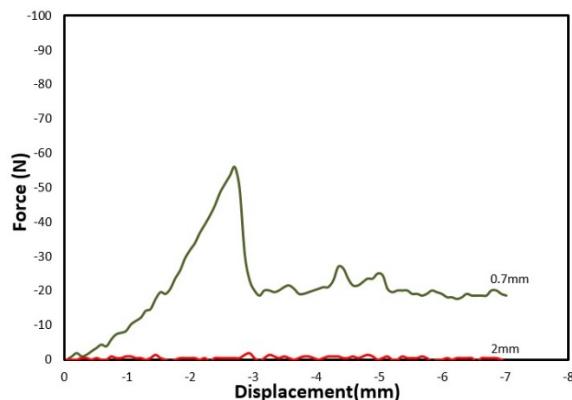


شکل ۸- میزان تزریق پذیری خمیر BG-Gel از سرنگی با قطر ۷/۰ میلیمتر بعد از اتمام اعمال نیرو

همانطور که مشاهده می‌شود، تصاویر ۷ و ۸ تایید کننده نتایج جدول ۲ می‌باشند. خمیر حاوی ژلاتین، از قدرت تزریق‌پذیری بالایی برخوردار است و این موضوع را می‌توان به توانایی ژلاتین در حفظ آب در ساختار خود ارتباط داد. ژلاتین آب را در بین ماکромولکول‌های خود محسوس کرده و در حین اعمال نیرو بدون ایجاد پدیده جدایش فازی، صفحات روی هم لغزیده و براحتی از سرنگ خارج می‌شود.

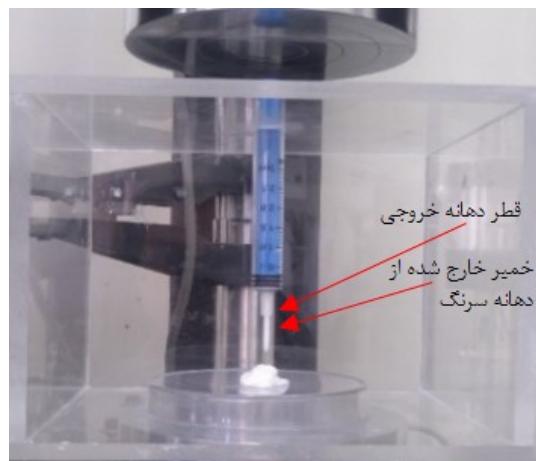
منحنی میزان آبشویی خمیر در اثر غوطه‌وری در محلول SBF در طی زمان‌های ۵ دقیقه، ۲۴ ساعت و ۴۸ ساعت در تصویر ۹ نشان داده شده است.

کامل تزریق شد (شکل ۶). شکل ۶ منحنی نیرو- جابجایی خمیر BG-Gel تزریق شده از سرنگی با قطرهای متفاوت را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که این خمیر قابلیت تزریق کامل با سرنگ به قطر دهانه ۷/۰ میلیمتر را نیز دارد.

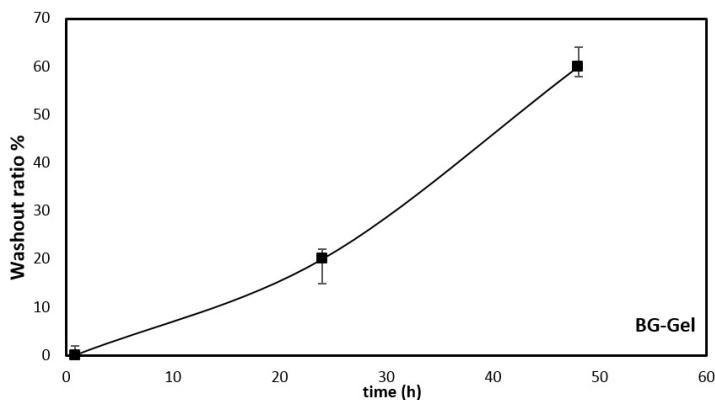
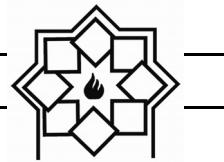


شکل ۶- تزریق پذیری خمیرها با قطر سرنگ متفاوت ۲ میلیمتر و ۷/۰ میلیمتر

در تصویر ۷ میزان تزریق پذیری خمیرها از سرنگی با قطر ۲ میلیمتر مشاهده می‌شود، همانطور که مشاهده می‌شود خمیر BG-Gel به راحتی و به طور کامل تزریق شد.



شکل ۷- میزان تزریق پذیری خمیر BG-Gel از سرنگی با قطر ۲ میلیمتر بعد از اتمام اعمال نیرو.

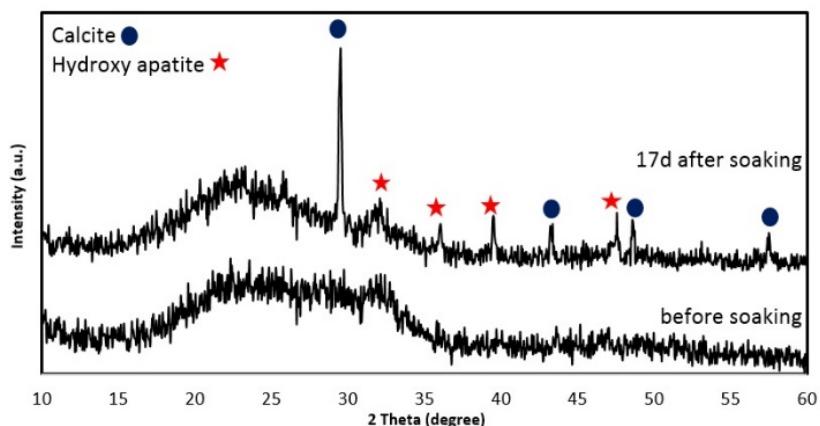


شکل ۹- منحنی آبشویی- زمان خمیر کامپوزیتی

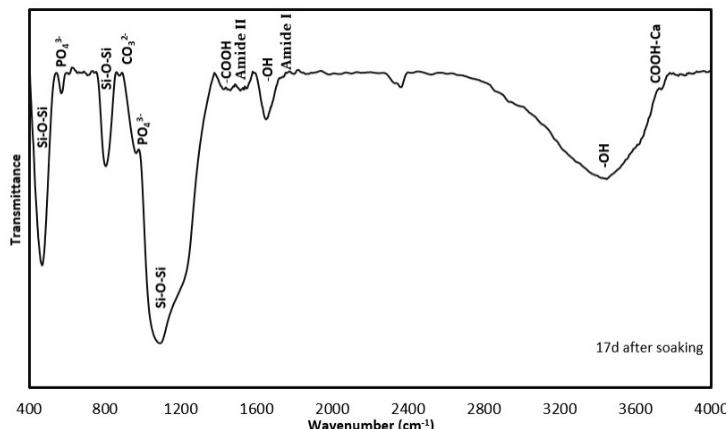
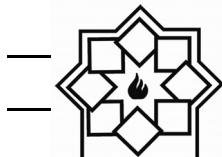
خمیر علاوه بر تشكیل هیدروکسی آپاتیت به میزان بالایی کلسیت در سطح مشاهده شد که کلسیت در ترمیم و ساخت استخوان بسیار موثر است. دلیل تشكیل کلسیت را می‌توان به سطح ویژه بالای شیشه زیست فعال نسبت داد [۱۸، ۱۹]. نتایج آزمون FTIR درستی نتایج XRD را مبنی بر توانایی تشكیل آپاتیت در سطح این خمیر کامپوزیتی را تایید می‌نماید. پهنگهای باند موج در $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه PO_4^{3-} می‌باشد. در 870 cm^{-1} گروههای کربنات مشاهده می‌شود که جایگزین گروههای فسفات در فاز هیدروکسی آپاتیت شده است [۲].

همانطور که در تصویر ۹ مشاهده می‌شود، خمیر BG-Gel از توانایی باد کردن بالایی برخوردار است و به ترتیب با گذشت زمان میزان بادکردگی در خمیرها افزایش می‌یابد، به طوری که تا حدود ۶۰٪ افزایش یافته است و سپس نمونه از هم متلاشی شده است. باد کردن خمیر ژلاتینی به معنی این است که خمیر توانایی بالایی در ذخیره کردن آب در ساختار خود دارد.

شکل ۱۰ نشان دهنده زیست فعال بودن این خمیر است چرا که بعد از غوطه‌وری در محلول SBF به مدت ۱۷ روز، لایه هیدروکسی آپاتیت در سطح آن تشكیل شده است. در این



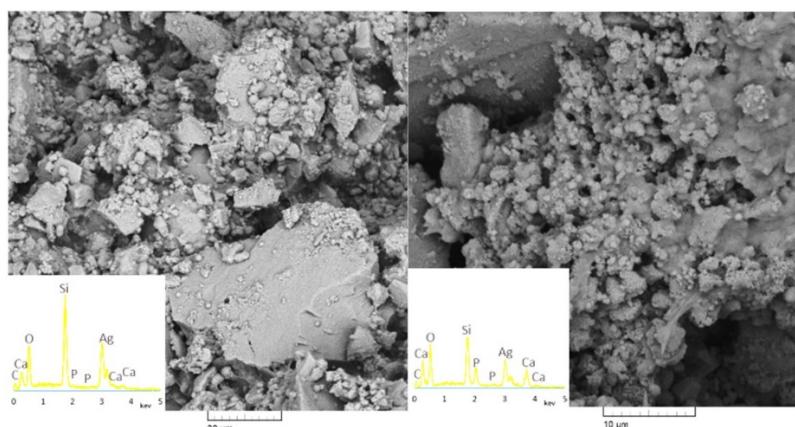
شکل ۱۰- الگوهای XRD قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF به مدت ۱۷ روز



شکل ۱۱- الگوهای FTIR بعد از غوطه‌وری در محلول SBF به مدت ۱۷ روز

نیز این امر را تایید می‌کنند. چنانچه بعد از غوطه‌وری شدت پیک‌های سیلیسیم کاهش یافته و شدت پیک‌های کلسیم و فسفر افزایش یافته است.

همانطور که در تصویر ۱۲ مشاهده می‌شود، بعد از غوطه‌وری خمیر کامپوزیتی در محلول SBF به مدت ۱۷ روز، آپاتیت بر روی سطح خمیر متبلور شده و نتایج EDX

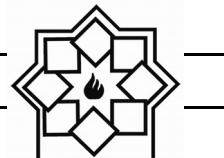


شکل ۱۲- تصویر SEM و EDXA خمیر کامپوزیتی به ترتیب از سمت چپ به راست، قبل از غوطه‌وری و بعد از غوطه‌وری در محلول SBF

ساختار عمل کرده و باعث بهبود تزریق می‌شود. این خمیر رفتار غیرنیوتی با خواص رقیق برشی از خود نشان داد. آب دوست بودن خمیر ویژگی مهمی است که در کاربردهای مهندسی بافت از آن استفاده می‌شود و باعث افزایش اندازه تخلخل گردیده، از این راه مواد مغذی و اکسیژن لازم برای

۴- نتیجه‌گیری

خمیر حاوی ژلاتین از تزریق پذیری و ویسکوزیته مختلط مناسبی برخوردار بود، بنابراین نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال / محلول ژلاتین مورد مناسبی برای کاربردهای تزریق پذیر است. در واقع ژلاتین به عنوان لغازنده بین صفحات

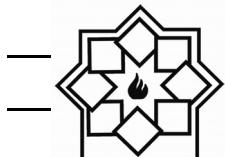


- [5] M. Sohrabi, S. Hesaraki, A. Kazemzadeh, "The influence of polymeric component of bioactive glass-based nanocomposite paste on its rheological behaviors and in vitro responses: Hyaluronic acid versus sodium alginate", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 102(3) (2014) 561-573.
- [6] J. Yang, T. Long, N.-F. He, Y.-P. Guo, Z.-A. Zhu, Q.-F. Ke, "Fabrication of a chitosan/bioglass three-dimensional porous scaffold for bone tissue engineering applications", *Journal of Materials Chemistry B* 2(38) (2014) 6611-6618.
- [7] M. Sohrabi, S. Hesaraki, A. Kazemzadeh, "Injectable Bioactive Glass/ Polysaccharide Polymers Nanocomposites for Bone Substitution", *Key Engineering Materials* 614 (2014) 41-46.
- [8] H. O. X. V. Bui, Y. Le Gal, O. Merdrignac-Conanec, G. Cathelineau, "Bioactivity behaviour of biodegradable material comprising bioactive glass", *Korean Journal of Chemical Engineering* 29(2) (2012) 215-220.
- [9] M. Peter, N.S. Binulal, S. Soumya, S.V. Nair, T. Furuike, H. Tamura, R. Jayakumar, "Nanocomposite scaffolds of bioactive glass ceramic nanoparticles disseminated chitosan matrix for tissue engineering applications", *Carbohydrate Polymers* 79(2) (2010) 284-289.
- [10] N. B. M. Peter, S. Soumya, S. Nair, T. Furuike, H. Tamura, R. Jayakumar, "Nanocomposite scaffolds of bioactive glass ceramic nanoparticles disseminated chitosan matrix for tissue engineering applications", *Carbohydrate Polymers* 79(2) (2010) 284-28.
- [11] A. K. Miri, N. Muja, N. O. Kamranpour, W.C. Lepry, A.R. Boccaccini, S.A. Clarke, S.N. Nazhat, "Ectopic bone formation in rapidly fabricated acellular injectable dense collagen-Bioglass hybrid scaffolds via gel aspiration-ejection",

رشد سلول و بافت را فراهم می نماید. ماکریمم ویسکوزیته مختلط در این خمیر $10 \times 8/8 \text{ Pa.s}$ بود و با نیروی بین $8-20 \text{ N}$ براحتی از سرنگهایی با قطر سوزن متفاوت تزریق شد. آبشویی در این نانوکامپوزیت بعد از ۴۸ ساعت حدود ۶۰٪ وزنی بود، ضمن اینکه پیکهای فاز آپاتیت بعد از ۱۷ روز غوطهوری در محلول SBF قابل مشاهده بود. خمیر شیشه-ژلاتین را می توان برای استفاده در جراحی های غیر باز مورد استفاده قرار داد و کاندیدای مناسبی برای ترمیم بافت سخت و نرم می باشد. اما برای کاربرد در بدن انسان احتیاج به آزمایشات سلولی و تکمیلی دیگری نیز است.

مراجع

- [1] A. G. C. Julian R. Jones, "Bio-Glasses An Introduction", A John Wiley & Sons, Ltd., Publication (2012).
- [2] M. Sohrabi, S. Hesaraki, A. Kazemzadeh, M. Alizadeh, "Development of injectable biocomposites from hyaluronic acid and bioactive glass nano-particles obtained from different sol-gel routes", *Materials Science and Engineering: C* 33(7) (2013) 3730-3744.
- [3] C. D. F. Moreira, S. M. Carvalho, H. S. Mansur, M. M. Pereira, "Thermogelling chitosan-collagen-bioactive glass nanoparticle hybrids as potential injectable systems for tissue engineering", *Materials Science and Engineering: C* 58 (2016) 1207-1216.
- [4] M. Mozafari, F. Moztarzadeh, "Novel porous gelatin/bioactive glass scaffolds with controlled pore structure engineered via compound techniques for bone tissue engineering", 2011 1st Middle East Conference on Biomedical Engineering, (2011) 104-107.



- Biomaterials 85 (2016) 128-141.
- [12] K. Maji, S. Dasgupta, K. Pramanik, A. Bissoyi, "Preparation and Evaluation of Gelatin-Chitosan-Nanobioglass 3D Porous Scaffold for Bone Tissue Engineering", International Journal of Biomaterials 14 (2016).
 - [13] A. C. A. G. Ward, "The Science and technology of gelatin", Academic Press, London ; New York, 1977.
 - [14] Z. H. Stachurski, "Mechanical behavior of materials", Materials Today 12(3) (2009) 44.
 - [15] A. Chenite, M. Buschmann, D. Wang, C. Chaput, N. Kandani, "Rheological characterisation of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solutions", Carbohydrate Polymers 46(1) (2001) 39-47.
 - [16] C.-S. Wang, N. Virgilio, P. M. Wood-Adams, M.-C. Heuzey, "A gelation mechanism for gelatin/polysaccharide aqueous mixtures", Food Hydrocolloids 79 (2018) 462-472.
 - [17] F. Z. Chen Wang, Yang Cui¹, Huihui Ren¹, Yue Xie, Ailing Li, Lijun Ji, Xiaozhong Qu, Dong Qiu, Zhenzhong Yang, "An easy-to-use wound dressing gelatin-bioactive nanoparticle gel and its preliminary in vivo study", J Mater Sci: Mater Med 28(10) (2017).
 - [18] R. D. A. H. M. Mačković, D. Mohn, W. J. Stark, E. Spiecker, A. R. Boccaccini, "Journal of Nanoparticle Research., Bioactive glass (type 45S5) nanoparticles: in vitro reactivity on nanoscale and biocompatibility", Journal of Nanoparticle Research 14 (1)(2012).
 - [19] C. H. B. Kruppke, A. Keroué, J. Thomas, S. Rößler, H.-P. Wiesmann, T. Gemming, H. Worch, T. Hanke, "Calcite and Hydroxyapatite Gelatin Composites as Bone Substitution Material Made by the Double Migration Technique", Crystal Growth & Design 17(2)(2017)738-745.

بی قاعده‌گی رسانش الکتریکی در شیشه‌های نقره و انادیم-تلوریمی در دماهای بالاتر از یک دمای مشخصه: شاهدی بر رسانش مخلوط یونی-پلارونی غیر بی دررو

زهرا اسمعیلی طحان، داریوش سوری*

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر

* d.souri@gmail.com

چکیده:

بی قاعده‌گی رسانش الکتریکی در رژیم رسانشی مخلوط یون-پلارون برای سیستم شیشه‌ای- $x\text{Ag}_2\text{O}-(60-x)\text{V}_2\text{O}_5-40\text{TeO}_2$ با $0 \leq x \leq 50$ درصد مولی، تهیه شده به روش معمول فرونشانی مذاب، مشاهده شد. در شیشه‌های مورد مطالعه، وابستگی دمایی رسانش الکتریکی جریان مستقیم نمونه‌ها از یک دمای مشخصه تا ۳۱۰ درجه کلوین اندازه گیری شد که ماهیت نیم رسانشی نمونه‌ها را تایید نمود. مقادیر اندازه گیری شده در دمای نوعی ۳۰ درجه کلوین در گستره‌ی $10^{-3} \text{ A} / 10 \times 10^{-7} \text{ V}$ بدست آمد که نشان‌دهنده‌ی روند کاهشی رسانش الکتریکی با افزایش تراکم اکسید نقره برای نمونه‌های با $x = 30$ و یک روند افزایشی در نمونه‌های با $x = 40-50$ می‌باشد. با افزایش درصد مولی Ag_2O در گستره‌ی $20 \leq x \leq 50$ و به ویژه برای نمونه با $x = 40$ مکانیسم رسانش از جهش پلارونی به پلارونی-یونی تغییر می‌یابد که شاهدی بر بی قاعده‌گی مکانیسم رسانشی است. مکانیسم رسانش الکتریکی نمونه‌های حاضر در دماهای بالاتر از یک دمای مشخصه، از مکانیسم جهش غیر بی دررو پلارون کوچک الکترون‌ها بین یون‌های وانادیم پیروی نموده و مقادیر تحرک و چگالی حامل بار به عنوان پارامترهایی مهم در بررسی خواص الکتریکی در رژیم غیر بی دررو محاسبه شدند. هم‌چنین بررسی پارامتر چگالی اکسیژن‌های غیرپیوندی نشان‌دهنده اثر Ag_2O روی پایداری گرمایی و تردی شیشه‌ها می‌باشد و دلالت بر معرفی نمونه‌ی با مقدار بحرانی $x = 20$ بعنوان نمونه‌ی با بالاترین پایداری گرمایی دارد.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۷ بهمن ۱۳۹۷
پذيرش: ۲۸ مرداد ۱۳۹۸

كلید واژه:

رسانش مخلوط پلارونی-یونی، سرمایش سریع مذاب، جهش غیر بی دررو پلارون‌های کوچک، چگالی اکسیژن‌های غیرپیوندی

توجهی در زمینه انواع نیم رساناهای آمورف دست می‌یابند، چرا که حتی تغییر اندک در صدھای مولی مولفه‌های تشکیل دهنده مواد آمورف، باعث پیدایش خواص و ویژگی‌های

علیرغم پیشینه دور بررسی ویژگی‌های مواد آمورف، سالانه دانشمندان و پژوهشگران فیزیک و علم مواد به نتایج جالب

۱- مقدمه



یون‌های قلیایی مانند نقره، بتوان رسانش آنها را بهبود داد؛ بنابراین در پژوهش حاضر، از طریق وابستگی دمایی رسانش الکتریکی شیشه‌های اخیر در دماهای بالاتر از یک دمای مشخصه (دمای جدا کننده نواحی شیب بالا و پایین در نمودارهای وابستگی دمایی رسانش) به مطالعه بی‌قاعده‌گی رسانش الکتریکی وجود رسانش یونی-پلارونی و همچنین تایید مکانیسم بی‌درو جهش پلارون کوچک می‌پردازیم.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- روش ساخت نمونه‌ها

در پژوهش حاضر، نمونه‌های $(60-x)\text{Ag}_2\text{O}-40\text{TeO}_2$ - $x\text{V}_2\text{O}_5$ با ذوب مولفه‌های اولیه دی اکسید تلوریم، پنتا اکساید وانادیم و اکسید نقره، تهیه شده از شرکت مرک آلمان، با درصدهای مولی متفاوت $x=0-50$ (که در ادامه متن به صورت TVAg_x نمایش داده می‌شوند) به روش سرمایش سریع مذاب ساخته شدند. برای بررسی‌های الکتریکی، لازم است نمونه‌ها به صورت توده‌ای تهیه شوند. جزئیات تهیه نمونه‌های توده‌ای آمورف، توسط نویسندهان مقاله حاضر در مراجع شماره ۱۱ و ۱۲ شرح داده شده است. برای انجام بررسی‌های تجربی الکتریکی، لازم است نمونه‌های توده‌ای تهیه شده، به دقت صیقل داده شوند.

۲-۲- بررسی آزمایشگاهی نمونه‌ها

جهت بررسی ماهیت ساختاری نمونه‌های تهیه شده، طرح پراش پرتو x با دستگاه دیفرکتومتر اشعه x (Unisantis-XMD-300, CuK α , India) نمونه‌ها نیز با روش ارشمیدس و استفاده از مایع غوطه‌وری پارازایلن (C_8H_{10} , $\rho=0.861\text{gr/cm}^3$) در دمای اتاق به

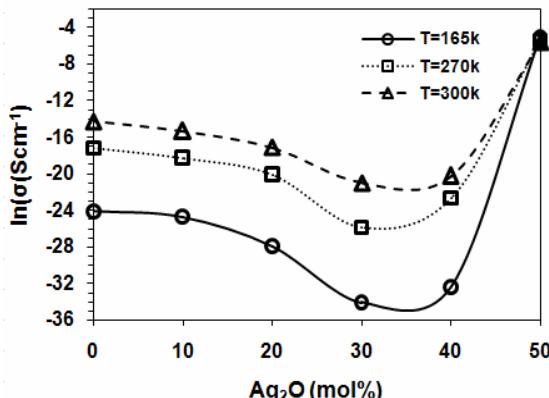
متفاوت کاربردی در آن‌ها می‌شود [۷-۱]. بنابراین، ورود به حوزه پژوهش‌های آزمایشگاهی مختلف در زمینه ساخت و بررسی خصوصیات مواد آمورف با ساختار جدید و برخوردار از پتانسیل‌های مطلوب کاربردی، ضروری به نظر می‌رسد. از بین شیشه‌های مختلف، شیشه‌های تلوریمی شامل اکسید فلزات واسطه (TMO) به دلیل دارا بودن خواص فیزیکی منحصر به فرد، مورد دقت و توجه بسیاری از پژوهشگران قرار دارند [۸-۱۲]. از طرفی با توجه به ویژگی دی اکسید تلوریم در کمک به تشکیل شیشه در ترکیبات مختلف آمورف و نیز نمگیری پایین این ماده، استفاده از این ماده در ساخت شیشه بسیار مفید و مورد توجه می‌باشد [۱]. بنابراین با توجه به توضیحات ذکر شده و نیز پتانسیل بالای کاربردی شیشه‌های تلوریمی در ساخت وسایل الکتروشیمیایی و اپتوالکترونیکی مانند باتری‌های حالت جامد، حسگرهای کلیدزن‌های الکتریکی و نوری و همچنین ویژگیهای ضدباکتری و باکتری کشی [۱۳]، مطالعه وابستگی دمایی رسانش الکتریکی این دسته از شیشه‌ها در یک گستره دمایی وسیع می‌تواند گامی موثر در پیشرفت کاربرد این مواد باشد [۴-۲]. در مطالعات اخیر، شیشه‌های $\text{TeO}_2-\text{ZnO}-\text{NiO}$ [۵]، $\text{MoO}_3-\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ [۶]، $\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ [۷] و TeO_2-PbO [۱۰] از حیث خواص فیزیکی بررسی شده‌اند. هم چنین ترکیبات مختلفی از شیشه‌های $\text{Ag}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ نیز از حیث خواص فیزیکی نوری و الکتریکی توسط نویسندهان این مقاله مورد بررسی و دقت نظر قرار گرفته است [۱۱-۱۳]. اغلب شیشه‌های مذکور از حیث رسانش الکتریکی بصورت پلارونی عمل نموده و بنظر می‌رسد که شاید با ورود



ترتیب انرژی فعال سازی، ثابت بولتزمن، انرژی بی نظمی، انرژی جهش، دمای نمونه، دمای دبای، رسانندگی DC و پیش فاکتور رسانندگی می باشند. پیش فاکتور σ_0 در معادله ۱ نیز در رژیم جهش غیربری در رو الکترون‌ها توسط رابطه زیر بدست می آید [۲و۱۴]:

$$\sigma_0 = \frac{v_0 N e^2 R^2 C (1 - C)}{k} \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

در این رابطه، v_0 فرکانس فوتون‌های نوری، C کسر کاهیده‌ی یون‌های فلزات واسطه، N چگالی یون‌های فلزات واسطه، α عامل فرو افت تابع موج الکترون و R فاصله متوسط یون‌های شبکه می باشد. با توجه به داده‌های تجربی بدست آمده، مقادیر رسانش الکتریکی نمونه‌ها در دمای نوعی ۳۰۰ کلوین در گستره‌ی $5/88 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ قرار می‌گیرد که نشان‌دهنده‌ی کاهش رسانش الکتریکی با افزایش تراکم اکسید نقره برای نمونه‌های ۳۰-۵۰ و افزایش رسانش الکتریکی در نمونه‌های ۴۰-۵۰ است. در شکل ۱، تغییرات رسانش الکتریکی برای نمونه‌های مورد مطالعه در دماهای ۱۶۵، ۲۷۰ و ۳۰۰ کلوین نشان داده شده است.



شکل ۱- نمودار تغییرات $\ln\sigma$ بر حسب درصد مولی Ag_2O در دماهای مختلف برای نمونه‌های TVAgx.

دست آمد. اثر دما بر رسانش الکتریکی نمونه‌های تهیه شده با ضخامت ۱ mm و شعاع ۱ cm با دستگاه الکترومتر Keithley (model 617) از دمای مشخصه تا ۳۸۰ K استفاده از روش چهار سیمه اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- الگوی پراش پرتو X (XRD)

الگوی XRD نمونه‌های TVAg_{0.40}-۵۰ مؤید ساختار آمورف نمونه‌ها است [۱۱-۱۲]، ولی در نمونه TVAg_{۰.۵۰} قله‌های مشاهده شده نشانگر وجود فاز بلوری می‌باشد. جزئیات مربوط به الگوی XRD و نیز فازهای بلوری در نمونه TVAg_{۰.۵۰} در کارهای قبلی مؤلف ذکر شده است [۱۱-۱۲].

۲-۳- خواص الکتریکی و ملاحظات

مربوطه

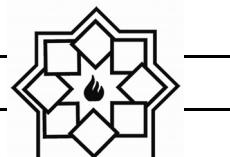
در این بخش، وابستگی دمایی رسانش الکتریکی DC نمونه‌های TVAgx در دماهای بالا (دمای بزرگتر از نصف دمای دبای) مطابق مدل جهش پلارون کوچک بین حالت‌های جایگزیده (SPH) مورد بررسی قرار می‌گیرد. در این مکانیسم، رسانندگی الکتریکی DC از رابطه زیر پیروی می‌کند [۲و۱۴]:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp[-W/KT] \quad (1)$$

که در آن

$$W = \begin{cases} W_H + W_D/2 & T > \frac{\Theta_D}{2} \\ W_H & T < \frac{\Theta_D}{4} \end{cases} \quad (2)$$

در این رابطه، σ ، σ_0 ، T ، W_H ، W_D ، K به



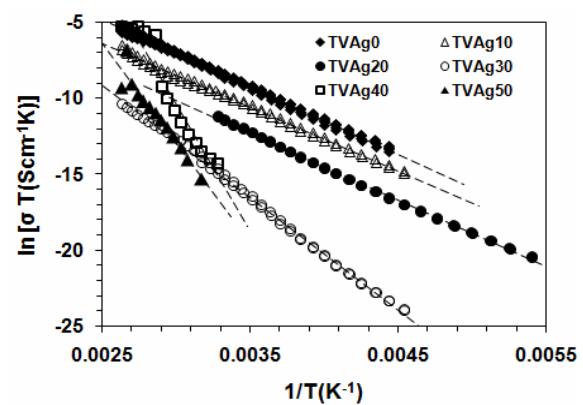
همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، تطابق خوب نمودار با رابطه ۱ نشان می‌دهد که در گستره‌ی دمایی مورد بررسی، برهمنکش الکترون-فونون در مکانیسم رسانشی جهش پالارون کوچک عهده‌دار رسانش الکتریکی جریان مستقیم DC در نمونه‌های مورد مطالعه خواهد بود. چنین رفتاری برای شیشه‌های $\text{Sb}-\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ [۹] و K_2O - $\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ [۱۵] نیز مشاهده شده است.

با استفاده از شیب نمودار تغییرات $\ln(\sigma T)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ در گستره‌ی دمایی بالا، می‌توان مقدار انرژی فعال سازی شیشه‌ها را با استفاده از روش کمترین مربعات با ضریب همبستگی خطی حدود 0.9993 ± 0.0001 بدست آورد. مقادیر به دست آمده در جدول ۱ ذکر شده‌اند. هم چنین، مقایسه مقادیر انرژی فعال سازی (W) و گاف انرژی نوری (E_g) [۱۱] و [۱۲] برای نمونه‌های مورد مطالعه (جدول ۱) مovid این مطلب است که گذار حامل‌ها به صورت نوار به نوار نبوده و حامل‌های بار بین حالات جایگزیده جهش داشته‌اند.

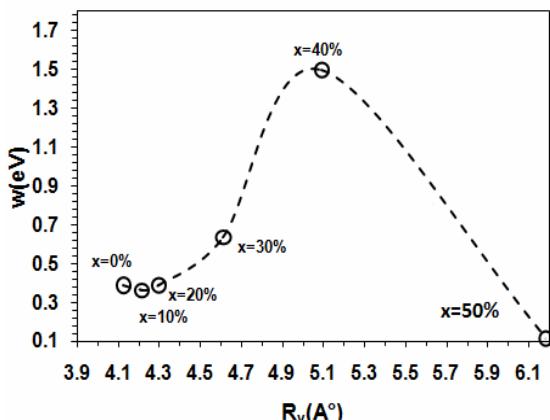
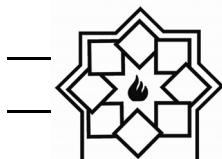
جدول ۱ - مقادیر چگالی (ρ)، انرژی فعال سازی (W)، فاصله یون‌های وانادیم (R_V)، گاف انرژی نوری (E_g)، رسانندگی الکتریکی DC در دمای K ۳۰۰ در $\sigma_{300\text{K}}$ ، پیش فاکتور رسانندگی فرمول مات ($\ln \sigma_0$)، حجم مولی اکسیژن (V_o).^۱

Sample	ρ (gr cm ⁻³)	W (eV) (Temperatur e range)[12]	R_V (A°)[12]	E_g (eV) [11]	$\sigma_{300\text{K}}$ (S cm ⁻¹)	$\ln \sigma_0$ (S cm ⁻¹ K) [12]	V_o (cm ³ mol ⁻¹) [12]
TVAg0	3.587	0.385 (225-380k)	4.12	2.35	5.88×10^{-7}	6.328	12.70
TVAg10	4.038	0.362 (220-380k)	4.21	2.30	2.07×10^{-7}	4.167	12.99
TVAg20	4.756	0.391 (200-305k)	4.30	2.19	3.49×10^{-8}	3.607	12.86
TVAg30	5.126	0.638 (220-380k)	4.61	2.30	7.32×10^{-10}	9.357	14.21
TVAg40	5.717	1.502 (310-380k)	5.09	2.72	1.55×10^{-9}	41.770	15.44
TVAg50	6.398	0.113 (315-380k)	6.18	-	3.33×10^{-3}	-	17.29

در شکل ۱، علاوه بر مشاهده اثر افزایش درصد مولی اکسید نقره روی نمونه‌های مورد پژوهش، خصلت نیم رسانا بودن نمونه‌ها به علت افزایش رسانش با افزایش دما تایید شد. شکل ۲، نمودار تغییرات $\ln(\sigma T)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ در گستره‌ی دمایی $\frac{\Theta_D}{2} < T < \frac{\Theta_D}{2}$ نشان می‌دهد.



شکل ۲ - نمودار تغییرات $\ln(\sigma T)$ بر حسب $\frac{1}{T}$ برای نمونه‌های TVAgx بالاتر از دمای مشخصه.



شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی بر حسب فاصله یون‌های وانادیم در نمونه‌های TVAgx [۱۲].

در واقع، تغییرات در رسانش الکتریکی DC شیشه‌های TVAgx به دو بخش تقسیم می‌شود. رسانش در گستره‌ی TVAg₀₋₂₀ الکتریکی بوده و رسانش ناشی از حضور یون‌های نقره (رسانش یونی) در این رسانش نقشی اندکی دارد؛ اما در گستره‌ی TVAg₂₀₋₅₀ رسانش، ناشی از حضور موثر یون‌های نقره در ترکیبات شیشه‌ها می‌باشد؛ بنابراین در این گستره هر دو رسانش الکتریکی و یونی موثر خواهند بود و در $x \geq 40\%$ تغییر جدی در انرژی فعال‌سازی الکتریکی نشانده‌نده غلبه رسانش یونی است. این موضوع نشانده‌نده بی قاعده‌گی در روند رسانش الکتریکی نمونه‌هاست چرا که بطور معمول در شیشه‌های اکسیدی حاوی فلزات واسطه (نظیر وانادیم)، رسانش پلارونی رسانش غالب است.

۴-۳- تعیین پارامترهای رسانش الکتریکی

در این بخش، پارامترهای مربوط به رسانش الکتریکی شیشه‌های مورد مطالعه در گستره‌ی دمایی بالا، توسط

۳-۳- رابطه بین انرژی فعال‌سازی و فاصله میانگین یون‌های وانادیم

از آنجایی که ارتباط بین انرژی فعال‌سازی با فاصله بین یون‌های موجود در ساختار نمونه‌ها می‌تواند تحلیلی ساده بر مکانیسم رسانش الکتریکی DC نمونه‌ها باشد، به بررسی ارتباط بین پارامتر انرژی فعال‌سازی و فاصله بین یون‌های وانادیم در نمونه‌های مورد پژوهش می‌پردازیم.

فاصله یون‌های وانادیم در هر نمونه را می‌توان با استفاده از رابطه زیر یافت:

$$R_V \approx (1/N_V)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

در این رابطه N_V چگالی یون‌های وانادیم می‌باشد که از رابطه زیر بدست می‌آید [۹۱ و ۱۱]:

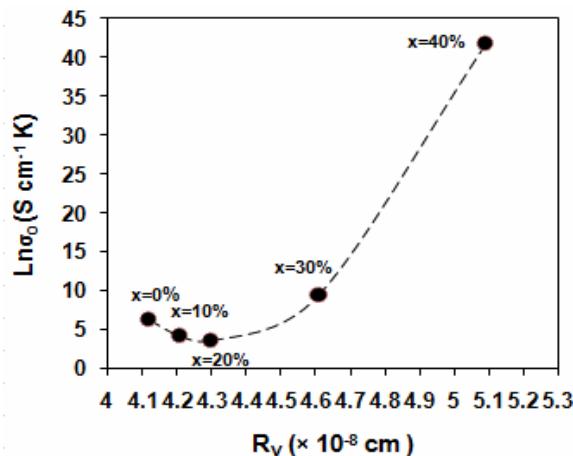
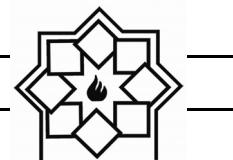
$$N_V = 2 [(\rho X_{V_2O_5} / M_{V_2O_5}) N_A] \quad (5)$$

که N_A عدد آلوگارو، ρ جرم مولکولی ترکیب V_2O_5 در نمونه، درصد مولی ترکیب V_2O_5 در نمونه، چگالی نمونه، چگالی و فاصله یون‌های وانادیم در ترکیب نمونه هستند.

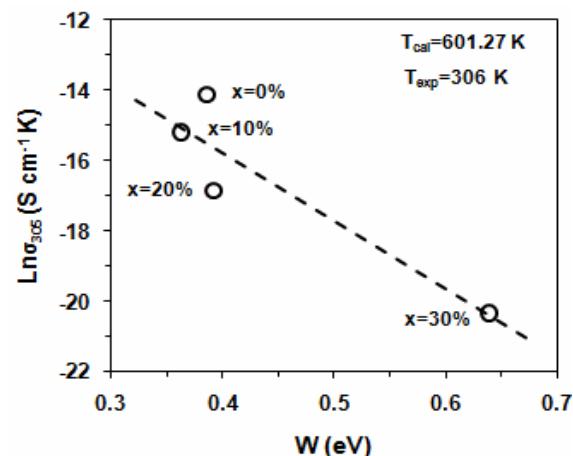
مقادیر چگالی نمونه‌ها و نیز چگالی و فاصله یون‌های وانادیم در ترکیبات نمونه در جدول ۱ ذکر شده‌اند.

شکل ۳ نمودار تغییرات انرژی فعال‌سازی نمونه‌ها را بر حسب فاصله میانگین یون‌های وانادیم مطابق با مقادیر محاسبه شده، نشان می‌دهد.

تغییرات رفتاری مشاهده شده برای نمونه‌ها در شکل ۳ نشان دهنده تغییر مکانیسم رسانش از جهش پلارونی به پلارونی-یونی با افزایش درصد مولی O از $x \leq 20\%$ و به ویژه برای نمونه با $x \geq 40\%$ می‌باشد.



شکل ۴- نمودار رابطه بین $\ln \sigma_0$ و فاصله یون‌های وانادیم در نمونه‌های TVAgx.



شکل ۵- نمودار رابطه بین $\ln \sigma$ در دمای آزمایشگاهی TVAgx در نمونه‌های ۳۰K بر حسب W.

در دیدگاه اول، منحنی بودن نمودار شکل ۴ در نمونه‌های مورد مطالعه، موید شرط $\exp(-2\alpha R) \neq 1$ بوده و به عنوان تاییدی بر غیر بی‌درو بودن مکانیسم رسانش است. در دیدگاه دوم، نمودار $\ln \sigma$ بر حسب W در یک دمای تجربی ثابت ($T_{exp}=306\text{K}$) در شکل ۵ رسم شده است. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، متفاوت بودن مقدار دمای بدست آمده حاصل از شبیه خط چین رسم شده (طبق

مدل SPH تحت بررسی و دقت نظر قرار می‌گیرد. برای بررسی برخی پارامترهای مهم مربوط به رسانش الکتریکی نظریه تحرک و چگالی حامل بار، لازم است مکانیسم رسانش از نظر بی‌درو و غیربی‌درو بودن تعیین شود.

تعیین مکانیسم رسانش از نظر بی‌درو بودن و یا غیربی‌درو بودن از دو دیدگاه قابل بررسی است.

همان طور که ذکر شد، پیش فاکتور ۵ در معادله ۱ در مکانیسم غیربی‌درو توسط رابطه 3 بدست می‌آید [۱۴].

با توجه به اینکه در یک رژیم بی‌درو αR نادیده گرفته می‌شود، معادله ۱ به صورت زیر نوشته می‌شود [۲ و ۱۴]:

$$\sigma = \frac{\nu_0 N e^2 R^2 C (1-C)}{kT} \exp[-W/KT] \quad (4)$$

بنابر این، در صورتی که $\exp(-2\alpha R)=1$ باشد، مکانیسم رسانش بی‌درو خواهد بود و در غیر این صورت مکانیسم رسانش غیر بی‌درو خواهد بود. بنابر توضیحات ذکر شده، از دو دیدگاه، بی‌درو بودن و یا غیر بی‌درو بودن مکانیسم رسانش در نمونه‌ها بررسی می‌شود. در دیدگاه اول، بر طبق نمودار $(\ln \sigma_0)$ بر حسب R_v (شکل ۴) و در دیدگاه دوم به عنوان تاییدی بر روش اول، نمودار $\ln \sigma$ بر حسب W (شکل ۵) در یک دمای آزمایشگاهی مشخص، تایید کننده مکانیسم غیر بی‌درو در نمونه‌های مورد مطالعه می‌باشد. در نتیجه مقادیر محاسبات مربوط به تحرک و چگالی حامل بار به عنوان پارامترهای مهم در بررسی ویژگی‌های الکتریکی نمونه‌ها در مکانیسم غیربی‌درو محاسبه می‌شوند.



نتایج بررسی نوری نمونه‌ها توسط نویسنده‌گان مقاله حاضر نیز تایید کننده این مطلب می‌باشد [۱۱و۱۲]. در بررسی TVAg_{۰-۲۰} نوری نمونه‌ها، گاف انرژی نوری نمونه‌های TVAg_{۲۰-۴۰} دارای روند کاهشی و در نمونه‌های TVAg_{۴۰-۶۰} دارای روند افزایشی است؛ بنابراین کمینه گاف انرژی نوری، مربوط به نمونه TVAg_{۲۰} می‌باشد که موید تغییرات ساختاری و چگالی اکسیژن‌های غیرپیوندی در نمونه‌ها با افزایش درصد مولی اکسید نقره با شروع تغییر از نمونه TVAg_{۲۰} می‌باشد.

۵-۳- حجم مولی اکسیژن

بررسی پارامتر حجم مولی اکسیژن در نمونه‌های مورد مطالعه، نشان دهنده تاثیر تغییرات حجم مولی Ag₂O روی پایداری گرمایی و استحکام شیشه‌ها می‌باشد. مقادیر حجم مولی اکسیژن در شیشه‌های TVAg_x با استفاده از رابطه زیر قابل محاسبه می‌باشد [۱۶-۱۹].

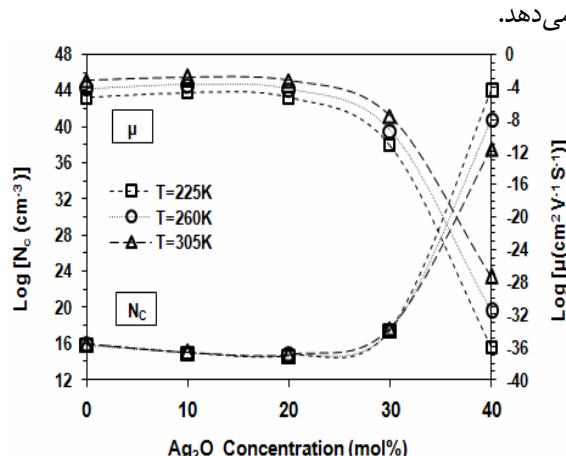
$$V_0 = \frac{(M_{V_2O_5} - 16C_V)x_{V_2O_5} + M_{TeO_2}x_{TeO_2} + M_{Ag}x_{Ag}}{\rho(5 - C_V)x_{V_2O_5} + 2x_{TeO_2} + x_{Ag}} \quad (7)$$

در این رابطه، پارامترهای C_V, M_i, ρ به ترتیب کسر کاهیده یون‌های وانادیم، وزن مولی اکسید، کسر مولی ترکیب شیشه و چگالی حجمی نمونه‌ها می‌باشند. مقادیر محاسبه شده حجم مولی اکسیژن نیز با توجه به مقادیر محاسبه شده چگالی و کسر کاهیده یون‌های وانادیم با استفاده از روش تیتراسیون در جدول ۱ ذکر شده است. مطابق آنچه در جدول شماره‌ی ۱ آمده است، تغییر پارامتر حجم مولی اکسیژن در نمونه‌های TVAg_x در گستره ۱۷/۱۸ cm^{3/mol}-۱۲/۷۰ می‌باشد.

نتایج، نشان دهنده افزایش تدریجی حجم مولی اکسیژن با

رابطه ۱) با استفاده از تکنیک کمترین مربعات (T_{cal}), با دمای تجربی (T_{exp})، تاییدی بر غیر بی درروبودن مکانیسم رسانش الکتریکی می‌باشد. بنابراین، پس از اثبات غیر بی دررو بودن مکانیسم رسانش، مقادیر تحرک و چگالی حامل بار با استفاده از روابط مربوطه بدست می‌آیند. نحوه محاسبه این مقادیر در مراجع ذکر شده است [۱۱و۱۲].

نمودار شکل ۶ تغییرات تحرک و چگالی حامل بار را در سه دمای متفاوت ۲۲۵، ۲۶۰ و ۳۰۵ کلوین بر حسب درصد مولی اکسید نقره برای نمونه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد.



شکل ۶- نمودار تغییرات تحرک (μ) و چگالی حامل بار (N_c) بر حسب درصد مولی Ag₂O برای نمونه‌های TVAg_x.

تغییرات تحرک و چگالی حامل بار نشان دهنده کاهش تحرک و افزایش چگالی حامل بار با شب تند برای نمونه‌های با $x \geq 20$ درصد مولی Ag₂O می‌باشد که تأیید کننده تغییر در شرایط نمونه‌ها در این درصد مولی وجود رسانش یونی علاوه بر رسانش الکترونی در نمونه‌های ذکر شده می‌باشد. ملاحظه می‌گردد که علیرغم افزایش چگالی حامل بار، تحرک رو به کاهش است و نقش هر دو عامل را در تحلیل رسانندگی باید بطور توأم در نظر گرفت.



برای نمونه‌ها نشان دهنده گذار نوار به نوار حامل نبوده و مؤند گذار حامل به صورت جهش حامل بار بین حالات جایگزینه می‌باشد.

- نتایج نشان دهنده افزایش تدریجی حجم مولی اکسیژن با افزایش درصد مولی Ag_2O برای نمونه‌های TVAg $_{20}$ به جز نمونه TVAg $_{50}$ می‌باشد؛ که نشان دهنده کاهش اکسیژن‌های غیرپیوندی در نمونه TVAg $_{20}$ می‌باشد. این ساختاری مناسب برای ساخت ابزاری مانند دیودهای نوری، سلول‌های خورشیدی و نیز دیودهای لیزری می‌باشد.

مراجع

- [1] R. El-Mallawany, "Some physical properties of tellurite glasses", Tellurite Glass Smart Materials (ISBN: 978-3-319-76568-6), Springer, https://doi.org/10.1007/978-3-319-76568-6_1 (ISBN: 978-331976568-6;978-331976567-6), pp. 67–105, 2018.
- [2] M. Pal, K. Hirota, Y. Tsujigami, H. Sakata, "Structural and electrical properties of $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$ glasses", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 34, pp.459-464, 2001.
- [3] R. Jose, T. Suzuki, Y. Ohishi, "Thermal and optical properties of $\text{TeO}_2\text{-BaO}\text{-SrO-Nb}_2\text{O}_5$ based glasses: New broadband Raman gain media", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, pp.5564-5571, 2006.
- [4] G. S. Murugan, T. Suzuki, Y. Ohishi, "Tellurite glasses for ultrabroadband fiber Raman amplifiers", Applied Physics Letters, Vol. 86, Article number 161109, 2005.

افزایش درصد مولی Ag_2O برای نمونه‌های TVAg $_{50}$ - $_{20}$ به جز نمونه TVAg $_{20}$ می‌باشد؛ که نشان دهنده کاهش اکسیژن‌های غیرپیوندی در نمونه TVAg $_{20}$ می‌باشد. این موضوع در بررسی‌های اپتیکی صورت گرفته روی نمونه‌های مورد مطالعه نیز با توجه به دارا بودن کمینه گاف انرژی برای این نمونه تایید شد. بنابر توضیحات فوق، نمونه TVAg $_{20}$ از بین نمونه‌های مورد بررسی، دارای استحکام ساختاری مناسب برای ساخت ابزاری مانند دیودهای نوری، سلول‌های خورشیدی و نیز دیودهای لیزری می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

- خصلت نیم‌رسانایی بودن نمونه‌ها به علت افزایش رسانش با افزایش دما تایید شد.
- رسانش الکتریکی نمونه‌ها در دماهای بالاتر از یک دمای مشخصه، از مکانیسم جهش پلارون‌های کوچک پیروی می‌کند و در دماهای پایین‌تر از آن مکانیسم جهشی گستره متغیر مکانیسم غالب است.
- تغییرات در رسانش الکتریکی DC شیشه‌های TVAg x به سه بخش تقسیم می‌شود. رسانش در گسترهی TVAg $_{20}$ - $_{50}$ الکترونیکی بوده و رسانش ناشی از حضور یون‌های نقره (رسانش یونی) در این رسانش نقشی ندارد؛ اما در گسترهی TVAg $_{40}$ - $_{20}$ ، رسانش ناشی از حضور موثر یون‌های نقره در ترکیبات شیشه‌ها می‌باشد؛ بنابراین در این گستره هر دو رسانش الکترونیکی و یونی موثر خواهند بود.
- مکانیسم رسانش در نمونه‌ها غیربی دررو تعیین شد.
- مقادیر انرژی فعال سازی (E_g) و انرژی گاف نوری (E_g)



- and bactericidal potential, their structural and extended XRD analysis by using Williamson-Smallman approach", *Ceramics International*, Vol. 45, pp.6459-6466, 2019.
- [14] N. Lebrun, M. Levy and J. L. Souquet, "Electronic conductivity in glasses of the $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ system", *Solid State Ionics*, Vol. 40 & 41, pp.718-722, 1990.
 - [15] S. A. Salehizadeh, B. M. G. Melo, F. N. A. Freire, M. A. Valente, M. P. F. Graça, "Structural and electrical properties of $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ glassy systems", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 443, pp.65-74, 2016.
 - [16] D. Souri, "Crystallization kinetic of $\text{Sb-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses investigated by DSC and their elastic moduli and Poisson's ratio", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 456, pp.185-190, 201.
 - [17] H. Mori, H. Matsuno, H. Sakata, "Small Polaron Hopping Conduction in $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb-TeO}_2$ Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 276, pp.78-94, 2000.
 - [18] H. Sakata, M. Amano, T.Yag, "DC conductivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-PbO-TeO}_2$ glasses and the effect of pressure", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 194, pp.198-206, 1996
 - [19] H. Qiu, M. Kundo, H. Sakata, "Synthesis and electrical properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-TeO}_2$ glasses", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 51, pp.233-238, 1997
 - [5] D. Souri, "Effect of molybdenum trioxide molar ratio on the optical and some physical properties of tellurite-vanadate-molybdate glasses", *Measurment*, Vol. 44, pp.717-721, 2011.
 - [6] O. A. Zamyatin, M. F. Churbanov, J. A. Medvedeva, S. A. Gavrin, E. V. Zamyatina, A. D. Plekhovich, "Glass-forming region and optical properties of the $\text{TeO}_2\text{-ZnO-NiO}$ system", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 479, pp.29-41, 2018.
 - [7] S. H. Elazoumi, H. A. A. Sidek, Y. S. Rammah, R. El Mallawany, M. K. Halimah, K. A. Matori, M. H. M. Zaid, "Effect of PbO on optical properties of tellurite glass", *Results in Physics*, Vol. 8, pp.16-25, 2018.
 - [8] D. Souri, M. Mohammadi, H. Zaliani, "Effect of antimony on the optical and physical properties of $\text{Sb-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses", *Electronic Materials Letters*, Vol. 10, pp.1103-1108, 2014.
 - [9] D. Souri, P. Azizpour, H. Zaliani, "Electrical conductivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2\text{-Sb}$ glasses at low temperatures", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, pp.3672-3680, 2014.
 - [10] M. Farahmandjou, S. A. Salehizadeh, "The optical band gap and the tailing states determination in glasses of $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ system", *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 39, pp.473-479, 2013.
 - [11] D. Souri, Z. E. Tahan, "A new method for the determination of optical band gap and the nature of optical transitions in semiconductors", *Applied Physics B: Lasers and Optics*, Vol. 119, pp.273-279, 2015.
 - [12] D. Souri, Z. Esmaeili Tahan, S. A. Salehizadeh, "DC electrical conductivity of $\text{Ag}_2\text{O-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ glassy systems", *Indian Journal Physics*, Vol. 90, pp.407-415, 2016.
 - [13] Y. Shahmoradi, D. Souri, M. Khorshidi, "Glass-ceramic nanoparticles in the $\text{Ag}_2\text{O-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ system: antibacterial

تأثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و پلاریزاسیون مقاومتی پوشش

کامپوزیتی $\text{Ni-P-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

حسین خداوردی‌لو، هادی ابراهیمی‌فر*

بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک و مواد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

چکیده:

پوشش‌های کامپوزیتی با زمینه نیکل و ذرات تقویت کننده سرامیکی توانایی بالایی در بهبود خواص سطح مانند افزایش مقاومت به خوردگی و سایش دارند. در این پژوهش پوشش کامپوزیتی Ni-P به همراه ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 بر روی زیرلایه فولادی AISI 316 بوسیله آبکاری با روش جریان مستقیم نشست داده شد و تأثیر دانسیته جریان‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰ و 50 mA/cm^2 بر میکروساختار و مقاومت به خوردگی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی میکروساختار از میکروسکوپ الکترونی رویشی (SEM) استفاده شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی پوشش‌ها از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول آبی NaCl ۳/۵٪ استفاده شد. نتایج SEM و انالیز EDX نشان داد که پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 بیشترین پیوستگی را داشته و بالاترین مقدار نشست ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم مربوط به این دانسیته جریان است. همچنین نتایج پلاریزاسیون نشان داد که مقاومت به خوردگی نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 ($R_P=12.3030 \text{ M}\Omega$) بیشتر از پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان‌های ۲۰ ($K\Omega$)، ۳۰ ($R_P=12.1950 \text{ K}\Omega$) و 50 mA/cm^2 ($R_P=22.2710 \text{ K}\Omega$) و 50 mA/cm^2 ($R_P=8.34020 \text{ K}\Omega$) است. در دانسیته جریان‌های کمتر و بیشتر از 40 mA/cm^2 پوشش پیوسته و یکنواخت نیود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۵ دی ۱۳۹۷

پذیرش: ۱ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

پوشش کامپوزیتی، زیرکونیا، تیتانیا، میکروساختار، پلاریزاسیون

مقاومت در برابر خوردگی، اکسیداسیون، سایش و... بر روی سطوح اعمال می‌شود و هزینه تولید قطعات را با توجه به عمر نهایی آنها کاهش می‌دهد. یکی از روش‌های تولید پوشش‌های کامپوزیتی استفاده از روش آبکاری الکتریکی است. آبکاری الکتریکی فرآیندی است که در آن با استفاده از جریان الکتریکی لایه نازکی از یک فلز روی سطح فلزی

۱- مقدمه

از فولاد در تمام صنایع به صورت گوناگون استفاده می‌شود و طول عمر واحدهای صنعتی تا حد زیادی به خواص این فولادها بستگی دارد. پوشش دادن از روش‌های تکمیلی سطح است که به منظورهای مختلفی از جمله بهبود



کامل برطرف شود [۶ و ۷]. حساسیت ریزساختار و خواص نهایی پوشش به پارامترهای زیادی وابسته است. عواملی از جمله میزان غلظت ذرات در حمام آبکاری، دانسیته جریان اعمالی و pH محلول آبکاری بر روی مقدار نشست ذرات در پوشش، مورفولوژی و خواص مکانیکی پوشش تأثیر می‌گذارند [۸ و ۹]. پوشش‌های Ni-P برای چندین دهه با توجه به خواص منحصر به فرد خود از قبیل استحکام بالا، مقاومت به سایش خوب، مقاومت در برابر خوردگی مطلوب و خواص مغناطیسی خاص مورد بررسی قرار گرفته و به طور گستردگی در دستگاههای الکترونیکی استفاده می‌شوند [۱۰ و ۱۱].

اخیراً زیرکونیا و تیتانیا نیز به عنوان یک ماده‌ی سرامیکی دارای مقاومت شیمیایی، سختی، استحکام و چرمگی بالا مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۲-۲۰]. مطالعه‌ای که توسط گی و همکارانش در مورد رفتار تربیولوژیکی پوشش نیکل‌فسفر-زیرکونیا انجام گرفت کاهش اتلاف جرم پوشش کامپوزیتی نیکل‌فسفر-زیرکونیا نسبت به پوشش نیکل-فسفر و بهبود رفتار تربیولوژیکی پوشش کامپوزیتی را نشان می‌دهد [۲۱]. همچنین همرسویی ذرات زیرکونیا مطابق با گزارش سانگ موجب افزایش مقاومت به خوردگی پوشش نیکل‌فسفر شده است [۲۲].

در این پژوهش پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ با استفاده از تکنیک رسوب دهی الکتریکی به روش جریان مستقیم روی فولاد زنگ نزن آستینیتی کم کربن اعمال گردید و تأثیر دانسیته جریان‌های مختلف بر روی میکروساختار و رفتار خوردگی آن مورد بررسی قرار گرفت.

دیگر رسوب داده می‌شود. جریان الکتریکی و عوامل اجیا کننده که در این فرآیند مصرف می‌شوند ارزان هستند. این امر توجیه اقتصادی خوبی برای توسعه این روش دارد. آبکاری الکتریکی یکی از تکنیک‌های مقرن به صرفه و عملی برای تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی است. آبکاری الکتریکی یک راه نسبتاً آسان و ارزان برای رسوب فیلم‌های نازک و ضخیم روی سطوح رسانا بدون آسیب زیرلایه‌ها است [۲۱ و ۲].

با توجه به اینکه در پوشش‌های کامپوزیتی خواص فاز زمینه و ذرات سرامیکی با هم ترکیب می‌شوند، خواص ویژه از قبیل استحکام خوب در دمای بالا، هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایین حاصل می‌شود. اگر چه ممکن است ذرات منجر به ترک یا خلل و فرج و یا تنש‌های درونی مخصوصاً در فصل مشترک لایه/زیرلایه و در نتیجه منجر به خوردگی تنشی و موضعی و تردی پوشش شوند اما به بهینه سازی پارامترهای فرایند می‌توان این عیوب را کاهش داد [۳]. آبکاری الکتریکی ذرات سخت سرامیکی در زمینه فلزی دارای مزایایی از قبیل دمای کاری پایین، هزینه کم و ایجاد پوشش‌هایی با خواص مختلف با تغییر شرایط الکتروشیمیایی می‌باشد. ذرات سخت سرامیکی باعث تقویت خواص مکانیکی، تربیولوژیکی، خوردگی و اکسیداسیون پوشش می‌شوند [۴ و ۵]. اخیراً تلاش‌های زیادی در ساخت پوشش‌های کامپوزیتی زمینه فلزی با استفاده از ذرات سرامیکی مانند ZrO_2 , SiC , TiO , Al_2O_3 و ... به لحاظ تکنولوژیکی به منظور افزایش خواص این پوشش‌ها انجام شده است، با این حال آگلومره شدن ذرات بسیار ریز سرامیکی به دلیل سطح انرژی بالای ذرات نمی‌تواند به طور



pH، دما و زمان و دانسیته جریان تعیین گردید. سپس با استفاده از طراحی ازمایش تاثیر هر چهار فاکتور بر یکدیگر و کیفیت پوشش بررسی شد. در پایان بهترین پوشش از نظر کیفیت و خواص خودگی انتخاب شد. پارامترهای زمان و دما کمترین تاثیر را بر میکروساختار و رفتار خودگی داشتند. این دو پارامتر تنها بر روی ضخامت لایه رشد یافته تاثیر گذار بودند. البته این دو پارامتر در برخی از پوشش‌ها تاثیرات بیشتری دارند [۲۲]. سپس تاثیر دو پارامتر دانسیته جریان و pH حول نقطه بهینه به طور جداگانه بررسی شد. بعد از انجام پوشش دهی الکترودهای کاری با آب دو بار تقطیر شسته شدند و سپس در هوا خشک شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن (۳۱۶ Wt%)

Ni	Cr	Mn	Mo	C	Fe
10.8	16.5	1.85	2.14	0.06	balance

جدول ۲- ترکیب و شرایط حمام برای رسوب الکترو

شیمیایی Ni-P-TiO₂-ZrO₂

Coating mixtures		Electrodeposition parameters/materials	
NiSO ₄ .6H ₂ O	240.00 g/L	Current density	20, 30, 40, 50 mA.cm ⁻²
NiCl ₂ .6H ₂ O	35.00 g/L	pH	4
H ₃ BO ₃	30.00 g/L	Plating time	16 min
NaH ₂ PO ₄	2.5 g/L	Plating temperature	60±5 °C
ZrO ₂	10.00 g/L	Cathode	AISI 316 stainless steel
TiO ₂	30.00 g/L	Anode	Nickel plate
Saccharin	1.00 g/L		
SDS	0.2 g/L		

۲- فعالیت‌های تجربی

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن AISI 316L با ترکیب شیمیایی داده شده در جدول ۱ استفاده شد. برای رسوب پوشش کامپوزیتی Ni-P-TiO₂-ZrO₂ از فولاد ذکر شده نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰mm×۱۰mm×۲mm به عنوان زیرلایه کاتدی و از ورق نیکلی با خلوص ۹۹,۹٪ با ابعاد ۲۰mm×۲۰mm×۳mm به عنوان آند استفاده شد. عملیات آماده سازی نمونه‌ها قبل از آبکاری به این صورت بود که در ابتدا نمونه‌های فولادی با سنباده‌های ۲۰۰، ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پولیش شدند و عملیات چربی گیری با استفاده از استون به مدت ۳ دقیقه در دستگاه التراسونیک انجام شد. پس از خروج با آب مقطر شسته شدند و در مرحله آخر به منظور فعال سازی سطح در محلول اسید فسفریک ۸۵٪ با جریان ۵۰۰ mA/cm² و به مدت ۳ دقیقه الکتر و پولیش شدند. سپس به مدت یک دقیقه در محلول کلراید گذاشته شدند. به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه بلافالصله در محلول آبکاری قرار داده شدند. ترکیب شیمیایی و شرایط آزمایش در جدول ۲ آورده شده است.

ابتدا محلول به مدت ۴ ساعت توسط همزن مغناطیسی و سپس به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه آلتراسونیک مغناطیسی هم زده شد. زمان آبکاری برای تمام نمونه‌ها ۱۶ دقیقه و حجم حمام ۱۰۰ میلی لیتر در نظر گرفته شد. فرآیند آبکاری در دانسیته جریان‌های مختلف انجام گردید. با توجه به گستردگی موضوع و تاثیر هر کدام از این پارامترهای آبکاری (pH، دما و زمان و دانسیته جریان) بر خواص نهایی پوشش سعی شد هر کدام از این پارامترها جداگانه بررسی شوند. ابتدا با مروری بر منابع دامنه تغییرات هر چهار پارامتر



جریان‌های ۲۰ ، ۳۰ ، ۴۰ و ۵۰ mA/cm^2 را نشان می‌دهد. شکل ۱-الف نمونه‌ای را نشان می‌دهد که تحت دانسیته جریان ۲۰ mA/cm^2 پوشش داده شده است. پوشش ایجاد شده غیر یکنواخت و در برخی از قسمت‌های آن حفره و ناپیوستگی‌هایی دیده می‌شود. همچنین ذرات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم به طور غیر یکنواخت بر روی سطح توضیع شده‌اند. همانگونه که مشاهده می‌شود دو کلونی بزرگ از این دو اکسید بر روی سطح تشکیل شده است. عدم توزیع یکنواخت این ذرات اکسیدی و اکلومره شدن انها در برخی از نقاط منجر به غیر یکنواختی خواص پوشش خواهد شد. همچنین پوشش ایجاد شده تحت این دانسیته جریان سطحی زبر را از خود نشان داد که این زبری به صورت چشمی نیز مشهود بود. زبری ایجاد شده ناشی از اکلومره شدن ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 بر روی سطح است. عدم توزیع یکنواخت این ذرات سطحی زبر را تولید کرد. زبری سطحی فیلم‌های آبکاری شده با چگالی جریان تغییر می‌کند. در واقع زبری سطح در چگالی جریان پایین بالا است و در چگالی جریان بالا کاهش پیدا می‌کند. رسوب نشانی با ولتاژ اضافی پایین (چگالی جریان پایین) فیلم‌هایی با ناهمواری‌های سطحی بزرگ تولید می‌کند. در صورتی که رسوب نشانی با ولتاژ اضافی بالا فیلم‌های با سطوح صاف ایجاد می‌کند (شکل ۱-ج و شکل ۱-د) [۲۶-۲۴]. در چگالی جریان‌های پایین تعداد تخلیه بار یون فلزی در واحد سطح یا در واحد زمان کم است. حتی در چگالی جریان‌های پایین تخلیه بار یونی فلزی به طور ترجیحی در برآمدگیها انفاق خواهد افتاد و این برآمدگی‌ها رشد خواهند کرد و فیلم‌هایی با ناهمواری سطحی زیاد تولید خواهند کرد. در

بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با $\text{Ni-P-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Cam scan MV 2300) همراه با میکرو آنالیز (EDX) انجام شد.

برای بررسی رفتار خوردگی از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات AutoLab مدل 302N استفاده شد. برای انجام ازمون از دستورالعمل استاندارد ASTM G3 استفاده شد و پس از یک ساعت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول $۳/۵\text{ NaCl}$ و با سرعت 1 mV.Sec^{-1} نسبت به OCP و با سرعت 1 mV.Sec^{-1} رسم شدند. به منظور انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از یک پیل سه الکترودی رایج شامل یک الکترود کاری (نمونه پوشش داده شده یا بدون پوشش)، یک الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود مرجع که همه پتانسیلهای اندازه گیری شده در این تحقیق نسبت به آن سنجیده شد، و یک میله پلاتینی به عنوان الکترود کمکی استفاده گردید. برای تحلیل منحنی‌های پلاریزاسیون از نرم افزارهای NOVA ۱.11 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- تأثیر دانسیته جریان بر ساختار و میزان نشست ذرات سرامیکی

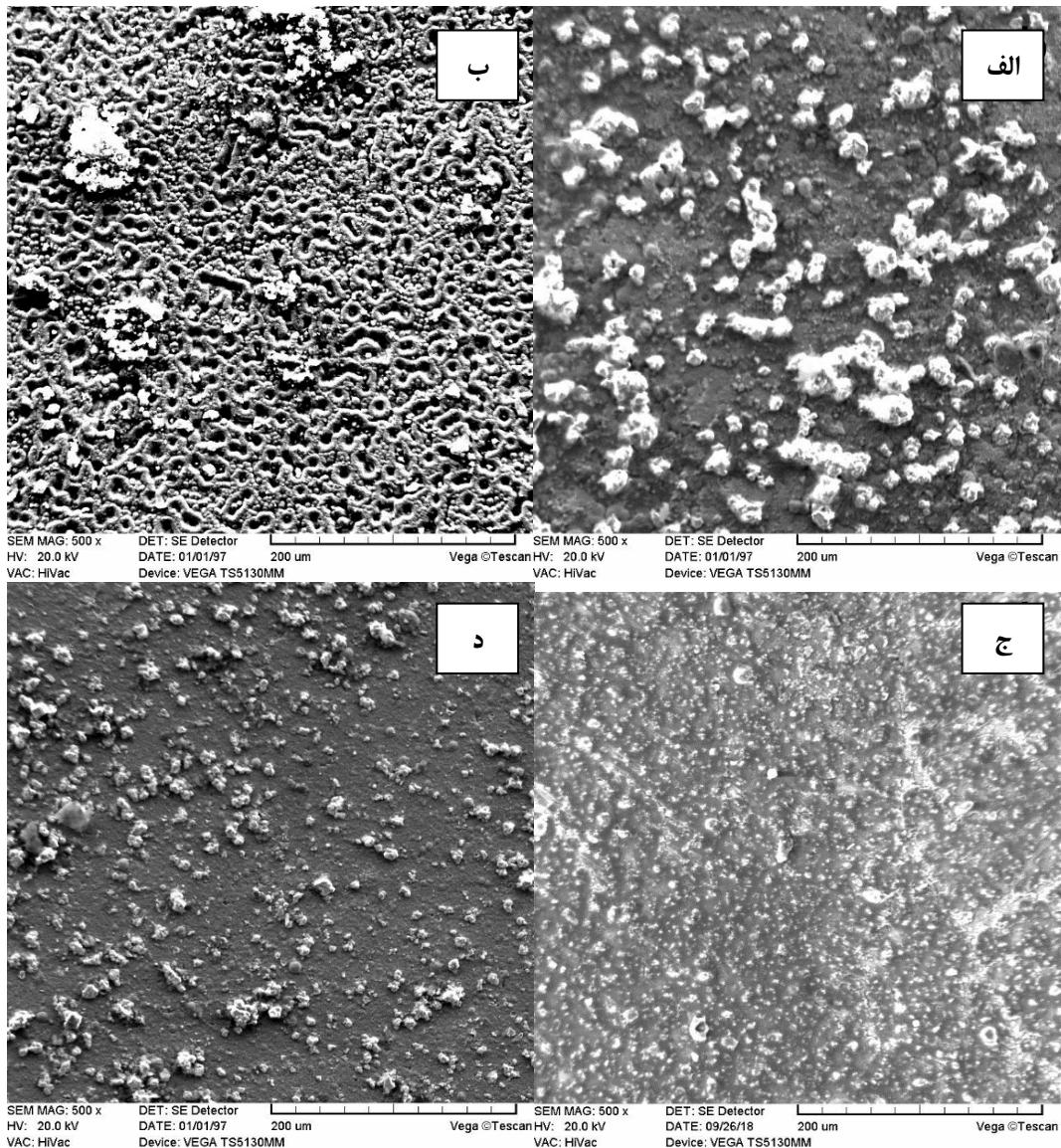
برای بررسی تأثیر دانسیته جریان بر روی میکروساختار و مورفولوژی پوشش $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ از دانسیته جریان‌های متفاوتی برای پوشش دهی استفاده شد. شکل ۱ مورفولوژی کلی پوشش‌های ایجاد شده تحت دانسیته



تخلیه بار با یکنواختی بیشتری پخش شوند و در نتیجه سطح فیلم آبکاری شده صاف‌تر خواهد شد [۲۷]. همین موضوع باعث شد که توزیع یون‌های فلزی Ni^{+2} در رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 یکنواخت‌تر شود. همچنین افزایش تعداد مکان‌های جوانه زنی باعث شد که سرعت جوانه زنی بیشتر از سرعت رشد شده و توزیع ذرات بر روی سطح نیز یکنواخت‌تر شود. همانگونه که مشاهده می‌شود اگلومره شدن ذرات در این رسوب نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان 20 mA/cm^2 و رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 تقریباً ناچیز است.

در دانسیته جریان 50 mA/cm^2 پوشش غیر یکنواخت بوده (شکل ۱-د) و در برخی از قسمت‌های نمونه بدون پوشش بود. در دانسیته جریان‌های بالا حتی قابلیت بافری اسید بوریک به اندازه‌ای نیست که بتواند جلوی افزایش موضعی pH را بگیرد. افزایش موضعی pH باعث تشکیل ترکیبات ناخواسته خواهد شد. با افزایش دانسیته جریان هیدرولیز آب نیز اتفاق می‌افتد که منجر به افزایش غلظت OH^- در محلول الکترولیت شده و در نتیجه pH موضعی افزایش یافته و این موضوع باعث تسهیل تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی می‌شود [۲۸]. تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی مانع از رسوب Ni^{+2} می‌شود. همچنین بعد از پوشش دهی برخی از نقاط سطح دچار ترک و تورق شد. تشکیل ترک و تورق ناشی از تشکیل ترکیبات هیدروکسیدی و ترکیبات ناخواسته است. این ترکیبات چسبندگی کمی بر روی زیر لایه داشته و باعث ایجاد ترک و تورق خواهند شد.

دانسیته جریان‌های پایین به دلیل نرخ رسوب پایین برخی از قسمت‌های زمینه بدون پوشش است [۲۶]. در دانسیته جریان 20 mA/cm^2 به دلیل اینکه تعداد تخلیه بار برابر روی سطح کم است سرعت رشد بیشتر از جوانه زنی بوده و این منجر به اگلومره شدن ذرات بر روی سطح شد. همچنین در این دانسیته جریان دافعه بین ذرات کمتر بوده و باز ارایی ذرات بر روی سطح کمتر بوده که منجر اگلومره شدن ذرات و تولید سطحی زبر خواهد شد. غیر یکنواختی پوشش در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 (شکل ۱-ب) کمتر است. با افزایش تعداد تخلیه بار برابر روی سطح سرعت جوانه زنی افزایش خواهد یافت و رسوب دانه ریز تر خواهد شد. همانگونه که مشاهده می‌شود پوشش ایجاد در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 نسبت به رسوب ایجاد شده در دانسیته جریان 20 mA/cm^2 یکنواخت‌تر بوده و توزیع ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 بر روی سطح نیز یکنواخت‌تر است ولی در عین حال در برخی مناطق ذرات سرامیکی بصورت اگلومره رسوب کرده‌اند. با افزایش دانسیته جریان به مقدار 40 mA/cm^2 پوشش یکنواخت‌تر شده است (شکل ۱-ج). در چگالی جریان بالا، چگالی بالایی از یون‌های فلزی (Ni^{+2}) بر روی سطح کاتد تخلیه بار می‌شوند. در دانسیته جریان بالا اگر ذرات باردار یکسان، نزدیک‌تر از یک فاصله بحرانی از یکدیگر قرار گیرند یکدیگر را دفع می‌کنند. تعداد زیادی از یون‌های فلزی و الکترون‌ها که در چگالی جریان‌های بالا تولید شده‌اند بر روی سطح مطابق با بزرگی نیروی دافعه‌شان مجددًا توزیع خواهند شد. این توزیع مجدد کاتیونی بر روی سطح زیر لایه باعث می‌شود تا مکان‌های

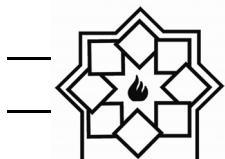


شکل ۱- تصویر SEM از پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ در $i=40 \text{ mA/cm}^2$ (الف)، $i=30 \text{ mA/cm}^2$ (ب)، $i=20 \text{ mA/cm}^2$ (ج) و $i=50 \text{ mA/cm}^2$ (د)

زیرکونیوم، فسفر و اکسیژن مشاهده می‌شود. حضور این پیک‌ها نشست نیکل، فسفر، اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم را تایید می‌کند.

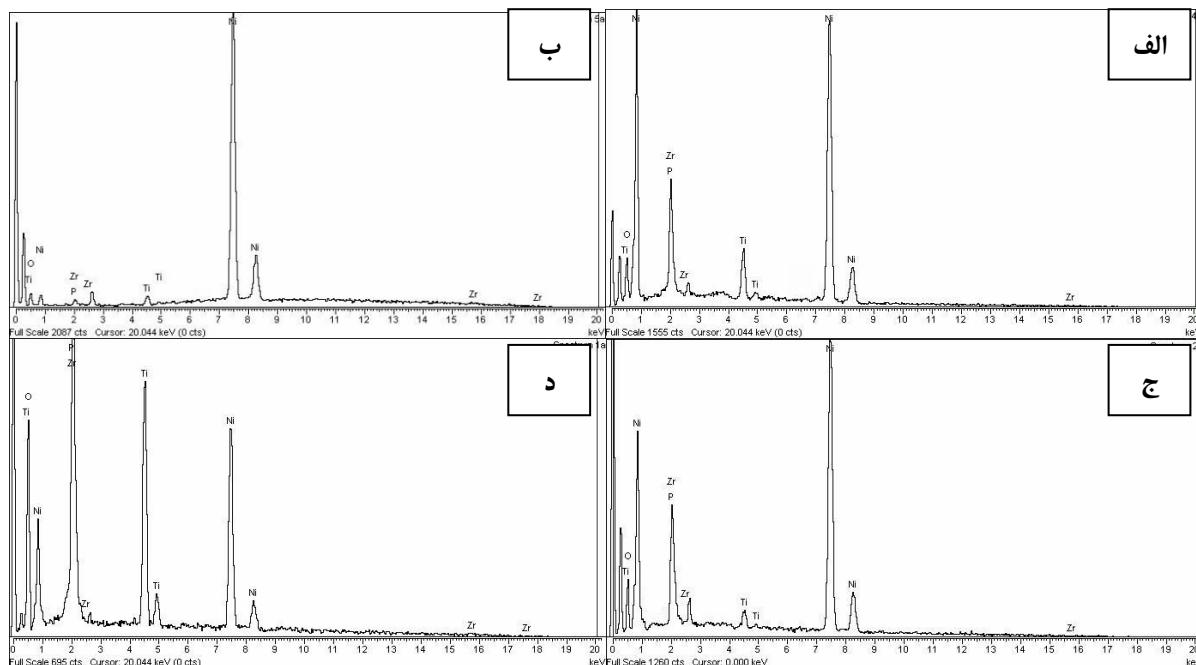
شکل ۳ تغییرات میزان نشست ذرات اکسیدی تیتانیا و زیرکونیا بر اثر تغییر دانسیته جریان را نشان می‌دهد. برای محاسبه درصد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم از

آنالیز EDX نمونه‌های پوشش داده شده در شکل ۲ اورده شده است. برای دقیق‌تر به جای گرفتن آنالیز از یک نقطه، آنالیز EDX از کل نمونه گرفته شد. در بزرگنمایی ۱۰۰x کل نمونه زیرپرتو الکترونی قرار گرفت و آنالیز کلی از سطح نمونه گرفته شد. همانگونه که مشاهده می‌شود در تمامی دانسیته جریان‌ها پیک‌های نیکل، تیتانیوم،

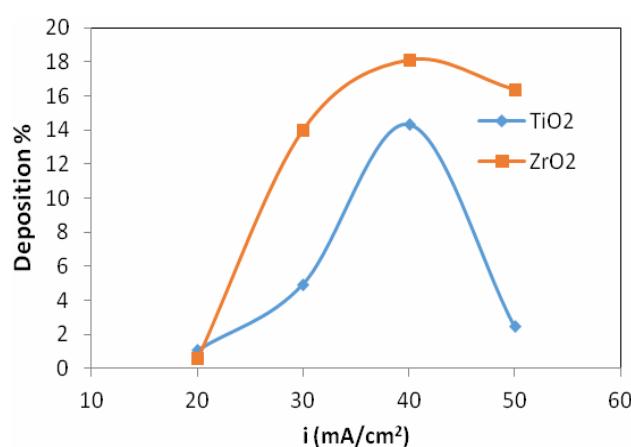


تیتانیوم و اکسیژن / و زیرکونیوم و اکسیژن و با توجه به جرم مولی ترکیبات اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم، در صد وزنی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم به طور جداگانه محاسبه شد.

آنالیز اتمی و عنصری استفاده شد. با توجه به آنالیز عنصری (درصد وزنی) و آنالیز اتمی (درصد اتمی) بدست امده از هر کدام از عناصر تیتانیوم و زیرکونیوم و اکسیژن، و گرفتن تناسب دو به یک (با توجه به درصد اتمی) بین عناصر



شکل ۲- آنالیز EDX از پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ در (الف)، (ب)، (ج) و (د) $i=50 \text{ mA/cm}^2$



شکل ۳- تاثیر دانسیته جریان بر روی میزان نشست ذرات TiO_2 و ZrO_2



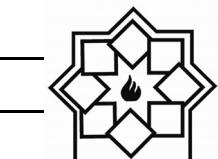
نرديك لايه هلمهولتز، غلظت اين ذرات در نرديكى اين لايه افزايش يافته و برای کاهش غلظت ذارت به سمت کاتد حرکت مى کنند. همزمان یون های Ni^{+2} به کاتد نرديك شده و در انجا احیا مى شوند. رشد زمینه فلزی باعث به دام انداختن و حبس ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 در زمینه فلزی خواهد شد. در دانسیته جریان پایین سرعت احیا و میزان احیا یون های Ni^{+2} کم بوده و به همین علت ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 تمایل به اگلومره شدن دارند.

با افزايش مقدار دانسیته جریان (50 mA/cm^2) تمایل برای جذب ذرات پس از رسیدن به سطح کاتد افزايش می يابد. در دانسیته جریان های بالا چون احیای یون های نیکل تحت کنترل انتقال جرم بوده و حرکت یون های آزاد نیکل خیلی سریع تر از یون های نیکل محصور کننده ذرات است، از این رو یون های محصور کننده ذرات شansas کمتری برای رسیدن به سطح کاتد دارند. به عبارت دیگر یون های آزاد خیلی سریع تر به سطح کاتد می رسند و نشست می يابند و در نتیجه میزان هم رسوی با افزايش جریان کاهش می يابد. دلیل دیگر کاهش نشست ذرات در دانسیته جریان های بالا (50 mA/cm^2) این است که یون های مثبت نیکل به علت سرعت زیادی که دارند نمی توانند روی سطح ذرات قرار بگیرند. بنابراین ذرات با قدرت کمتری روی سطح کاتد جذب شده و چون نخ رسیدن نانوذرات به سطح ذرات زیاد است ذراتی که با نیروی ضعیف به سطح کاتد چسبیده اند در اثر برخورد ذرات بعدی از سطح کاتد جدا می شوند [۳۰]. در دانسیته جریان های پایین (20 mA/cm^2) نیروی الکتروفورتیک برای انتقال ذرات به سمت کاتد کاهش می يابد و در نتیجه ذرات کمتری به سطح کاتد می رسند.

همانطور که مشاهده می گردد رسوی ذرات در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 بیشترین میزان را دارد و مقدار ذرات اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیم در پوشش به ترتیب به $14/36$ و $18/31$ درصد وزنی می رسد. بعد از آن با افزايش دانسیته جریان درصد نشست تیتانیا و زیرکونیا در پوشش کاهش می يابد.

دو مکانیزم برای تاثیر دانسیته جریان بر غلظت ذرات رسوی کرده در پوشش های کامپوزیتی گزارش شده است: ۱- گالیلیمی پیشنهاد کرد که در مرحله اول ذرات به طور ضعیف روی کاتد بوسیله نیروی واندروالس جذب می شوند و در مرحله دوم ذرات به طور قوی روی کاتد بوسیله نیروی کلمبی جذب می شوند و در نهایت همراه با فلزات رسوی کرده دفن می شوند. ۲- کوروژاکی پیشنهاد کرد که در مرحله اول ذرات به لایه دوگانه هلمهولتز بوسیله تلاطم مکانیکی منتقل می شوند و در مرحله دوم ذرات در شب پتانسیلی بالایی به سطح کاتد بوسیله نیروی الکتروفورتیک منتقل می شوند و در مرحله سوم ذرات روی سطح کاتد بوسیله نیروی کلمبی که بین ذرات و یون های جذب شده وجود دارد، جذب می شوند و بوسیله فلزات رسوی کرده دفن می شوند [۲۹].

با توجه به استفاده از همزن مغناطیسی برای ایجاد تلاطم و یکنواختی حمام، مکانیزم ایجاد پوشش کامپوزیتی $Ni-P-ZrO_2-TiO_2$ به نظریه کروژاکی نزدیکتر است. یعنی ابتدا ذرات ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 با استفاده از تلاطم مکانیکی به سطح کاتد نرديك می شوند. با توجه به انتخاب pH مناسب و اثر pH بر پتانسیل زتا، بار ذرات سرامیکی ZrO_2 و TiO_2 مثبت بوده و به لایه دوگانه هلمهولتز نرديك می شوند. به دلیل تجمع ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 در



جريان های 20 ، 30 ، 40 و 50 mA/cm^2 در محیط $3/5\% \text{ NaCl}$ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آزمایش پلاریزاسیون با استفاده از نرم افزار Nova بررسی و مقادیر شیب تافل آندی و کاتدی، جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن محاسبه شد.

برون یابی تافل منحنی های پلاریزاسیون با استفاده از نرم افزار Nova انجام شد و نتایج در جدول ۳ آورده شده است. از رابطه Stern-Gearay (رابطه ۱) برای تعیین مقاومت پلاریزاسیون استفاده شده است.

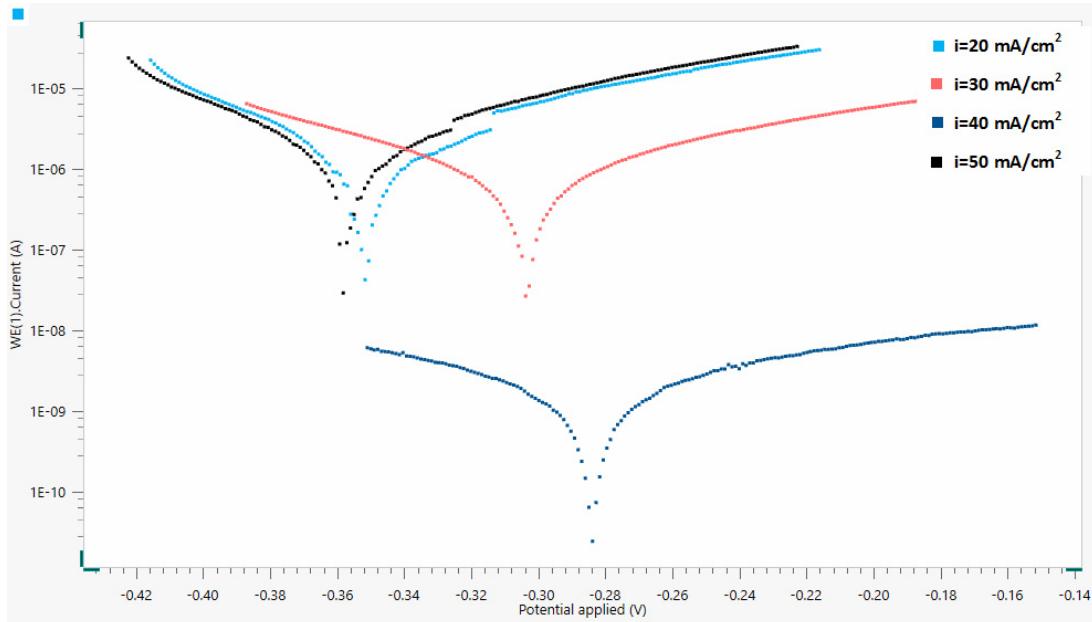
$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

که در این رابطه R_p مقاومت پلاریزاسیون، β_a و β_c به ترتیب شیب ناحیه کاتدی و آندی منحنی تافل و i_{corr} جریان خوردگی است.

همچنین یون های نیکل که در آند حل می شوند به آهستگی حرکت می کنند. در نتیجه نیروی کلمبی بین آئیون های جذب شده بر روی سطح ذرات و کاتد ضعیف شده و سبب می شود تعداد ذرات احاطه شده توسط یون های مثبت نیکل به میزان کمتری به سمت کاتد حرکت کنند و این موضوع منجر به نشست کم نانوذرات در پوشش می شود [۳۱]. از طرف دیگر با کاهش نشست یون های نیکل فلزی، تمایل ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 به اگلومر شدن افزایش می یابد. با افزایش دانسیته جریان (50 mA/cm^2) هیدروژن بیشتری روی سطح کاتد آزاد می شود که نشست ذرات را سخت می کند و باعث ایجاد حفره درون پوشش می شود.

۲-۳- تاثیر دانسیته جریان بر رفتار خوردگی

در شکل ۴ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک هر کدام از نمونه های پوشش داده شده در دانسیته



شکل ۴- منحنی های تافل نمونه های پوشش داده شده در دانسیته جریان های مختلف



با توجه به داده‌های مستخرج از ازمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، بیشترین مقاومت در برابر خوردگی را نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 از خود نشان داد. همانطور که از نتایج مشخص است مقاومت پلاریزاسیون نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 ($12/30.30 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$) از نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان 20 mA/cm^2 ($12/19.50 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) و نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان 30 mA/cm^2 ($30/22.2710 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$) و نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان 50 mA/cm^2 ($50/8.34020 \text{ K}\Omega$) بالاتر است که بیانگر کاهش میزان خوردگی پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2 - TiO_2 رسوب کرده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 است.

جدول ۳ داده‌های حاصل از منحنی‌های تافل گرفته شده از نمونه‌های پوشش دار در جریان‌های مختلف را در محلول $3/5 \text{ \% NaCl}$ نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ همانطور که مشاهده می‌شود در جریان‌های پایین‌تر از 40 mA/cm^2 به دلیل کاهش همروbusی ذرات در پوشش و اگلومره شدن ذرات، پوشش ایجاد شده عملکرد مناسبی را در تست پلاریزاسیون از خود نشان نمی‌دهد. در دانسیته جریان‌های بالاتر از 40 mA/cm^2 با توجه مورفولوژی سطح که در شکل ۳ نشان داده شده است عدم توزیع یکنواخت ذرات و همروbusی کمتر آنها باعث شده است تا پوشش عملکرد بهینه‌ای نداشته باشد و جریان خوردگی بالاتری نسبت به دانسیته جریان 40 mA/cm^2 دارد.

جدول ۳- داده‌های الکتروشیمیایی استخراج شده از منحنی‌های تافل برای نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های

مختلف

Current density (mA/cm^2)	20	30	40	50
I (nA/cm^2)	346.330	601.530	0.453	368.350
E (mV)	-351.170	-303.190	-283.960	-357.920
R _p ($\text{k}\Omega$ or $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$)	12.1950 $\text{K}\Omega$	22.2710 $\text{K}\Omega$	12.3030 $\text{M}\Omega$	8.34020 $\text{K}\Omega$
Rate (mm/year)	0.0040243	0.0069897	0.00000526	0.0042802

مرزدانه‌ها جریان خوردگی افزایش یابد. اما نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که دانسیته جریان پوشش کامپوزیتی Ni-P-ZrO_2 - TiO_2 پوشش داده شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 کمترین مقدار را در بین نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد. دلیل این امر اینست که علاوه بر مکانیزم ذکر شده، بحث سینیتیک انجام واکنش‌ها مطرح است. به این صورت که با ایجاد لایه‌ی پسیو روی سطح فلز (پوشش) سیستم به شرایط پایدار رسیده و رسیدن به این شرایط پایدار

دانسیته جریان خوردگی پارامتر دیگری است که رفتار خوردگی ماده را بیان می‌کند. با در نظر گرفتن این مطلب که افزایش مقدار ذرات سرامیکی در پوشش که با افزایش مقدار این ذرات در الکتروولیت به دست می‌آید، بدلیل ایجاد مکانیزم جوانه زنی و رشد، سبب ریز شدن دانه‌ها در ساختار و افزایش مقدار مرزدانه در سیستم می‌شود. از آنجایی که مرزدانه منطقه‌ای پرانرژی و مناسب جهت فعالیت‌های الکتروشیمیایی است انتظار می‌رود که با افزایش سطح



- افزایش دانسیته جریان تا مقدار 40 mA/cm^2 باعث افزایش رسوب ذرات سرامیکی TiO_2 و ZrO_2 در پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ شد. همچنین توزیع ذرات سرامیکی و یکنواختی پوشش با افزایش دانسیته جریان تا مقدار 40 mA/cm^2 بهبود پیدا کرد.
- پوشش ایجاد شده $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 سطحی یکنواخت، بدون ترک و حفره را از خود نشان داد.
- نتایج آزمون پلاریزاسیون در محلول $3/5 \text{ \% NaCl}$ نشان داد که نمونه پوشش داده شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 دارای بیشترین مقاومت خوردگی ($12,30,30 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$) و کمترین دانسیته جریان خوردگی (4530 nA/cm^2) نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده دانسیته جریان‌های 20 ، 30 ، و 50 mA/cm^2 است.

مراجع

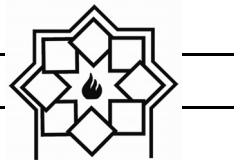
- [1] Borkar, T., Electrodeposition of nickel composite coatings, Mumbai India, 2010. p. 111.
- [2] Pai, R.S., Nickel Electroplating using Shipley Megaposit SPR 220 Positive Resist as a Mold, 2011.
- [3] Szczygiel, B. and M. Kolodziej, composite $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ coating and their corrosion resistance, *Electrochimica Acta*, 2005. 50(20): p. 4188-4195.
- [4] padhy, N., et al., corrosion performance of TiO_2 coated type 304L stainless steel in nitric acid medium. *Surface and Coating Technology*, 2010. 204 (16-17): p. 2782-2788.
- [5] Arunsunai Kumar, K., G. paruthimal Kalaignan, and V .S. Muralidharan, Direct and pulse current electrodeposition of Ni-W-TiO_2

برای پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ سریع‌تر از پوشش نیکل اتفاق می‌افتد و این پدیده در پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ با افزایش درصد وزنی ذرات سرامیکی در پوشش تسريع می‌گردد. چون حضور مرزدانه‌های زیاد سرعت تشکیل لایه پسیو را افزایش می‌دهند [۳۲].

علاوه بر این پوشش ایجاد شده در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 کمترین میزان ناپیوستگی و ترک را داشت. هر چه میزان ترک‌ها و شکاف‌های پوشش کمتر باشد میزان دسترسی الکترولیت به زیرلایه کاهش یافته و در نتیجه مقاومت خوردگی بهتری حاصل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد ذرات سرامیکی اکسید تیتانیوم و اکسید زیرکونیوم در پوشش در دانسیته جریان 40 mA/cm^2 دانسیته جریان خوردگی کاهش می‌یابد. حضور ذرات فاز سرامیکی مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی نیکل-فسفر را بهتر می‌کند. در پوشش‌های کامپوزیتی حضور ذرات سرامیکی مانند ZrO_2 و TiO_2 در ساختار پوشش از طریق تغییر سطح مؤثر تحت حملات خوردگی، تشکیل میکروسولهای گالوانیک بین ذره و زمینه، انسداد مسیرهای خوردگی توسط ذرات اکسیدی و تغییر در ریزساختار پوشش رفتار خوردگی را بهبود می‌دهند [۳۳].

۴- نتیجه‌گیری

- پوشش کامپوزیتی $\text{Ni-P-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ به روش آبکاری الکتریکی جریان مستقیم در مقادیر متفاوت دانسیته جریان بر روی زیر لایه فولادی AISI 316L ایجاد شد.



- [15] Wen, T.L., Lu, Z.Y. and Li, X.F., "Estimation of n-type conductivity of ZrO_2 ", Solid State Ionics, Vol. 28-30, pp. 1592-1595, 1988.
- [16] S. Ranganatha, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, "Process and properties of electroless Ni–Cu–P– ZrO_2 nanocomposite coatings", Materials Research Bulletin, 47, 2012, pp. 635–645
- [17] Parida, G., et al., Synthesis and characterization of Ni-TiO₂ composite coatings by electro-co-deposition. Surface and Coatings Technology, 2011. 205(21-22): p. 4871-4879.
- [18] Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B. Chen, Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet, J. Alloys Compd. 482 (2009) 339–344.
- [19] Li, Q., et al., Corrosionresistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating for sintered NdFeB magnet. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 482(1-2): p. 339-344.
- [20] Huang, S., Y. Hu, and W. Pan, Relationship between the structure and hydrophobic performance of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings by electrodeposition. Surface and Coatings Technology, 2011. 205(13-14): p. 3872-3876.
- [21] Gay, P. A., Limat, J. M., Steinmann, P. A., & Pagetti, J. (2007). Characterisation and mechanical properties of electroless NiP-ZrO₂ coatings. Surface and Coatings Technology, 202(4-7), 1167-1171.
- [22] Song, Y.W., Shan, D.Y., Han E.H., "High corrosion resistance of electrodes composite plating coatings on AZ91D magnesium alloys", ElectrochimicaActa, Vol. 53, pp. 2135-2143, 2008.
- [23] Hadi Ebrahimifar, Morteza Zandrahimi "Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of nanocomposite coatings. Ceramics International, 2013. 39(3): p. 2827-2834.
- [6] Tsuru, Y., Foulkes, M.N., F.R., Effects of chloride, bromide and iodide ions on internal stress in films deposited during high speed nickel electroplating from a nickel sulfamate bath, Journal of Applied Electrochemistry, 2000. 30: p. 231-238.
- [7] BARI, G. A. D., Modern Elecyroplating-Electroplating of nickel. 2010. p. 79-114.
- [8] Ma, L., Zhou, K. C., Li, Z. Y., and Wei, Q. P., Electrodeposition of Ni-Co- Fe_2O_3 composite coatings , J. Cent . South Univ. Technol, 2010. 17: p. 708-714.
- [9] Lin, Y.-C. and J.-G. Duh, Effect of surfactant on electrodeposited Ni-P layer as an under bump metallization. Journal of Alloys and Compounds, 2007. 439(1-2): p. 74-80.
- [10] Bai A., Chuang P.Y. and Chang Hu C., "The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media", Materials Chemistry and Physics, Vol. 82, pp. 93-100, 200311-
- [11] Elsener, B., Crobu, M., Scorcipino, M.A., Rossi. A. "Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 38, pp. 1053-1060, 2008.
- [12] Gay, P. A., Bercot, P., & Pagetti, J. (2001). Electrodeposition and characterisation of Ag-ZrO₂ electroplated coatings. Surface and Coatings Technology, 140(2), 147-154.
- [13] Hou, F., W. Wang, and H. Guo, Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni-ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings. Applied Surface Science, 2006. 252(10): p. 3812-3817.
- [14] Stankiewicz, A., Masalski, J., Szczygieł, B., "Impedance spectroscopy studies of electroless Ni-P matrix, Ni-W-P, Ni-P-ZrO₂, and Ni-W-P-ZrO₂ coatings exposed to 3.5% NaCl solution", Materials Corrosion, Vol. 64, pp. 908-913, 2013.



- [33] Y. Yao, S. Yao, L. Zhang, and H. Wang, "Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni–W/SiC nanocomposite coatings," Materials Letters, Vol. 61, Pp. 67-70, 2007.
- Mn-Co coatings on Crofer 22 APU ferritic stainless steel", Bulletin of materials science, 2017, 40, pp. 1273–1283.
- [24] Ohno, & S. Haruyama, Electrodeposition of compound semiconductor, J. Jpn Inst. Metals, 1991, 30, P.735.
- [25] K. Inoue, T. Nakata, T. Watanabe, Surface morphology and crystallographic orientation of electrodeposited iron films, Mater. Transact. Jap. Inst. Metals, 2002, 43, P.1318.
- [26] R. Winand, Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives, Electrochim. Acta, 1994, 38, P.1091.
- [27] T. Watanabe, Nano Plating - Microstructure Formation Theory of Plated Films and a Database of Plated Films, First Edition, Elsevier, 2004.
- [28] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson and X. Liu, DC electrodeposition of Mn–Co alloys on stainless steels for SOFC interconnect application, J. power sources, 2008, 177, P.376.
- [29] Kim, S. K., Yoo, H. J. (1998). Formation of bilayer Ni–SiC composite coatings by electrodeposition. Journal Of Surface and Coatings Technology, 108–109, 564–569.
- [30] Lau, M. L., Lavernia, E. J. (1999). Microstructural evolution and oxidation behavior of nanocrystalline 316-stainless steel coatings produced by high-velocity oxygen fuel spraying. Materials Scienceand Engineering, 272(1), 222-229.
- [31] Elansezhan, R., Ramamoorthy, R. (2009). The influence of SDS and CTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni–P deposits. Journal Of Materials Processing Technology, 209 (1), 233-240
- [32] A. C. Ciubotariu, L. Benea, M.L. Varsanyi, V. Dragan, "Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behavior of Al₂O₃–Ni nano composite coatings", Electrochimica Acta 53 (2008) 4557–4563

خواص، کاربرد و انواع روش‌های سنتز پودر نیترید بور

امیر صدری قویدل^{۱*}، مهری مشهدی^۲

^۱دانشگاه علم و صنعت، ^۲دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* amirsghavidel@gmail.com

چکیده:

نیترید بور همگزاگونال یک ماده سرامیکی چند منظوره است که دارای خواص استثنایی و کاربردهای گسترده در صنایع می‌باشد. ساختاری شبیه گرافیت دارد و مقاومت به اکسیداسیون بالاتری از آن دارد. از پودر نیترید بور در قالب ریخته گری به عنوان یک روانساز دما بالا استفاده می‌شود. پودر نیترید بور همگزاگونال را می‌توان با پرس گرم شکل داد و به عنوان یک قالب یا بوته برای نگهداری مذاب فلزات و عایق الکتریکی استفاده کرد. مصرف این ماده در ددههای اخیر به دلیل خواص منحصر به فرد آن و استفاده در مواد کامپوزیتی افزایش یافته است. نیترید بور باعث کاهش خربی انبساط حرارتی و خربی اصطکاک و افزایش هدایت حرارتی می‌شود. از نیترید بور همگزاگونال به دلیل بهبود شوک حرارتی و ماشین کاری به طور گسترده در کامپوزیت‌های سرامیکی استفاده می‌کنند. یکی از کاربردهای این ماده در صنایع نظامی در بحث گلوله و خان لوله تفنگ‌های سبک است که به عنوان کاهنده اصطکاک و انحراف و افزاینده سرعت و نقطه‌زنی بالاتر به صورت پوشش بر سطح گلوله و یا خان لوله تفنگ اعمال می‌شود. به دلیل مصرف بالای این ماده روش‌های مختلف ارزان قیمت در حال بررسی هستند. این مقاله مروری انواع روش‌های سنتز پودر نیترید همگزاگونال با تأکید بر روش کربوئرمال و به صورت مختصر سنتز اشکال دیگر نیترید بور مانند کره‌های توخالی، نانو لوله‌ها، نانو ذرات و نانو ساختارهای دوبعدی را پوشش می‌دهد.

اطلاعات مقاله:

درایافت: ۵ اسفند ۱۳۹۷

پذیرش: ۱۸ تیر ۱۳۹۸

کلید واژه:

نیترید بور همگزاگونال، سنتز کربوئرمال، کاربرد هسته‌ای و پوشش گلوله

آنچه که این روش برای سنتز فیلم مناسب نبود و کنترل شنیز سخت بود چندان مورد توجه قرار نگرفت. سنتز فشار پایین نیترید بور از حدود ۲۵ سال پیش آغاز شده است ولی هنوز در مقایسه با درجه‌ی تولید الماس در سطح بسیار پایینی قرار دارد [۱].
دو عنصر بور و نیتروژن همسایه‌های عنصر کربن در جدول

نیترید بور ماده‌ای کاملاً مصنوعی و ساخته‌ی دست بشر است. این ماده در اوایل قرن ۱۹ کشف شده بود ولی در آن زمان به عنوان یک ماده‌ی تجاری تولید و مصرف نمی‌شد. تا نیمه دوم قرن بیستم که در سال ۱۹۵۷ به صورت موفقیت آمیز با استفاده از سنتز فشار بالا تولید شد ولی از



الکترون با گرافیت و با لایه‌های مشابه لایه‌های کربنی گرافیت. ولی با اینکه گرافیت یک شبه فلز و رسانای الکتریسیته است، h-BN به عنوان یک عایق خوب مورد استفاده قرار می‌گیرد، علت این مطلب آن است که در BN پیوندی که میان اتم‌های N و B موجود در روی لایه‌ها و بین اوربیتال $2P$ خالی در B و $2S^2$ پر در N تشکیل می‌شود، از پیوند موجود میان اتم‌های کربن در گرافیت قوی‌تر می‌باشد که دلیل آن وجود اندکی جاذبه یونی بین B و N در لایه C-C هالت (در مقایسه با خصلت صد درصد کووالانسی پیوند در گرافیت)، و این موضوع سبب می‌شود که الکترون‌های شرکت کننده در پیوند در گرافیت آزادی و حرکت بیشتری نسبت به الکترون‌های مشابه در نیتریدبور داشته باشند و موجب رسانایی الکتریکی گرافیت شوند.^[۴]

ساخтар h-BN دارای سلول واحد آن شامل^۴ اتم می‌باشد که شامل ۲ اتم بور و ۲ اتم نیتروژن است. ترتیب انباشتگی لایه‌ها در آن (AA'...AA') بوده که از این لحاظ با ترتیب انباشتگی لایه‌های گرافیت (ABAB...) متفاوت است بدین ترتیب که در لایه A' h-BN هم اتم‌های B مستقیماً روی اتم‌های N لایه پایین A و هم اتم‌های N لایه بالا مستقیماً روی اتم‌های B لایه پایین قرار می‌گیرند این در حالی است که در گرافیت تنها نصف اتم‌های کربن لایه بالا مستقیماً روی اتم‌های کربن لایه پایین قرار می‌گیرند.

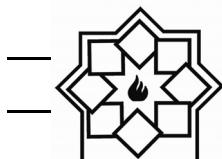
ساخтарهای دیگر نیتریدبور، که نسبت به ساخтарهای معرفی شده متراکم تراند، بطور مستقیم و بدون کاتالیزور از فاز هگزاگونال تحت فشارهای ساکن و متحرک تهیه می‌شوند که این ساخтарها عبارتند از Wortzite BN و CubicBN که در شکل (۱) تصاویر این ساخтарها نشان داده شده است.^[۵]

تناوبی می‌باشند، و به همین دلیل در ترکیبات خود تشابهات زیادی با ترکیبات کربن نشان می‌دهند، به عنوان مثال پیوند B-N در لایه آخر الکترونی خود دارای تعداد الکترون مساوی با C-C می‌باشند و نیز شعاع اتمی این دو اتم بسیار نزدیک به شعاع اتمی کربن است.^[۲] عوامل مشابه دیگری از این قبیل سبب شباهت‌های ساختاری نیتریدبور و ترکیبات کربن می‌شود همان طوری که کربن در دو شکل گرافیت و Cubic و Hexagonal یافت می‌شود. البته بررسی بسیار دقیق ساختارهای نیتریدبور و مطالعه خواص مختلف آن‌ها نشان می‌دهد که این ماده دارای ساختار کریستالی متفاوت می‌باشد که عبارتند از: (۱) هگزاگونال (۲) اورتورومبیک (۳) مکعبی. نیتریدبور ماده‌ای با خواص جالب توجه و کاربردی زیاد است و به همین دلیل امروزه استفاده از آن تا حد بسیار زیادی گسترش یافته است.^[۳]

این مقاله مروری تحقیقات اخیر در مورد خواص، کاربرد و به خصوص روش‌های سنتز نیتریدبور را برای فهم و درک بهتر افراد و همچنین تجمیع موضوع بگونه‌ای خلاصه سازماندهی می‌کند. هدف این پژوهش فراهم کردن یک دیدگاه کامل از کارهای انجام شده در این موضوع به شیوه خلاصه شده است.

۲- ساختارهای کریستالی و عیوب کریستالی نیترید بور

یکی از ساختارهای بسیار متداول که نیتریدبور در دمای اتاق و فشار نرمال در این ساختار متبلور می‌شود ساختار کریستالی هگزاگونال است این ساختار یک ترکیب لایه‌ای است هم



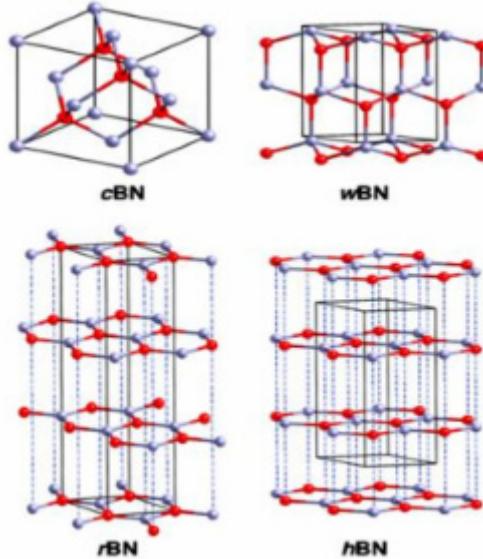
بسیار خوبی می‌دهد و این ویژگی، یکی از مشخصه‌های خیلی مهم و کاربردی h-BN می‌باشد. h-BN نسبت به عمل سیترینینگ مقاوم است و معمولاً به روش HP (پرس گرم) و یا HIP (پرس همه جانبه گرم) فرم می‌پذیرد. ذکر این نکته لازم است که برخی از خواص h-BN برتری محسوس نسبت به خواص گرافیت دارند از جمله اینکه پایداریش در برابر اکسیداسیون تا دمای 850°C می‌باشد، در حالی که گرافیت فقط تا 400°C پایدار است، و به همین دلیل است از h-BN به عنوان پوشش گرافیت استفاده می‌شود همچنین h-BN در خلاً تا 1400°C و در اتمسفرهای کاکتوسی یا بی‌اثر تا 1800°C نیز پایدار است.

دیگر خاصیت برتر h-BN، خاصیت عایق الکتریسیته بودن آن است. گرافیت علاوه بر سیاه رنگ بودن، کدر ساز نیز می‌باشد ولی h-BN هم سفید رنگ است و هم انعطاف رنگ‌پذیری بالایی دارد یعنی به راحتی رنگ‌های مختلف را به خود می‌گیرد این ویژگی نیز در مثلاً تهیه پودرهای آرایشی کاربردهای مختلفی دارد.

c-BN با چگالی حدود $3/45\text{ g/cm}^3$ ، ساختاری شبیه ساختار الماس دارد و بسیاری از خواص آن همانند خواص الماس است. c-BN بعد از الماس به عنوان دومین ماده سخت شناخته می‌شود. و چون در مقابل ساییدگی و لغزش نیز مقاوم است، عمده‌ترین مورد مصرفش در ابزار برشی و سایندها است [۷].

۴- کاربرد نیترید بور

نیترید بور به علت خواص منحصر به فرد خود، امروزه دارای کاربردهای متعددی می‌باشد. این ماده با اینکه در بسیاری از



شکل ۱- انواع ساختارهای کریستالی نیترید بور [۵]

وجود عیوب در ساختمان‌های کریستالی از دیر باز یکی از مشکلات موجود بر سر راه تولید و استفاده مواد بلوری و کریستالی به شمار می‌رفت ولی اخیراً با ساخت تک کریستال‌های منظم و نیز به کارگیری روش‌های سنتز با کیفیت بالا مشکل عیوب تقریباً رفع شده است [۶].

انواع عیوب در ساختمان کریستالی را می‌توان بدین صورت بیان کرد: ۱- عیوب نقطه‌ای تهی جایی ۲- عیوب نابجایی ۳- عیوب بین نشینی.

۳- خواص نیترید بور

نیترید بور ماده‌ای کاملاً مصنوعی و سفید رنگ است. h-BN با چگالی حدود $3/25\text{ g/cm}^3$ دارای ساختاری شبیه به ساختار گرافیت است و به همین ترتیب خواص بسیار مشابهی هم با گرافیت از خود نشان می‌دهد، به صورتی که گاهی به آن، گرافیت سفید نیز می‌گویند. ساختار پهن و لایه h-BN همانند گرافیت، به این ماده خواص روانسازی



۱۲- دستگاه‌های مکانیکی High-speed ابزارهای برشی و سایندها: ابزارهای برشی و قطعات سایشی، مخصوصاً برای استفاده در مورد فلزات آهنی کم کربن از جنس c-BN ساخته می‌شوند. در این کاربرد، قطعات رفتاری مشابه رفتار قطعات الماس پلی‌کریستالی دارند ولی با این تفاوت که به راحتی و بدون خطر واکنش می‌توانند روی آهن و آلیاژهای کم کربن دیگر مورد استفاده قرار گیرند. سایندها موادی هستند که در برش، صاف کردن، پولیش کردن و پاک کردن سطوح یا به طور مستقیم در تغییر دیمانسیون مواد دیگر مورد استفاده می‌باشند.

۱۳- اکتشافات زمین شناسی، دریلینگ چاههای نفتی و برش مواد خیلی ترد مانند سرامیک‌های شیشه‌ای به خاطر خاصیت سوپر هارد بودن [۱۳-۱۴].

۵- انواع روش‌های سنتز پودر نیترید بور

۱-۵- مسیر اوره

نیترید بور به دلیل ساختار کوالانسی آن و نیاز به دمای بالا برای تولید بلطبع مصرف انرژی بالا، سنتز سخت و گران قیمتی دارد. بنابراین یک روش مطلوب برای تولید نیترید بور به صورت ارزان قیمت، آلودگی کم و کیفیت بالا نیاز است. در سال‌های اخیر روش جدید برای سنتز این ماده با استفاده از اوره به عنوان منبع نیتروژن توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این یک روش پخت شیمیایی به نام ((مسیر اوره)) است که کم هزینه و راحت است. تاکنون سرامیک‌های نیتریدی زیادی توسط روش مسیر اوره سنتز

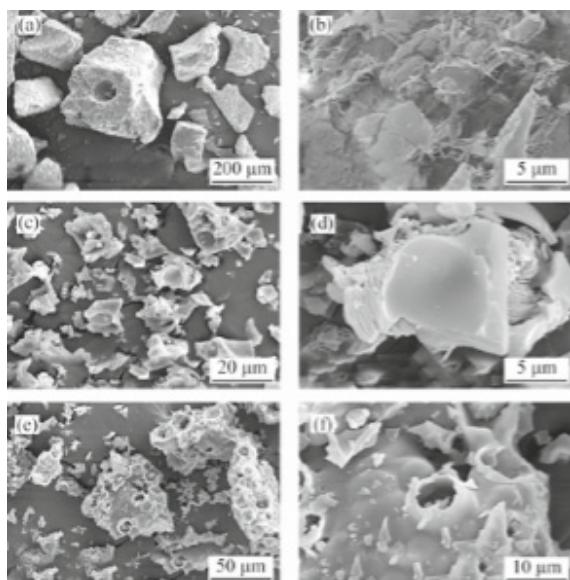
موارد مصرف به عنوان ماده جانشین و آلترناتیو کاربرد دارد، ولی در بعضی قسمت‌ها استفاده از آن ضروری و حیاتی می‌باشد. مثلاً در بعضی قطعات الکترونیکی که خاصیت عایق بودن نسبت به الکتریسیته و رسانایی گرمایی مد نظر است، بهترین ماده قابل استفاده، نیترید بور، می‌باشد. همچنین اجزای مقاوم به سایش در دستگاه‌های مکانیکی و دینامیک حتماً باید از جنس نیترید بور باشند و مثال‌های متعدد دیگر از این قبیل [۸-۱۰].

تعدادی از کاربردهای عمدۀ نیترید بور به شرح زیر است:

- ۱- سینک‌های گرمایی، قطعات الکترونیکی، فرم‌های سیم پیچ
- ۲- زیر پایه برای نصب قطعات الکترونیکی پرقدرت و پر چگالی در وسایل الکترونیکی [۱۱]
- ۳- عایق‌های قوس پلاسما
- ۴- بوته‌های ذوب و ریخته‌گری، جلد‌های محافظتی ترموکوپل‌ها و ظروف واکنش
- ۵- ویفرهای تغليظ برم در پردازش نیمه‌هادی‌های سیلیکونی
- ۶- بسته‌بندی ریز مدارها [۱۲]
- ۷- پایه‌های فیکسچر برای کوره‌های دما بالا
- ۸- کاربردهای هسته‌ای به خاطر داشتن مقطع عرضی برای گرفتن نوترون
- ۹- لامپ‌های مایکروویو (چون نسبت به امواج مایکروویو شفاف است)
- ۱۰- روانسازی مواد مذاب، با پایین آوردن ویسکوزیتۀ آنها
- ۱۱- عملیات اکستروژن آلومینیوم و شکل‌دهی سوپر پلاستیک‌ها و آلیاژها



با بررسی تصاویر SEM در شکل (۲) نسبت مولی ۳:۲ اوره به اسید بوریک کریستالیزاسیون بهتر و افزایش میزان تولید BN را نشان می‌دهد. همچنین دمای 850°C محصول با خلوص بالا، ساختار فشرده و شکل خوب را حاصل می‌کند.



شکل ۲- تصویر SEM محصولات با نسبت مولی مختلف اوره به اسید بوریک

[۱۸] [۱۶] (e) (f) - ۳:۲ (c)(d) - ۱:۲(a)(b)

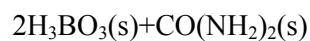
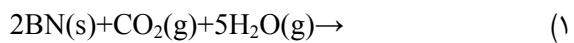
۲-۵- سنتز h-BN توسط خشک کردن پاششی و کلسینه - نیتریده کردن

در این روش اثر دمای نیتروژن دهی بر فاز، شکل و توزیع h-BN بر روی پودر h-BN مورد بررسی قرار گرفته است. سفید رنگ و دارای ساختار کریستالی شبیه گرافیت است که این شباهت باعث می‌شود تا محصولات دارای خصوصیات مکانیکی ضعیف باشند اما از لحاظ شیمیایی و پایداری حرارتی بسیار عالی عمل کنند[۱۶].

در این روش سنتز توسط واکنش $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ و $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ در 900°C HBO₃.Na₂B₄O₇

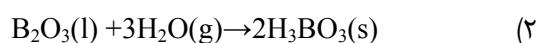
شده‌اند. مانند: TiN - Fe₃Mo₃N - SiC/BN .[۱۸] مواد اولیه مورد استفاده بوریک اسید (H_3BO_3) و اوره ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) می‌باشد که با نسبت‌های مختلف در بالمیل به همراه اتانول کامل مخلوط می‌شوند. سپس مخلوط‌های خشک شده در قایق‌های آلمینیایی قرار گرفته و به مدت ۲ ساعت در کوره تیوبی و در دماهای مختلف در اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرند و سپس تا دمای محیط سرد می‌شود. سه مکانیزم ممکن برای سنتز BN با استفاده از اسید بوریک و اوره وجود دارد:

اولی: واکنش شیمیایی بین بوریک اسید و اوره

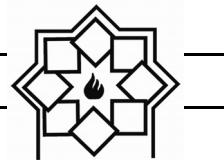


دومی: پلی اوره بورن تشکیل شده به وسیله واکنش بوریک اسید و اوره

سومی: اسید بوریک در ابتدا به B_2O_3 تبدیل می‌شود و سپس با اوره در اتمسفر امونیاک واکنش می‌دهد.



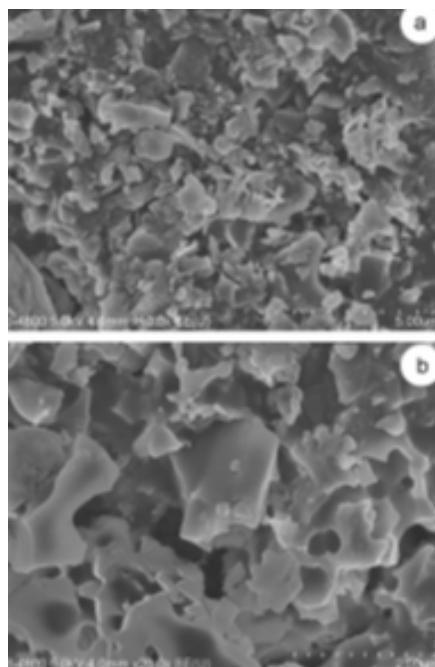
همه واکنش‌ها به طور همزمان در تولید نیتریدبور نقش دارند و واکنش اخرب اصلی است که نشان می‌دهد در مسیر اوره مهمترین مسئله واکنش گاز - مایع بین مایع B_2O_3 حاصل از تجزیه اسید بوریک و گاز NH_3 حاصل از اوره است. در نتیجه فرایند سنتز بستگی به دما، نسبت مولی مواد اولیه، اتمسفر واکنش، زمان و همچنین سرعت انتشار گاز امونیاک دارد. با بررسی الگوپرداز اشعه ایکس با افزایش دما پیک h-BN تیزتر می‌شود و پهنای وسیع حاکی از آمورف بودن محصول حاصل است.



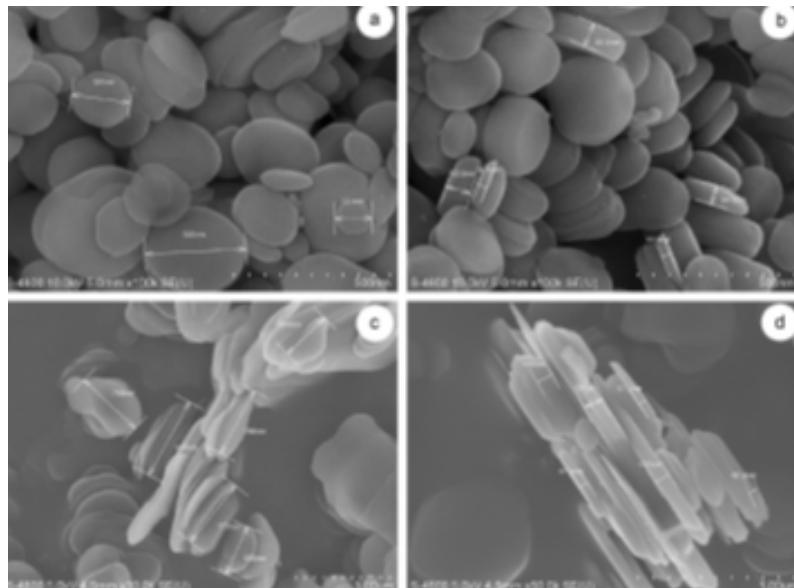
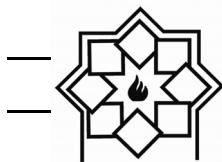
می‌گیرند. مقداری دیگر از پودر های کلسینه شده با سرعت ۳۵۰ rpm برای ۲۴ ساعت بال میل می‌شوند. بعد از بال میل آنها در ۱۱۰°C خشک شده و سپس در ۱۴۰۰°C برای ۳ ساعت در کوره‌ای با اتمسفر N₂ نیتریده می‌شوند.

استفاده از این روش، روش موفقیت آمیزی برای تولید پودر h-BN با کربستالی شدن بالا در مقیاس صنعتی است. h-BN تولید شده در این مطالعه خواص نوری و ساختار انتقالی را به صورت جزیی تامین می‌کند که این مسئله بر اساس تحقیقات طیف UV و PL به دست آمده است. شکل (۳) تصویر FESEM برای پودرهای اسپری خشک شده است که نشان می‌دهد کره‌ها به صورت توبدایی با هم ترکیب نشده‌اند. این حالت معمولاً در روش تولید پودر به صورت اسپری خشک به وجود می‌آید. در این حالت ساختار پودرها به صورت تو خالی در نمی‌آید.

ساعت انجام شده است. h-BN توسط حرارت دادن مواد میانی در ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۵۰°C ۳ ساعت به دست می‌آید. مقدار مناسبی HBO₃ و Na₂B₄O₇ در آب یونیزه حل می‌شوند تا محلول با درصد وزنی ۵۰ درصد به دست آید سپس این مواد به سمت نازل منتقل می‌شوند و با سرعت ۵۰۰ میلی لیتر بر ساعت در هوای ۲۵۰°C اسپری خشک می‌شوند. مقدار مناسبی از پودر خشک شده را برداشته و با CO(NH₂)₂ با نسبت نیتروژن به بر ۱:۲ در بوته‌ی آلومینایی قرار گرفته سپس در ۹۰۰°C برای ۲۰ ساعت درون کوره قرار می‌گیرد تا کلسینه شود. برای بررسی تاثیر دمای نیتروژن دهی بر فاز، اندازه دانه و شکل محصولات مقداری از پودرهای کلسینه شده را در بوته‌ی گرافیتی قرار داده و در دمای ۱۲۰۰، ۱۳۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۵۵۰°C برای ۳ ساعت در کوره‌ای با اتمسفر N₂ قرار



شکل ۳- تصویر FESEM برای پودر های اسپری خشک شده [۱۶]



شکل ۴- ذرات [۱۶] a,b h-BN (c,d) کلسینه شده نیتریده شده

کریستالی را بهبود می‌دهد و آن را از $t\text{-BN}$ به $h\text{-BN}$ تغییر می‌دهد.

۳-۵- سنتز $h\text{-BN}$ با استفاده از NaN_3 و BBr_3

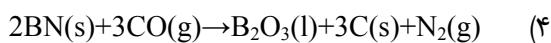
روش جدیدی از سنتز نیتریدبور به دست آمده که در آن فاز $h\text{-BN}$ از ترکیب دو ماده NaN_3 و BBr_3 در دمای 350°C حاصل می‌شود. پودرهای نانوکریستال نیتریدبور از طریق این واکنش در اتوکلاو بنزن‌دار و بدون استفاده از حلحل به دست می‌آیند [۲۰].

پودرهای NaN_3 و بنزن و BBr_3 در تیوب کوارتز قرار داده می‌شود که این تیوب در اتوکلاو ضد زنگ فولادی در جو آرگون تعییه شده است. بعد از انجام واکنش محصولات داخل تیوب چندین بار توسط آب مقطر و اتانول شسته می‌شوند تا ناخالصی‌ها از بین برود و محصولات نهایی در دمای 60°C به مدت ۱۲ ساعت خشک می‌شوند و نتیجه عمل پودرهای به رنگ زرد تیره می‌باشد. در هنگام واکنش،

شکل (۴) بیانگر ذرات‌های $h\text{-BN}$ به دست آمده است که شکل آنها به صورت صفحه‌ای است و صفحات اتمی (002) ساختار هگزاگونال نیتریدبور موازی با سطح صاف این صفحات است. با توجه به شکل FESEM پودرهای BN نیترید شده در 1550°C و 900°C کلسینه شوند (شکل ۴ a و b) اندازه ذرات پودرهای کاملاً کریستالی شده حدود ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر در قطر و ضخامت ۳۰ تا ۹۰ نانومتر تخمین زده می‌شود. شکل c و d بیانگر پودرهای $h\text{-BN}$ تولیدی در حالتی است که در 1400°C نیتریده شدن و پودرهای اولیه در 900°C بال میل و کلسینه شده‌اند که شکل آنها به صورت نامنظم و صفحه‌ای شکل است. قطر این پودرها 0.5 تا 1.5 میکرومتر و ضخامت $50-150\text{ nm}$ است. میانگین اندازه‌ی پودرهای BN نیترید شده در 1550°C ، که پودر اولیه کلسینه شده در 900°C ، بسیار کوچک تر از حالتی است که پودرهای بال میل شده در 900°C را در 1400°C نیتریده شده که بیانگر آن است که بال میل ساختار



قرار می‌دهند. واکنش کلی تشکیل نیتریدبور به صورت زیر است که با کاهش وزن همراه است.



بخشی از B_2O_3 تبخير می‌شود، بخشی از کربن نیز به همراه گاز از سیستم خارج می‌شود. به این دلیل حدود ۱۰۰٪ میزان B_2O_3 را اضافی می‌زنند.

بعد از عملیات حرارتی رنگ و ابعاد قرص‌ها تغییر می‌کند که نشان دهنده تشکیل BN می‌باشد. با توجه به آزمایشات نمونه تحت عملیات حرارتی در 1500°C و ۲ ساعت نگهداری حدود ۷۴ درصد کاهش وزن دارد ولی محصول حاصل ۱۰۰٪ نیتریدبور می‌باشد. در نمونه‌های متفاوت و دماهای زیر 1500°C و یا زمان‌های نگهداری کمتر با توجه به آنالیز XRD پیک‌های مختلف C واکنش نکرده، B_2O_3 و B_4C مشاهده می‌شود که وزن هریک از آن‌ها اندازه‌گیری شده و در شکل (۵) نشان داده شده است.

برای خالص سازی محصولات از روش شست و شو – اکسیداسیون – شست و شو استفاده می‌کنند. به این ترتیب که در مرحله اول پودر بعد از عملیات حرارتی را شست و شو می‌دهند تا B_2O_3 واکنش نکرده از سیستم خارج شود. در مرحله دوم نمونه در دمای 80°C قرار می‌دهند که C واکنش نکرده بسوزد و از سیستم خارج شود. C به B_2O_3 و B_4C اکسید می‌شود و نیتریدبور تغییری نمی‌کند. در مرحله سوم شست و شو انجام می‌شود و B_2O_3 ایجاد شده دوباره از سیستم خارج می‌شود و فقط نیتریدبور خالص در سیستم باقی می‌ماند [۲۲].

به طور کلی می‌توان برای تشکیل نیتریدبور از مخلوط $\text{B}_2\text{O}_3\text{-C}$ تحت گاز نیتروژن ۲ مکانیزم زیر را پیشنهاد کرد.

مقدار بسیاری از N_2 حاصل می‌شود که با استفاده از فشار بالای اتوکلاو خطر انفجار تا حد زیادی کاسته می‌شود. نهایتاً سوپاپ اطمینان را به دقت باز می‌کنند تا گاز N_2 از اتوکلاو به آرامی خارج شود.

بررسی تصاویر TEM نشان گر تأثیر حلال بنزن در مورفولوژی نانوکریستال‌های نیتریدبور است. پودرهای نیتریدبور که در واکنش بدون حلال بنزن حاصل شده‌اند، ذرات یکنواختی داشته و سایز دانه‌ای آنها بین ۵ تا ۲۰ نانومتر است ولی در واکنش بعدی، با استفاده از حلال بنزن، نمونه را در چهار مرحله بررسی می‌کنند:

۱- در ۱۲ ساعت اولیه، مخلوط سوزن‌ها و فلس‌های BN وجود دارد.

۲- در ۲۴ ساعت، سوزن‌ها و فلس‌ها و کره‌ها مشاهده می‌شوند.

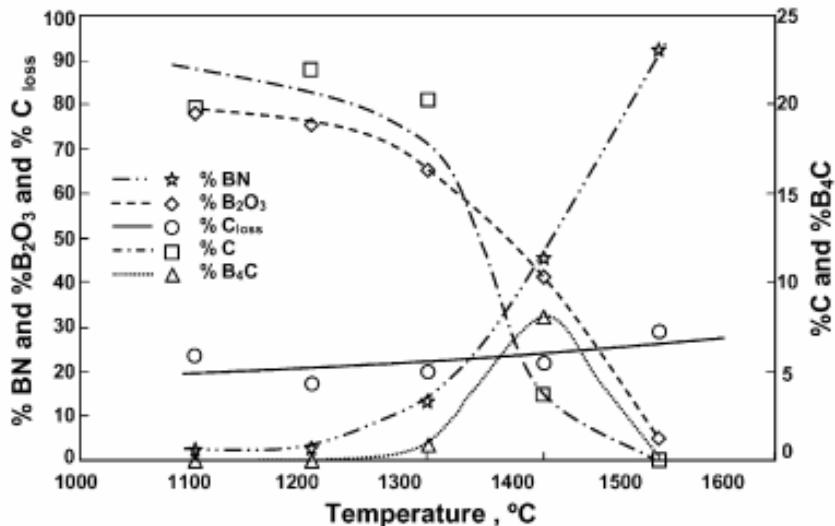
۳- در ۳۶ ساعت، سوزن‌ها و فلس‌ها از بین رفته و نانو کره‌های با قطر ۶۰ نانومتر ایجاد می‌شوند.

۴- در ۷۲ ساعت، اندازه این گلوله‌های BN به ۲۰ تا ۵۰ نانومتر می‌رسد.

۵- مناسب‌ترین حالت در این واکنش برای تشکیل BN در دمای 350°C است (BN در دماهای زیر 330°C تشكیل نمی‌شود).

۴-۵- روش کربوترمال

آیدوق و همکارانش [۲۱] برای تهیه نیترید بور از روش احیای کربوترمال با استفاده از B_2O_3 و کربن در حضور گاز نیتروژن استفاده کردند. مخلوط B_2O_3 و کربن را به صورت قرص در می‌آوردند. و در دماهای مختلف از 1100°C تا 1500°C و زمان‌های نگهداری مختلف تحت عملیات حرارتی



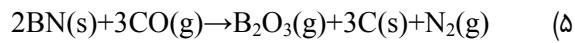
شکل ۵- مقدار مواد مختلف در محصول بر اساس دمای مختلف نگه داری در مدت زمان ۲ ساعت [۲۱]

نمونه هایی حاوی اکسید بور و کربن و مقدار متغیر از B_4C درصد وزنی سدیم کربنات تهیه می شوند. این نمونه ها تحت گاز نیتروژن داخل کوره تیوبی گذاشته می شوند و در دمای 1500°C و زمان ۳۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می گیرند. نمونه های دیگری نیز با ۴۰ درصد وزنی افزودنی سدیم کربنات به مدت ۳۰-۶۰-۹۰-۱۲۰-۱۵۰-۱۸۰ دقیقه در دمای 1500°C عملیات حرارتی می شوند. با توجه به دیاگرام فازی اکسید بور و اکسید سدیم، بورات سدیم تشکیل می شود که در اسید شویی با HCl از سیستم خارج می گردد. برای خالص سازی محصول روش ۳ مرحله ای شست و شو - اکسیداسیون در 80°C - 150°C - 180°C شست و شو انجام می شود.

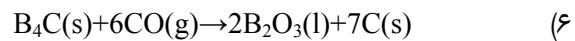
در شکل (۶) میزان نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده بر حسب مقدار سدیم کربونات افزوده شده برای نمونه های عملیات حرارتی شده در دمای 1500°C و زمان ۳۰ دقیقه نشان داده شده است.

با توجه به شکل با افزودن سدیم کربنات فاز مطلوب نیترید

۱- تبخیر اکسید بور مایع و واکنش آن با کربن و نیتروژن طبق واکنش زیر:



۲- تشکیل کاربید بور با واکنش کربن و اکسید بور در مناطقی که فشار نیتروژن برای تشکیل نیترید بور کم است.



و در ادامه واکنش اکسید بور با کاربید بور و نیتروژن برای تشکیل نیترید بور [۲۳].



۴-۵-۱- استفاده از افزودنی

در تحقیقی توسط آکیلندز و همکارانش [۲۴] تاثیر Na_2CO_3 بر تشکیل نیترید بور هگزاگونال به روش کربوتermal با مواد اولیه اکسید بور و کربن و گاز نیتروژن مطالعه گردید و مشخص گردید که این افزودنی مقدار نیترید بور تولید شده و اندازه ذره را بیشتر می کند.

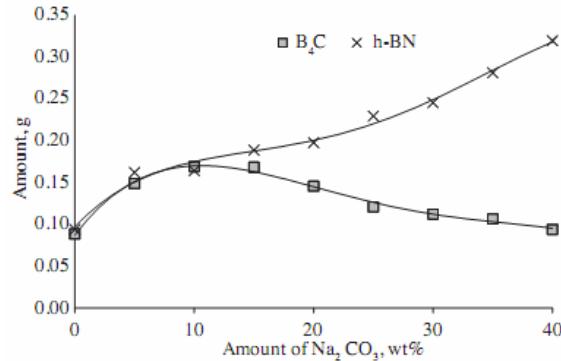


بور زیاد شده و مقدار کاربید بور نامطلوب کاهش می‌یابد. و این افزودنی مقدار بهینه‌ای را نشان نمی‌دهد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که کربنات سدیم سرعت تولید کربوترومیک نیترید بور هگزاگونال را افزایش می‌دهد ولی از دست دادن اکسید بور و اکسید سدیم زیاد است که باعث می‌شود استفاده از آن در 1500°C غیرعملی باشد. در بررسی اندازه ذرات نیترید بور تولید شده این نتیجه حاصل شد که هرچه میزان افزودنی و یا دما زیاد می‌شود اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابند.

۴-۵-۲- استفاده از افزودنی CaO یا CaCO_3

در تحقیقی توسط اوزکتر و همکارانش [۲۶] تاثیر افزودنی‌های CaCO_3 یا CaO بر تشکیل کربوترومیک نیترید بور از مخلوط اکسید بور و کربن در اتمسفر نیتروژن و دمای 1500°C بررسی شد. پیشنهاد شد که مکانیزم تشکیل نیترید بور مربوط به مکانیزم یونی می‌باشد که شامل انحلال نیتروژن و تشکیل نیترید بور از مذاب بورات کلسیم می‌باشد. مخلوط اکسید بور و کربن با مقدار متغیر افزودنی کلسیم کربنات یا کلسیم اکسید مخلوط می‌شوند. این بجای آماده شده تحت عملیات حرارتی در دمای 1500°C و اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرند. اکسید بور مور استفاده از کلسینیاسیون بوریک اسید در 1000°C و زمان ۱ ساعت به دست می‌آید و کلسیم اکسید استفاده شده از کلسینیاسیون کلسیم کربنات در دمای 1000°C و به مدت ۱۵ ساعت به دست می‌آید. برای خالص سازی محصول روش ۳ مرحله‌ای شست و شو – اکسیداسیون در 800°C – شست و شو انجام می‌شود.

با توجه به آزمایشات مختلفی که انجام شد مقدار بهینه این افزودنی‌ها ۱۰ درصد وزنی محاسبه می‌شود. هر دو این افزودنی‌ها تاثیر مثبتی بر میزان نیترید بور تشکیل شده نشان می‌دهند اما کلسیم کربنات عملکرد بهتری را نشان می‌دهد که احتمالاً به دلیل تخلخل بالای آن می‌باشد.

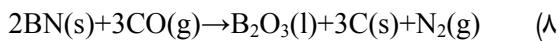


شکل ۶- میزان نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده بر حسب مقدار سدیم کربونات افزوده شده برای نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای 1500°C و زمان ۳۰ دقیقه [۲۶]

در تحقیق دیگری نیز که توسط چامورلو و همکارانش [۲۵] انجام شد تشکیل نیترید بور هگزاگونال از مواد اولیه اوره و اسید بوریک و تاثیر افزودنی سدیم کربنات در اتمسفر نیتروژن، آمونیاک و آرگون در دماهای 700°C – 1200°C مورد مطالعه قرار گرفت. با افزودن سدیم کربنات اندازه ذرات و ضخامت کریستال نیترید بور تشکیل شده از ۶۰ و ۵ نانومتر در 700°C به ۲۳۰ و ۱۹ نانومتر در در اتمسفر آمونیاک افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار نیترید بور به دست آمده



بر اساس نتایج آزمایشات تشکیل نیترید بور فقط با واکنش کلی زیر تشکیل می‌شود.



ولی در اثر افزودن اکسید کلسیم یا کربنات کلسیم علاوه بر واکنش بالا مکانیزم یونی نیز مقدار تشکیل نیترید بور را زیاد می‌کند [۲۷].

۳-۴-۵ استفاده از افزودنی MgO

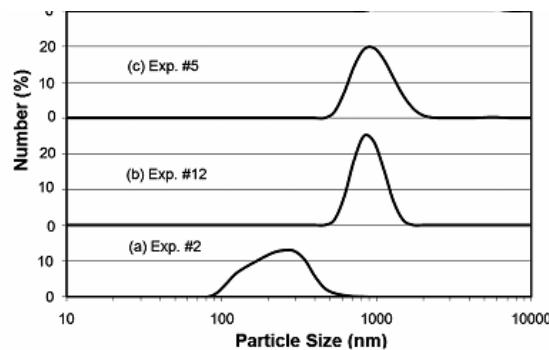
تاثیر اکسید منیزیوم بر تشکیل کربوترمال نیترید بور توسط چامورلو و همکارانش [۲۹] مورد بررسی قرار گرفت. هدف از افزودن اکسید منیزیوم حذف تشکیل کاربید بور و افزایش میزان نیترید بور است.

مخلطی از اکسید بور و کربن تهیه شده و با ۱۰ درصد وزنی اکسید منیزیوم مخلوط می‌شوند. این مخلوط در دمای 1500°C و زمان نگهداری 30 تا 120 دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند.

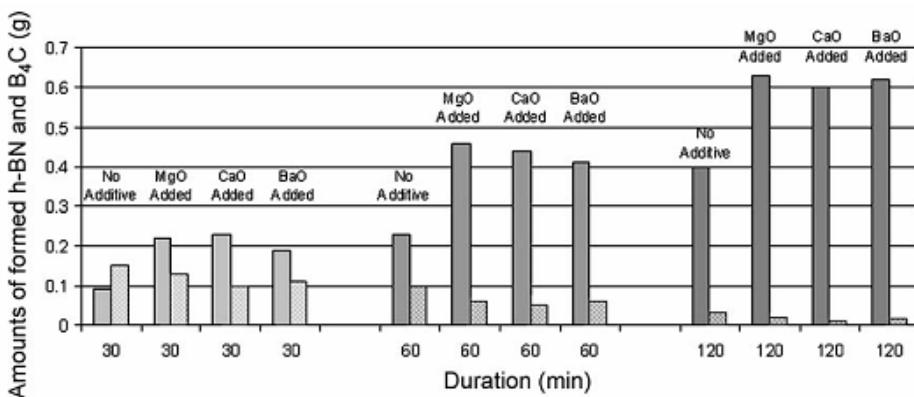
در شکل (۸) میزان نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده برای نمونه‌های مختلف با مدت زمان نگهداری متفاوت مشاهده می‌شود که مشخص است برای همه نمونه‌ها میزان نیترید بور تشکیل شده با افزودنی بیشتر از بدون افزودنی است.

مکانیزمی که برای تاثیر افزودنی پیشنهاد شده است این است که از اکسید بور و اکسید کلسیم ناشی از کلسیناسیون کلسیک کربنات مذاب کلسیم بورات تشکیل می‌شود و گاز نیتروژن درون این مذاب حل شده و از طریق واکنش با بورات موجود در مذاب نیترید بور حاصل می‌شود که به مکانیزم یونی معروف است.

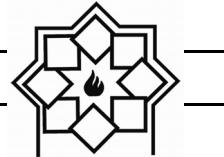
به طور کلی هر دو افزودنی باعث افزایش تشکیل نیترید بور و اندازه ذرات نیترید بور می‌شوند همان طور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود.



شکل ۷- توزیع اندازه ذرات نیترید بور (a) مخلوط اکسید بور و کربن (b) مخلوط اکسید بور و کربن و کلسیم اکسید (c) مخلوط اکسید بور و کربن و کلسیم کربنات عملیات حرارتی شده در دمای 1500°C و اتمسفر نیتروژن [۲۶]



شکل ۸- مقدار نیترید بور و کاربید بور تشکیل شده برای افزودنی‌های مختلف در زمان‌های متفاوت [۲۹]



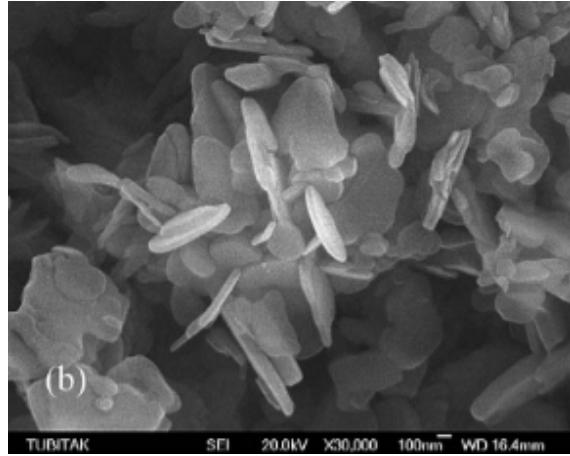
۴-۴-۵- استفاده از افزودنی BaO

تاثیر اکسید باریم بر تشكیل کربوترمال نیترید بور توسط چامورلو و همکارانش [۲۹] مورد بررسی قرار گرفت. هدف افزایش میزان نیترید بور تشكیل شده و افزایش اندازه دانه و بلورینگی بهتر نیترید بور به دلیل به دست آوردن خاصیت روانسازی بهتر و پایداری حرارتی بالاتر است.

مخلوطی از اکسید بور و کربن تهیه شده و با ۱۰ درصد وزنی کربنات باریم مخلوط می‌شوند. این مخلوط در دمای ۱۵۰۰°C و زمان نگهداری ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند. برای تخلیص نیترید بور سنتز شده از روش سه مرحله‌ای شستشو_اکسیداسیون_شستشو استفاده می‌شود. در مرحله اول و در اسید کلریک، بورات باریم از سیستم خارج می‌شود. در مرحله بعدی اکسیداسیون در دمای ۸۰۰°C و به مدت ۱۵ ساعت انجام می‌گیرد که کربن باقی مانده می‌سوزد و کاربیدبور به اکسید بور تبدیل می‌شود و در مرحله آخر شستشو اکسید بور از سیستم بیرون می‌رود.

در شکل (۸) میزان نیترید بور و کاربید بور تشكیل شده برای نمونه‌های مختلف با مدت زمان نگهداری متفاوت مشاهده می‌شود. هر چه زمان نگهداری بیشتر می‌شود و یا از افزودنی استفاده می‌گردد میزان نیترید بور تشكیل شده زیاد می‌شود. در آنالیز XRD مشخص گردید که پیک H_3BO_3 در نمونه‌های حاوی افروزنی به دلیل مصرف بالای اکسید بور کم است.

با توجه به تصویر SEM نیترید بورهای تشكیل شده درشت‌تر از نیترید بورهای بدون افروزنی هستند.

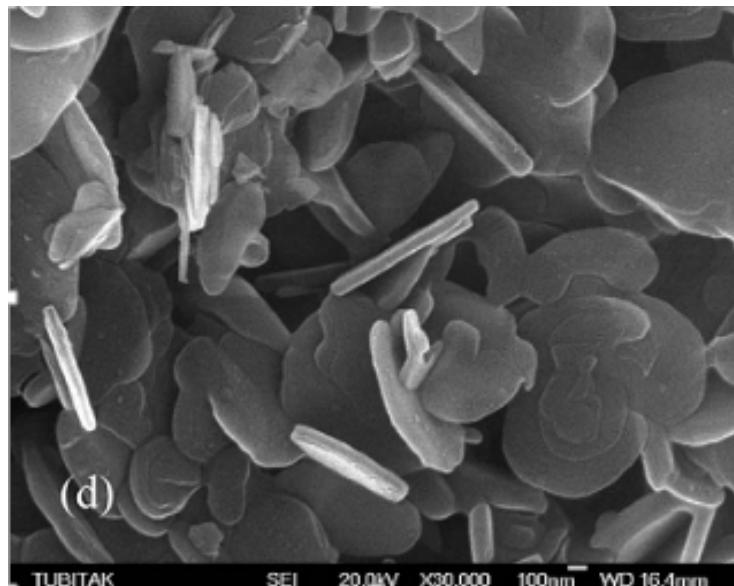


شکل ۹- تصویر SEM نیترید بور با استفاده از افزودنی اکسید منیزیوم [۲۹]

می‌توان نتیجه گرفت افزودن اکسید قلیایی خاکی سرعت واکنش را زیاد کرده و از دست رفتن کربن را کاهش می‌دهد. با آنالیز XRD مشخص گردید که فاز MgB_2O_5 به عنوان یک فاز بوراتی به دلیل واکنش MgO و B_2O_3 و Kr کریستاله شده است که بعد از شست و شو در HCl کامل از بین می‌رود. تصویر SEM نیترید بور با افزودنی اکسید منیزیوم در شکل (۹) مشاهده می‌شود.

۲ راه ممکن است که باعث شود افزودنی باعث بهبود تشكیل نیترید بور هگزاگونال می‌شود:

- ۱- راحتی دسترسی نیتروژن به مخلوط واکنش. قرص‌های تولید شده با افزودنی متخلخل تراز نمونه‌های بدون افروزنی هستند، بنابراین نفوذ نیتروژن راحت انجام می‌شود.
- ۲- تشكیل نیترید بور در یک مذاب اکسیدی که نیتروژن در آن حل می‌شود اتفاق می‌افتد که به مکانیزم یونی معروف است.



شکل ۱۰ - تصویر SEM نیترید بور با استفاده از افزودنی باریوم اکسید [۲۹]

است. که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود.

به طور کلی افزایش کربونات پتاسیوم باعث افزایش بلورینگی نیترید بور می‌شود که از افزایش شدت پیک XRD قابل استناد است. در شکل (۱۲) توزیع اندازه ذرات نیترید بور آمده است که نشان می‌دهد با افزایش کربونات پتاسیوم اندازه ذرات افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات نیز وسیع‌تر می‌شود.

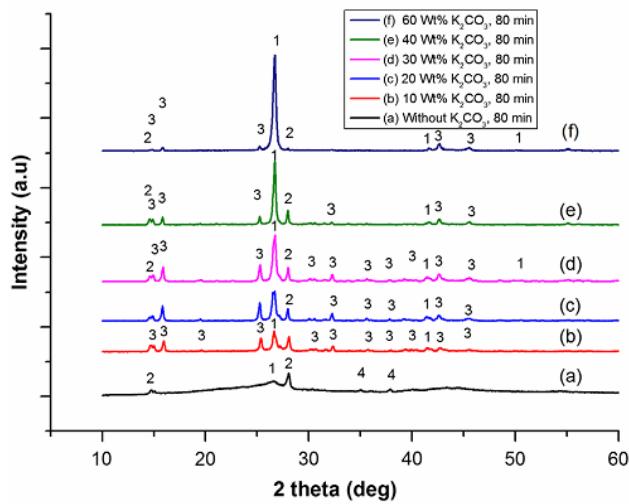
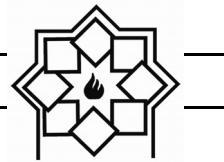
انتظار می‌رود کربونات پتاسیوم به اکسید پتاسیوم تجزیه شده و با اکسید بور مذاب بورات پتاسیوم تشکیل دهنده. در هنگام سریع سرد کردن به صورت فاز آمورف در می‌آیند. در مقادیر کمتر از ۳۰ درصد وزنی افزودنی، فازهای اکسید بور و بوراتی و بالای ۳۰ درصد وزنی افزودنی فقط فازهای بوراتی در حین سرد کردن تشکیل می‌شوند. با افزودن کربونات پتاسیوم تبخیر مذاب پتاسیوم بوراتی افزایش می‌یابد.

۴-۵-۵- استفاده از افزودنی K_2CO_3

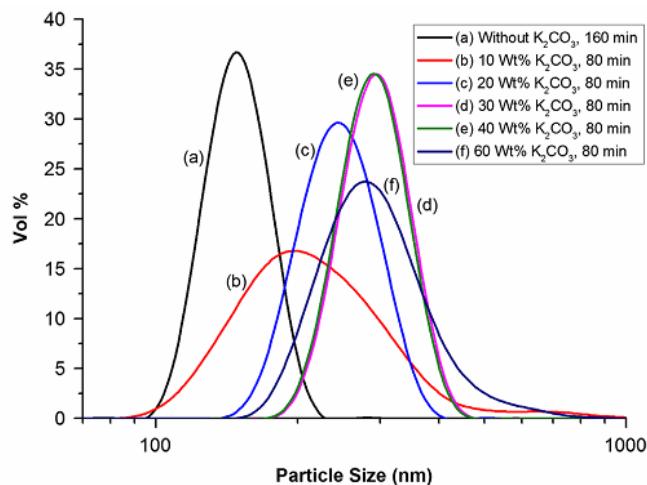
در تحقیقی که توسط چامورلو و همکارانش [۳۰] انجام شد تاثیر افزودنی کربونات پتاسیوم بر سنتز نیترید بور به روش کربوتermal بررسی شد.

مواد اولیه مورد استفاده اکسید بور و کربن بودند که با کربونات پتاسیوم به مقدار متغیر ۰-۶۰ درصد وزنی مخلوط شدند و در دمای ۸۰-۴۰ و زمان ۱۴۰۰°C تحت گاز نیتروژن عملیات حرارتی شدند.

پیک اسید بوریک در XRD مشاهده شد که به دلیل هیدراتاسیون اکسید بور در حین آماده سازی نمونه است. با بررسی XRD نمونه‌ها مشخص شد که با افزایش میزان کربونات پتاسیوم مقدار نیترید بور محصول نیز افزایش می‌یابد و می‌توان نتیجه گرفت که میزان بهینه افزودنی حدود ۳۰ درصد وزنی می‌باشد. بدون افزودنی پیک‌های نیترید بور پهنه هستند که نشانگر ساختار با کریستالیتی کم



شکل ۱۱ - XRD نمونه‌های مختلف بعد از عملیات حرارتی با درصد افزودنی کربونات پتاسیوم مختلف



شکل ۱۲ - توزیع اندازه ذرات نیترید بور با میزان افزودنی کربونات پتاسیوم مختلف

این امر به دلیل تبخیر سریع مذاب بورات پتاسیوم است [۳۱].

۴-۵-۶- نقش B₄C در تشكيل کربوترميك نیترید بور

در سنتز نیترید بور به روش کربوترمال اگر دما از ۱۵۰۰°C پایین باشد و یا زمان نگه داری در این دما کمتر از ۲ ساعت باشد امکان تشكيل کاربید بور افزایش می‌یابد. در تحقیقی

در مکانیزم یونی تشكيل نیترید بور می‌توان از واکنش‌های بورات و یون نیتروژن در مذاب توسط واکنش‌های زیر پیشنهاد کرد.



مقدار نیترید بور هگزاگونال تشكيل شده تا ۴۰ درصد وزنی کربونات پتاسیوم افزودنی زیاد می‌شود و سپس کم می‌شود که



مقدار کمی h-BN تشکیل شده در ۴۰ و ۸۰ دقیقه با استفاده از میزان مختلف از افزودنی‌ها در شکل (۱۳) نشان داده شده است. مقدار h-BN تشکیل شده با افزودن کربونات لیتیوم در هردو زمان ۸۰ و ۴۰ دقیقه بیشتر از افزودنی کربونات پتاسیوم است. مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات لیتیوم در ۴۰ دقیقه تقریباً برابر با مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات پتاسیوم در ۸۰ دقیقه است. ۱۰٪ افزودنی CaCO_3 در مطالعات قبلی [۲۶] به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده بود که منجر به تشکیل h-BN کمتر در مقایسه با h-BN تولید شده زمانی که مقدار بهینه K_2CO_3 (۳۰٪) استفاده شود. علاوه بر این اثر افزودنی کربونات کلسیوم بسیار کمتر از کربونات لیتیوم دیده می‌شود. تاثیر Na_2CO_3 با تأثیر ۴۰٪ K_2CO_3 و Li_2CO_3 با انجام آزمایش و استفاده Na_2CO_3 مقایسه شد. مشاهده شد که در اثر افزودن کربونات سدیوم و یا کربونات لیتیوم در ۴۰ دقیقه میزان یکسان نیتریدبور تشکیل می‌شود. این مقدار حدود ۵۰٪ بیشتر از h-BN تشکیل شده در ۴۰ دقیقه با ۴۰٪ افزودنی K_2CO_3 می‌باشد. برای به دست آوردن اطلاعات دقیق‌تر در مورد توزیع اندازه ذرات، پودر h-BN به دست آمده در زمان‌های مختلف با افودن کاتالیزورهای مختلف با آنالیز PSA در شکل (۱۴) نشان داده شده است. اندازه ذرات متوسط پودر h-BN به دست آمده در ۱۶ دقیقه از مخلوط بدون افزودنی ۱۵۰ nm بود. هنگامی که ۱۰٪ Li_2CO_3 افزوده می‌شود در شرایط یکسان، اندازه ذرات ۳۴۶ nm می‌شود. آزمایشات برای ۱۶۰، ۱۲۰، ۸۰ و ۴۰ دقیقه با ۱۰٪ کربونات لیتیوم، متوسط اندازه ذرات نیتریدبور به ترتیب ۳۹۰–۲۶۱ nm نشان می‌دهد (شکل b). در آزمایش‌های برای ۴۰ دقیقه با ۴۰٪ کربونات لیتیوم، سدیوم و

توسط چامورلو و همکارانش [۳۲] نقش کاربید بور در تشکیل نیترید بور مورد بررسی قرار گرفت. مخلوطی از کربن و اکسید بور در دمای 1500°C و اتمسفر آرگون تحت عملیات حرارتی قرار گرفته تا کاربید بور تهیه شود. B_4C تولید شده با اکسید بور مخلوط شده و در دمای 1500°C و مدت زمان ۳ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن عملیات حرارتی شد.

طبق واکنش زیر:

(۱۱)



مشخص گردید که این مخلوط به طور کامل به نیترید بور تبدیل نمی‌شود و میزان تشکیل نیترید بور از این واکنش کمتر از واکنش اصلی تشکیل آن توسط اکسید بور و کربن است. پس می‌توان نتیجه گرفت کاربید بور فاز میانی ضروری برای تشکیل نیترید بور نیست و تشکیل کاربید بور باعث کاهش سرعت تشکیل نیترید بور می‌شود. یک نکته مهم در احیای کربوترمال این است که اکسید بور به مقدار زیادی تبخیر می‌شود و به صورت گاز B_2O در می‌آید و با افزایش زمان این تبخیر زیادتر می‌شود. افزایش سرعت تشکیل نیترید بور باعث کاهش از دست رفتن اکسید بور می‌شود.

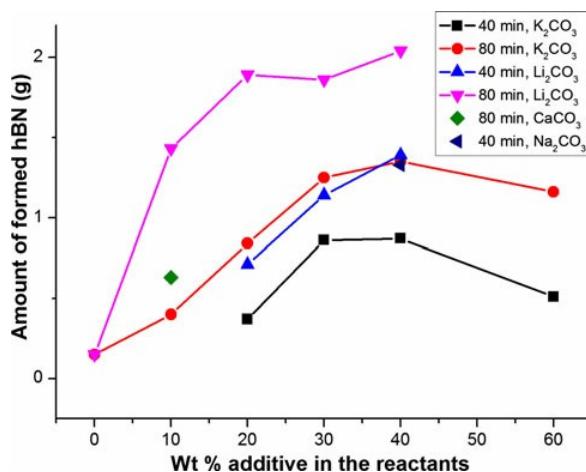
۷-۴-۵- مقایسه نقش افزودنی‌های مورد استفاده در روش سنتز کربوترمال

در مقاله چارلو [۳۴] به بررسی مقایسه تاثیرات افزودنی‌های کربونات لیتیوم، سدیم، پتاسیوم و کلسیوم بر تشکیل کربوترمال نیترید بور هنگرگونال پرداخته شده است. مخلوط اکسید بور و کربن به همراه میزان مختلف از افزودنی‌های متفاوت در دمای 1400°C و در زمان‌های ۱۶۰–۴۰ دقیقه عملیات حرارتی شدند.

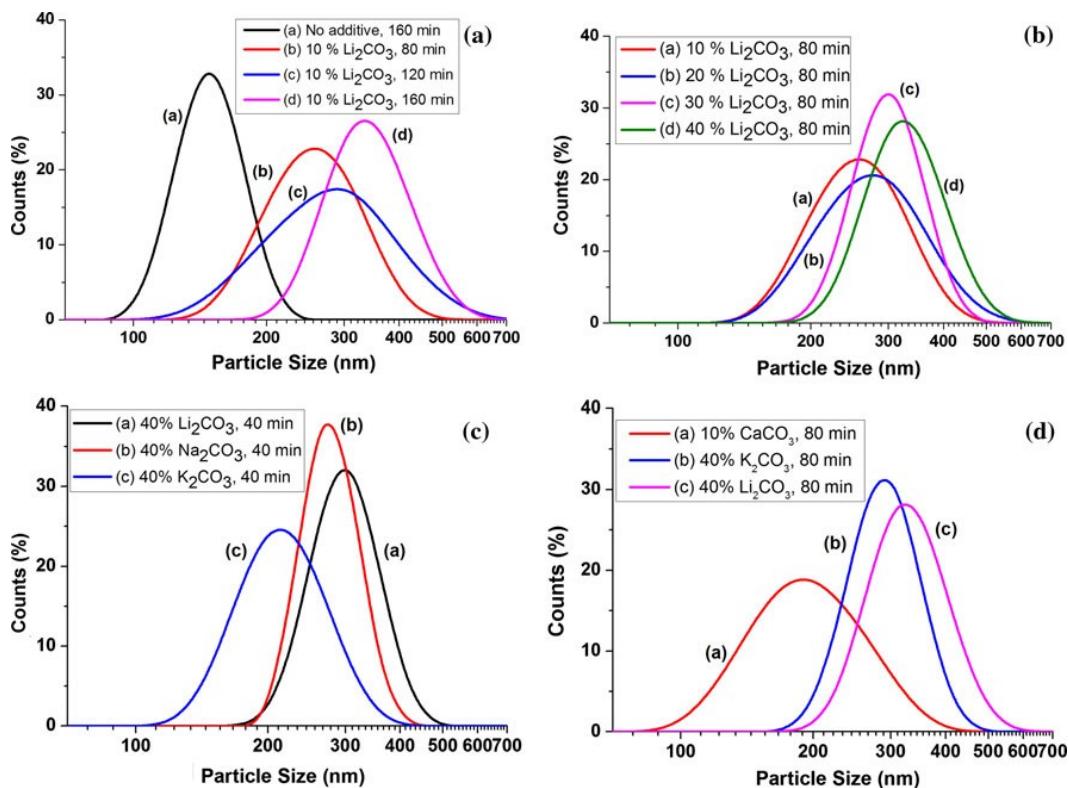


می‌دهد که کربونات لیتیوم برای افزایش اندازه ذرات نیترید بور تأثیر بیشتری از کربونات سدیوم و پتاسیوم دارد.

پتاسیوم مشخص می‌شود که کربونات لیتیوم تأثیر بیشتری به رشد ذرات h-BN دارد (شکل c-14). (شکل d-14) نشان



شکل ۱۳- مقدار کمی h-BN تشکیل شده در ۸۰ و ۴۰ دقیقه با مقدار افزودنی مختلف [۳۴]



شکل ۱۴- توزیع اندازه ذرات نیترید بور به دست آمده (a) مخلوط بدون افزودنی در ۶۰ دقیقه مخلوط شامل ۱۰٪ Li_2CO_3 در

۱۶۰-۱۰٪ Li_2CO_3 در ۸۰ دقیقه (b) ۱۰٪ Li_2CO_3 در ۸۰ دقیقه (c) ۱۰٪ Na_2CO_3 یا ۱۰٪ K_2CO_3 در ۴۰ دقیقه (d) ۱۰٪ Na_2CO_3 یا ۱۰٪ K_2CO_3 یا ۱۰٪ $CaCO_3$ در ۸۰ دقیقه [۳۴]



که پارامترهای شبکه h-BN در کارت ICDD شماره -۳۴ به صورت (d = ۳/۳۲۸ و c = ۶/۶۵۶ و a = ۲/۵۰۴) است.

جدول ۱- اندازه دانه و پارامتر شبکه پودر نیترید بور هگزاگونال در حضور نمک های مختلف [۳۵]

۲۶	$a = ۲/۵\cdot۰$	$c = ۶/۶۱۲$	$d = ۳/۳\cdot۴$	Li_2O
۲۷	$a = ۲/۵\cdot۴$	$c = ۶/۶۳۳$	$d = ۳/۳\cdot۹$	LiCl
۲۸	$a = ۲/۵\cdot۸$	$c = ۶/۷\cdot۰$	$d = ۳/۳\cdot۵۱$	LiNO_3

در شکل (۱۵)، تصاویر SEM مربوط به پودرهای مختلف مشاهده می‌شود. در حضور Li_2O صفحات همگن دیسکی شکل حاصل می‌شود. ولی در حضور LiCl و LiNO_3 نیترید بور حاصل به صورت آگلومر و منظم به دست می‌آید. تفاوت مورفولوژی h-BN ممکن است احتمالاً ناشی از استفاده از آنیون‌های مختلف باشد.

٦- تولید یودر توحالی، BN

کره‌های تو خالی به خاطر خصوصیات ویژه‌ای چون وزن کم،
ظرفیت بالا و مساحت ویژه‌ی بالا توجه محققان را برای
تولیدشان به سمت خود جلب کرده‌اند که این ویژگی‌ها باعث
می‌شود کاربردهایی به عنوان کاتالوژیر، نسوزهای شیمیایی،
وسایل فتوالکتریک و کاربردهای بیوتکنولوژی داشته باشند [۳۶].

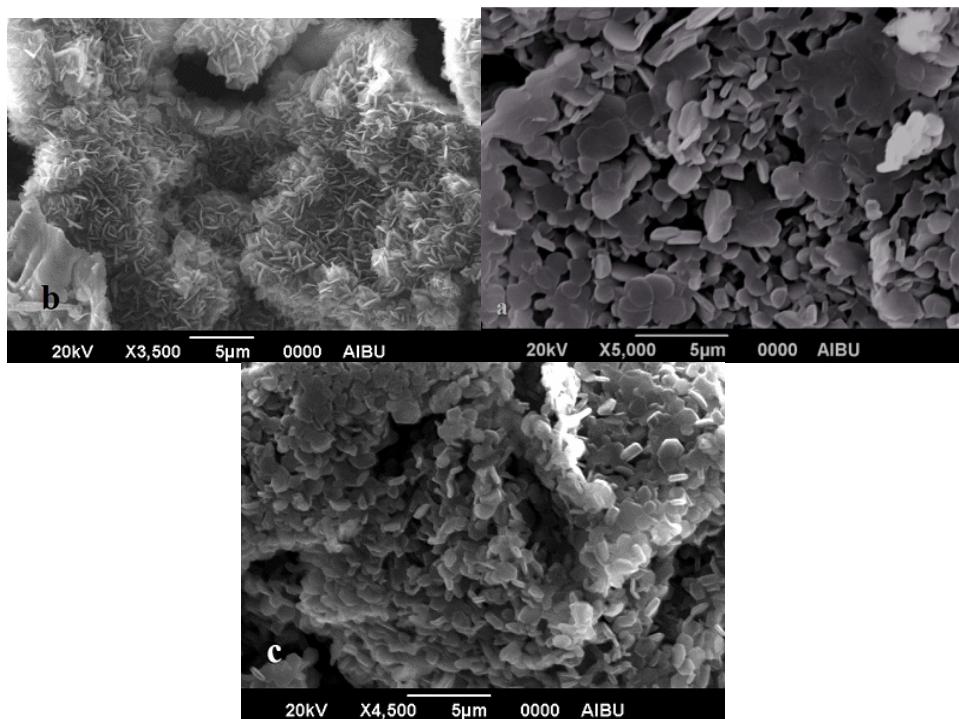
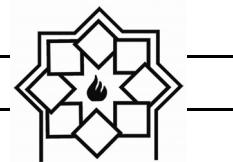
هگزائگونال در حضور نمک لیتیوم ۵-۵-۵ سنتز دما پایین نیترید بور

اگر چه روش‌های مختلفی برای تولید h-BN وجود دارد، در درجه حرارت بالا (≤ 1500 درجه سانتیگراد) واکنش‌های سنتز حالت جامد به دلیل نیاز به دمای پایین در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از نمک‌های فلزی مانع تشکیل یک ذوب همگن از اکسید بور می‌شود. به عبارت دیگر، سطح اکسید بور برای افزایش واکنش با آمونیاک افزایش ممکن است [۳۵].

اوره و نمک لیتیم LiNO_3 یا LiCl یا LiO_2 در هاون قرار می‌گیرند، مخلوط ۲ ساعت در 200°C پیش حرارت می‌بینند. محصول به دست آمده دوبار در هاون ساییده شده سپس با سرعت $5^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 1100°C در کوره تیوبی و اتمسفر نیتروژن به مدت ۲ ساعت قرار می‌گیرد. محصول حاصل بعد از سرد شدن تا دمای محیط در ۱۰٪ HCl شست و شو شده و سپس در خشک کن در 100°C قرار می‌گیرد. افزودن نمک کربستالیتی h-BN، افزاید می‌کند.

برای غلیه بر مشکل ضریب نفوذ پایین جامد معدنی، h-BN در مقیاس صنعتی در دمای بالای 1500°C تولید می‌شود. ولی استفاده از نمک این دما را پایین می‌آورد. تشکیل Li_2O با تجزیه نمک‌های لیتیوم (LiNO_3 و LiCl) باعث کاهش دمای تشکیل h-BN با افزایش اکسید بور و تعامل آمونیاک می‌شود. اضافه کردن نمک لیتیوم در حدود ۲۰٪ وزنی به مخلوط بور اکسید اوره باعث افزایش واکنش شد و باعث افزایش بلورینگی h-BN می‌شود.

در جدول (۱) پارامترهای شبکه و اندازه دانه پودر h-BN تولید شده در حضور نمک‌های مختلف قابل مشاهده است.



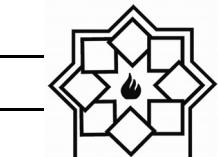
[۳۵] LiNO₃ (c) LiCl (b) Li₂O (a) در حضور h-BN در ۱۱۰ °C

نگهداشته شده بعد از خروج محفظه از کوره، محفظه به صورت طبیعی تا دمای اتاق خنک می‌شود. پودر جامد سفید رنگ در داخل محفظه به وجود آمده که جمع آوری می‌شود و محفظه چندین بار با اتانول و آب مقطر شستشو شده تا همهی محصولات از آن زدوده شوند، در نهایت محصولات تصفیه می‌شوند و خشک می‌شوند در خلاً ای در ۷۰ °C برای ۶ ساعت و با این روش ساده پودر h-BN در ۴۵۰ °C در تولید می‌شود.

با تولید پودرهای BN به این روش محصولات شامل ۳۰ تا ۴۰ درصد کره‌های تو خالی و ۱۰ درصد نانوتیوب‌های BN می‌شود. با توجه به سطح ویژه محصولات، این محصولات قادرند تا به عنوان کاتالیزور استفاده شوند. به هر حال پایداری دمای بالا این محصولات را برای استفاده در محیط‌های دمای بالا مفید می‌کند.

ذرات h-BN شامل کره‌های تو خالی و نانوتیوب‌ها توسط سدیم، azide و سدیم fluoroborate BET سطح ساعت زینتر می‌شوند. بر اساس روش مخصوص محصولات بدست می‌آید که بیانگر این است که هیدروژن داخل محفظه (کاتالیزور) به مصرف رسیده است. برای تولید h-BN روش‌های گوناگون سنتز گزارش شده است. به عنوان مثال می‌توان به CVD، بالمیل و پیرولیز اشاره کرد. در این روش به صورت ساده کردن کره‌های تو خالی BN در ۴۵۰ °C برای ۲۰ ساعت تولید شده‌اند که واکنش اصلی برای تشکیل آنها در ۳۰۰ °C است: $\text{NaBF}_4 + \text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na}_3\text{BF}_3 + \text{N}_2$

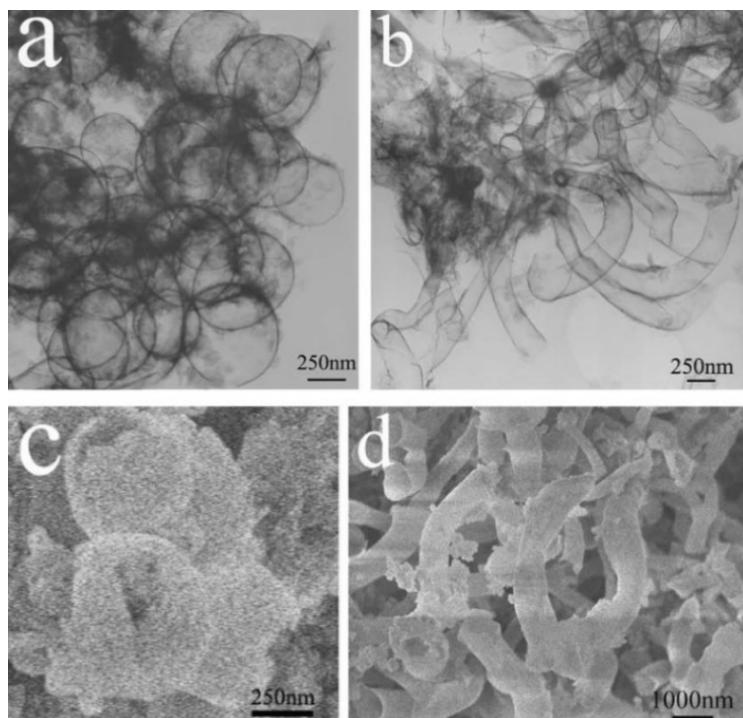
در محفظه فولاد زنگ نزن با حجم بیست میلی لیتر مخلوط شده‌اند سپس محفظه بسته شده و در درون کوره‌ی الکتریکی قرار داده شد. حال دمای کوره را تا ۴۵۰ °C بالا برد و به مدت بیست ساعت در این دما



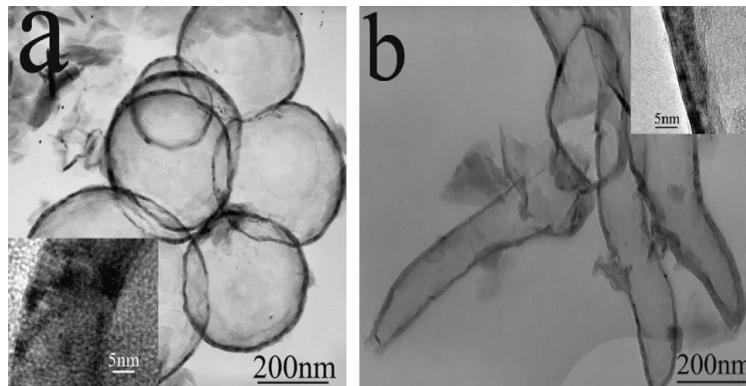
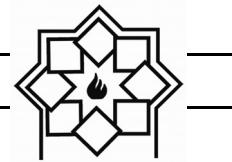
کره‌های تو خالی BN خوب کریستالی شده و نانو تیوب‌ها (یک سر بسته) که در 300°C تولید شده‌اند را نشان می‌دهد. نانو تیوب‌های نیتریدبور بدون کاتالیزور در دمای پایین سنتز نمی‌شوند یعنی زیر 300°C واکنشی اتفاق نمی‌افتد. هم‌چنین تسلیم کرده‌های تو خالی نیتریدبور با افزایش دما افزایش می‌یابد اما وقتی رنج دما بین 450°C تا 600°C است افزایش تسلیم مشاهده نمی‌شود که این نتیجه بر اساس بررسی تصاویر SEM و TEM بدست آمده است. ساختارهای کره‌های تو خالی و نانو تیوب‌ها با واکنش‌های مختلفی تولید می‌شوند. تنوع زمان (۱۰ تا ۲۰ ساعت) و فشار (با توجه به مقدار NaN_3) تاثیر بر روی شکل نهایی محصولات دارد که می‌تواند نانو تیوب یا کره تو خالی بدست آید.

استفاده از روش سنتز در دمای پایین ممکن است مکان‌هایی را برای سنتز سایر اجزای نیتریدی تولید کند که به این دلیل از دمای بالا استفاده شده است.

تصویر (۱۴) بیانگر محصولات تولیدی به این روش است. شکل (a-۱۶) تصویر TEM کرده‌های تو خالی نیتریدبور آنها بین $400-700\text{nm}$ و ضخامت آنها بین $10-15\text{nm}$ است. شکل (b-۱۶) نشان می‌دهد مقدار کم نانو تیوب‌ها را (حدود 10 درصد با میانگین قطر $150-300\text{nm}$) و ضخامت دیواره $10-15\text{nm}$. شکل (c-۱۶) تصویر SEM که بیانگر این است که اکثر سطح دارای ترک است. شکل (d-۱۶) تصویر SEM است. نشان می‌دهد که اکثر نانو تیوب‌ها از یک سو به هم متصل‌اند ولی برخی از آنها دارای انتهای باز هستند. شکل (۱۷ (a و b)) تصویر TEM و HRTEM برای



شکل ۱۶ - تصاویر TEM (a-b) و SEM (c-d) کردهای تولیدی به این روش [۳۶]



شکل ۱۷ - تصویر HRTEM و TEM برای کره‌های تو خالی خوب کریستالی شده و نانو تیوب‌ها (یکسر بسته) که در 300°C [۳۶]

تمام تجهیزات در کوره‌ای با محفظه‌ی آرگون قرار داده شده‌اند. مقدار 0.2 mol NaNH_2 در بوته قرار داده شده و سپس 0.2 mol BBr_3 به آن در دمای اتاق اضافه می‌شود. بلافارسله بعد از اضافه کردن BBr_3 واکنش انجام می‌شود و محصولات حاصل می‌شوند. سپس محصولات خارج شده و محفظه با آب مقطر و اتانول خالص برای چندین بار شسته می‌شود تا خلوص محصولات افزایش یابد سپس محصولات در خلا و در دمای 60°C و به مدت ۴ ساعت خشک می‌شوند.

شکل (۱۸) نشان می‌دهد که بلافارسله بعد از اضافه کردن BBr_3 این ماده به صورت بخار با قطرات ریز در آمده و این قطرات با NaNH_2 واکنش داده و باعث می‌شود تا این قطرات را در بر بگیرد. پس از آن واکنش انجام شده و کره‌های نیتریدبور به صورت تو خالی حاصل می‌شوند. در این روش کره‌های تو خالی h-BN با قطر $80\text{--}300\text{ nm}$ در دمای اتاق تولید می‌شوند. شکل (۱۹) تصاویر a و b وجود اختلاف رنگ بین لبه‌ی تاریک و مرکز نمونه را نشان می‌دهد که این موضوع تو خالی بودن ذرات را اثبات می‌کند. هم‌چنین مشخص می‌شود که کره‌ها دارای رنج قطر $80\text{--}300\text{ nm}$ و ضخامت $10\text{--}20\text{ nm}$ هستند.

در آزمایشگاه با افزایش دما واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد.

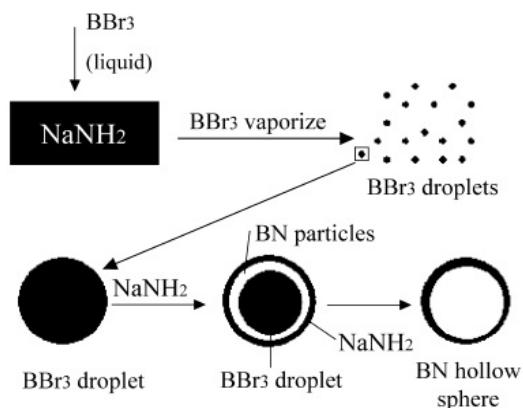
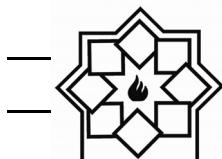


انرژی آزاد گیبس و آتسالپی برای واکنش یک به ترتیب $-944/78$ و $-781/23$ کیلو ژول بر مول است که نشان می‌دهد این واکنش خود به خودی در دمای 450°C است.

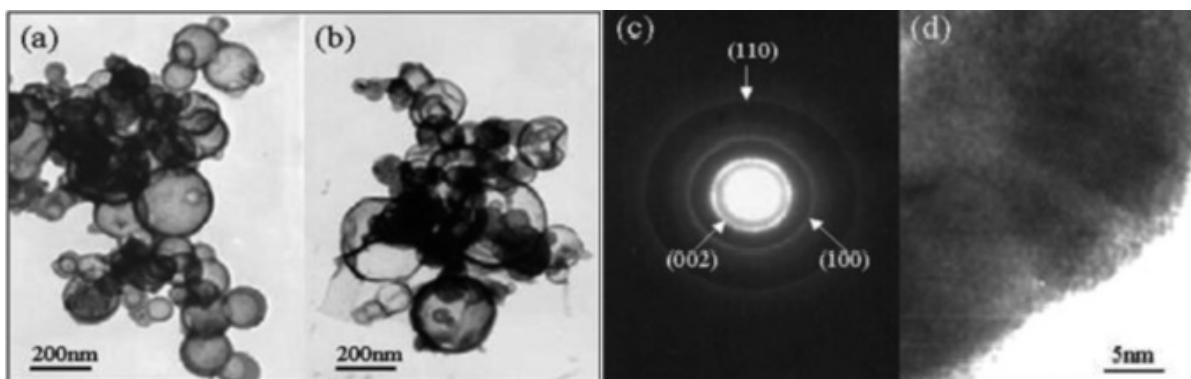
از روش دیگری نیز برای تهیه این نوع نیترید بور استفاده شد. در سال‌های اخیر توجه زیادی به مواد با مورفولوژی خاص انجام شده است. در این بین کره‌های تو خالی با مقیاس نانو در رنج‌های زیادی استفاده می‌شوند چرا که دارای دانسیته‌ی پایین، سطح مخصوص بالا و خواص نوری جالبی هستند [۳۷].

در این روش تولید کره‌های تو خالی نیتریدبور توسط واکنش $\text{BN} + \text{NaBr} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{BBr}_3 + \text{NaNH}_2$ که در دمای اتاق سنتز می‌شوند تولید می‌شود. فرآیند کلی انجام شده در دمای اتاق به صورت زیر است:





شکل ۱۸ - وجود اختلاف رنگ بین لبهٔ تاریک و مرکز نمونه [۳۷]



شکل ۱۹ - وجود اختلاف رنگ بین لبهٔ تاریک و مرکز نمونه [۳۷]

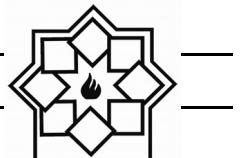
در حضور اسید بوریک سنتز می‌شود. استفاده از اسید بوریک برای سرد شوندگی خشک است. با پپرولیز و عملیات حرارتی بعدی می‌توان پودر BN را تولید نمود. جذب نیتروژن نشان می‌دهد که پودر نیتریدبور کوچک است و دارای مساحت سطح بالایی است. ژل Resorcinol-formaldehyde (RF) با بوریک اسید (B) توسط پلیمر متراکم Resorcinol (R) [خلوص ۹۹ درصد $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$] با [C] زیتر می‌شوند. با ۳۶ درصد پایداری متانول (HCHO) زیتر می‌شوند. (C) سدیم کربنات (Na_2CO_3) به عنوان کاتالیزور اصلی استفاده شده است و همچنین از بوریک اسید و آب یونیزه

۷- سنتز پودر نانو گرستال نیترید بور

۱-۷-۱ روش سل ژل

اخیراً با توجه به خواص خوب مکانیکی BN_{h} در حد نانو توجه زیادی برای تولید آن‌ها در حد نانو انجام شده است چرا که این بعد باعث کاهش دمای زینتر و کاهش انرژی مصرفی می‌شود و در نتیجه کاهش هزینه‌های تولیدی را در پی دارد. هم‌چنین تحقیق دربارهٔ روش‌های جدید برای بدست آوردن انرژی‌های برگشت پذیر در حال انجام است [۳۹].

در این روش پودر BN_{h} توسط سل-ژل تراکمی از واکنش



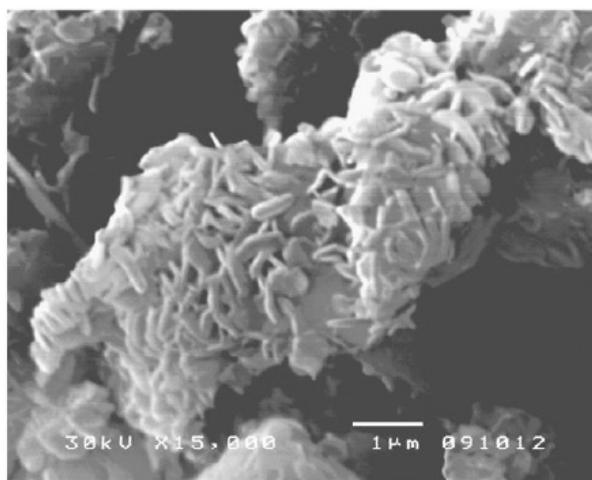
حفره‌ها (SMBSO) و حجم ریز حفره‌ها (V_{mic}) برای نمونه‌ها به صورت هم دما اندازه‌گیری شده است. تولید h_BN به صورت موفقیت آمیزی توسط فرآیند سل-ژل در حضور اسید بوریک انجام شد که این روش برای تولید نیتریدبور در مقیاس صنعتی روش موثر و خوبی محسوب می‌شود.

شکل (۱۸) تصویر SEM مواد h_BN بدست آمده در $1500^{\circ}C$ را نشان می‌دهد. این مواد به صورت تووده‌ای به هم چسبیده و شامل کریستال‌های صفحه‌ای شکل و نامنظم هستند که ابعاد کریستال‌ها در حدود $350\text{--}600\text{ nm}$ و ضخامت آنها در حدود 50 nm است. به هر حال میانگین اندازه‌ی کریستال‌های محاسبه شده از فرمول شرر 24 nm است که بیانگر این است که کریستال‌های BN کوچکتر از آن هستند که در این تصویر SEM دیده شوند.

شده و تی متابول در طول مراحل این آزمایش استفاده شده است. اسید بوریک درون تیوب‌های شیشه‌ای ریخته شده و به مدت ۴۸ ساعت در $25^{\circ}C$ و ۲۴ ساعت در $50^{\circ}C$ و ۶ ساعت در $85^{\circ}C$ قرار داده شده است.

ژل RF در تی بوتانول قرار داده می‌شود تا محتویات مایع را از درون ژل خارج کند. کامپوزیت کربن Cryogels/boric acid در کوره‌های معمولی در $800^{\circ}C$ با جریان گاز نیتروژن آماده شده است، بعد از پیرولیز کوره به صورت مقطعی تا دمای اناق سرد می‌شود سپس قطعات در $1400^{\circ}C$ و $1500^{\circ}C$ برای یک ساعت در اتمسفر نیتروژنی آنیل می‌شوند.

جذب و تراوش هم دمای N_2 برای نمونه‌های نیتریدبور در $196^{\circ}C$ اندازه‌گیری می‌شود. مساحت سطح مخصوص (SBET) توزیع سایز حفره‌ها، مساحت سطح خارجی ریز



شکل ۲۰- تصویر SEM مواد h_BN بدست آمده در 1500 درجه سانتی گراد [۳۹]

منحصر به فرد حرارتی، الکتریکی، اپتیکی، شیمیایی و مکانیکی مانند هدایت حرارتی بالا، روانکاری، سختی، نفوذ شیمیایی، قابلیت جذب هیدروژن، ثابت کم دی الکتریک است. علاوه بر این، $h\text{-BN}$ به تازگی به دلیل ویژگی‌های

۲-۷- سنتز با استفاده از اسید بوریک و اوره

نیترید بور نانوساختار هگزاکوئنال ($h\text{-BN}$) دارای ویژگی‌های

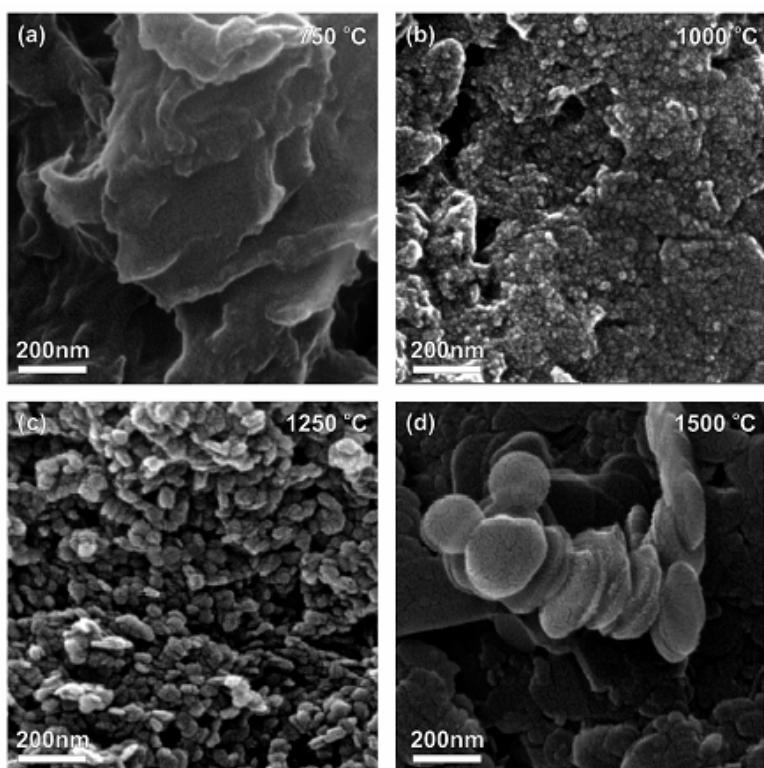


متنوع مانند لومنسانس عمیق UV و راندمان انتشار میدان توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این پتانسیل بسیار بالایی برای استفاده گستردگی در فن آوری پیشرفته دارد [۴۱].

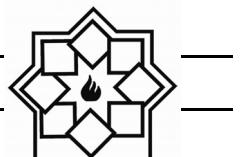
اسید بوریک (H_3BO_3) و اوره ($CO(NH_2)_2$) با نسبت ۱ به ۵ مخلوط شده و در آب مقطر حل می‌شوند. پودر به دست آمده ابتدا در $750^{\circ}C$ و اتمسفر N_2 به مدت ۱۶ ساعت با سرعت $4^{\circ}C/min$ حرارت دهی می‌شود. سپس پودر به دست آمده در دمای $1650^{\circ}C$ در اتمسفر محیط به مدت ۲ ساعت و سرعت $10^{\circ}C/min$ کلسینه می‌شود. بعد از سرد کردن پودر تا دمای اتاق پودر ۵ بار (۳ بار در آب و ۲ بار در اتانول) سانتری فیوژ می‌شود تا تمام ناخالصی‌ها حذف گردد. سپس پودر در $70^{\circ}C$ در هوا خشک می‌شود. و تا دماهای

در این روش پودر نیترید بور با استفاده از مواد ارزان قیمت تولید می‌شود. همانطور که از تصاویر FESEM مشخص است دما نقش مهمی را در تولید پودر و همچنین کاهش نقص در نانو کریستال بازی می‌کند. این روش ساده و موثر می‌تواند برای تهیه نیترید بور در مقیاس بزرگ استفاده شود.

شکل (۲۱-a) نشان می‌دهد که پودر اولیه آکلومره و متشکل از بلورهای نا منظم و ورقهای است. افزایش دما باعث تغییر مورفولوژی پودرها به ویژه (d-۲۱) یعنی $1500^{\circ}C$ می‌شود.



شکل ۲۱- تصاویر FESEM پودر h-BN کلسینه شده در دماهای مختلف (a) $750^{\circ}C$ (b) $1000^{\circ}C$ (c) $1250^{\circ}C$ (d) $1500^{\circ}C$ [۴۱]



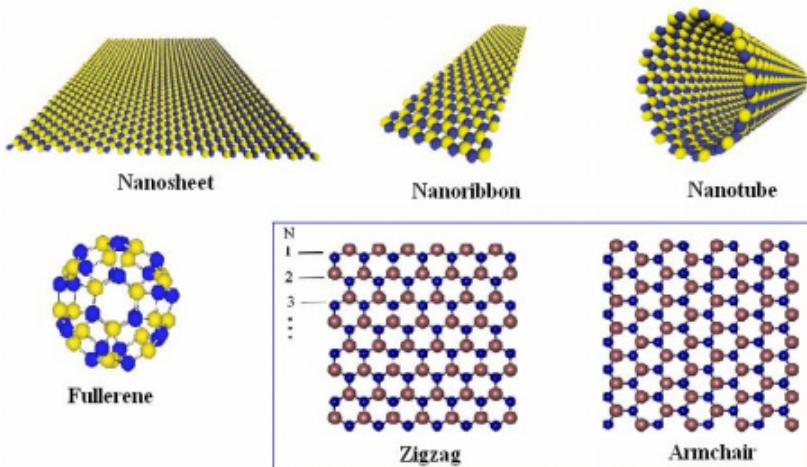
۸- انواع روش‌های سنتز نانوساختارهای نیترید بور دو بعدی

روش‌های متعددی جهت سنتز نانوساختارهای نیترید بور دو بعدی مورد استفاده قرار گرفته است. در این قسمت، این روش‌ها مورد بحث قرار خواهند گرفت [۴۲].

۱-۸- ورقه ورقه‌ای شدن مکانیکی

لایه‌های اندک ناموفق عمل کرده است. این امر اندکی مربوط به برهم‌کنش‌های قوی لب به لب بین صفحات نیترید بور (تشکیل پیوند شیمیایی به عنوان پل بین اتم‌های لایه‌های مجاور هم) است. در واقع انرژی سیستم از طریق کاهش پیوندهای آزاد در لبه‌ها و افزایش پل‌ها، کاهش می‌یابد؛ بنابراین، تشکیل نیترید بور چند لایه‌ای سبب پایداری کل سیستم می‌شود. روش دیگر در فرآیند ورقه‌ای شدن مکانیکی، به کارگیری نیروهای برشی به جای استفاده از نیروهای کششی مستقیم (پوسته پوسته کردن) است. در واقع، در طی روش پوسته پوسته کردن، نیروهای کششی منجر به شکست آسان نیروهای ضعیف و اندازه‌سی بین لایه‌های مجاور شده و ساختار داخل صفحه‌ای با هیبریداسیون اتمی sp^2 را دست نخورده نگه می‌دارد. یک نیروی برشی می‌تواند اثر مشابهی داشته باشد. در سال‌های اخیر فرآیند ملايم آسياب کردن ساقمه‌ای مرطوب برای تولید نانوصفحات نیترید بور از پودر آن، به روش نیروهای برشی ملايم و تحت اتمسفر نيتروژن، مورد استفاده قرار گرفته است [۴۴].

تکنیک جداسازی صفحات نیترید بور به روش مکانیکی، از اولین روش‌های مورد استفاده در این زمینه محسوب می‌شود و با نام‌های دیگری نظیر پوسته پوسته شدن مکانیکی یا گسستگی (شکافتن) مکانیکی نیز شناخته شده است. در این روش، لایه‌های نیترید بور قرار گرفته روی لایه Si/SiO₂ به وسیله‌ی یک نوارچسب، پوسته پوسته شده که به وسیله‌ی میکروسکوپ نوری ساده قابل تشخیص است [۴۳]. نانوصفحات تهیه شده با این روش، دارای ضخامت و اندازه مطلوبی بوده و جهت کاربرد در مطالعات مختلف مناسب هستند. با این وجود، برخلاف گرافن، این روش در تمیز دادن و جداسازی تک لایه‌ای یا چندلایه‌ای با تعداد



شکل ۲۲- مدل‌های ساختاری بدون بعد، تک بعد و دو بعدی نانو ساختارهای نیتریدبور [۴۲]



نقاط انتهایی سطح نیترید بور و ورود آنیون‌ها و کاتیون‌ها به فضای بین لایه‌ها و جذب آنیون‌ها (OH^-) روی سطح خمیده شده مثبت که سبب پیچ خوردگی ادامه‌دار لایه نیترید بور می‌شود، تهیه شدند [۴۷].

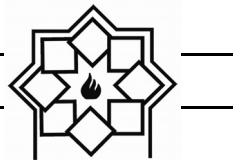
۳-۸- نشست بخار به روش شیمیایی (CVD)

روش‌های نشست برای چند دهه جهت رشد همبافته فیلم‌های نازک نیترید بور به کار برده شده است. برای مثال، تخریب حرارتی و واکنش آمونیاک با تری کلرید بور (BCl_3) در دمای $1450\text{--}2300^\circ\text{C}$ ، سبب نشست روکش نیترید بور روی سطح مورد نظر شد. همچنین، آمونیاک و دیبوران (B_2H_6) به عنوان پیش ماده برای نشست فیلم‌های نازک نیترید بور آمورف (ضخامت کمتر از 600 nm) روی سطح سیلیکون (Si) یا فلزی مانند تانتالوم (Ta)، مولیبدن (Mo) و ژرمانیوم (Ge) در گستره دما $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ مورد استفاده قرار گرفت. در حال حاضر، رشد هم باقته فیلم‌های نازک نیترید بور، شامل به کارگیری BCl_3 - BF_3 - NH_3 ، B_2H_6 - NH_3 و یا پیروولیز تک پیش ماده‌ها نظیر بورازین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$)، تری کلروبورازین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$) یا هگزاکلروبورازین ($\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_{10}$) است. یکی از سطوح فلزی جهت تهیه تک لایه h-BN مطلوب که مطالعات زیادی روی آن انجام شده است [۴۹].

سیستم‌های متعددی جهت انجام CVD به صورت غیرهم باقته برای تهیه نانوساختارهای دو بعدی نیترید بور گزارش شده است. در بیشتر حالت‌ها، لایه‌های نیترید بور روی سطح رشد می‌کنند؛ با این وجود، تعدادی از روش‌های بدون

۲-۸- ورقه‌ای شدن شیمیایی

تهیه نانوصفحات تک لایه‌ای یا چند لایه‌ای با تعداد لایه‌های اندک از نیترید بور کریستالی به کمک روش مشتق شده از روش محلول شیمیایی برای اولین بار در سال ۲۰۰۸ انجام پذیرفت. در راستای افزایش در تشکیل نانوصفحات ورقه‌ای شده نیترید بور، حللاهای مختلفی در این زمینه به کار می‌رود. برای مثال، حلال بسیار قطبی N-دی متیل فرمامید (DMF) جهت تسهیل ورقه‌ای شدن به دلیل برهمنش‌های قوی بین DMF قطبی و سطح نیترید بور مورد استفاده قرار گرفته است؛ به گونه‌ای که اغلب نانوصفحات حاصل شده ضخامتی بین $2\text{--}10\text{ nm}$ از خود نشان دادند [۴۶]. همچنین، نانوصفحات مذکور قابلیت پخش مناسب در حللاهای نظیر کلروفرم و DMF از خود نشان دادند. در روشی دیگر، می‌توان بودر نیترید بور را با یک باز لوئیس عامل دار نمود. بازهای لوئیس، مانند مولکول‌های آمین با زنجیره‌های بلند آب گریز یا آب دوست قادر به تشکیل کمپلکس با اتم‌های بور با اوربیتال خالی هستند. تشکیل چنین کمپلکسی سبب تسهیل ورقه‌ای شدن ساختار لایه‌ای نیترید بور می‌شود. هم چنین، از متان سولفونیک اسید (MSA) نیز برای جداسازی لایه‌های نیترید بور استفاده شده است. دافعه ایجاد شده بین لایه‌ها که ناشی از پروتونه شدن در لبه و سطح نانوصفحات است، سبب ورقه‌ای شدن نانوصفحات می‌شود. اخیراً، هیدروکسیدهای مذاب نظیر هیدروکسید سدیم (NaOH) و هیدروکسید پتاسیم (KOH) جهت تأمین هدف مذکور به کار برده شدند. در نتیجه‌ی آن، نانوصفحات پیچ خورده نیترید بور در لبه‌ها به دلیل جذب کاتیون‌های Na^+ یا K^+ روی



نانوپولکها و پودرهای نیترید بور تحت شکست مکانیکی قرار می‌گیرد تا صفحات نیترید بور با تعداد لایه‌های کاهش یافته به دست آید. سپس، لایه‌ها در جهت تشکیل لایه‌های نازک‌تر و تک لایه، تحت تابش پرتو الکترونی شدید قرار می‌گیرد. در این فرآیند، پرتو الکترون تابشی با قطر نانومتری کوچک، روی نمونه متمرکز شده و شدت پرتو روی مقدار بالا تنظیم می‌شود [۵۳].

۹- چالش‌ها، محدودیت‌های موجود و چشم‌انداز

از نظر مواد کامپوزیتی هیچ یک از ساختارهای نیتریدبور به عنوان ماده کامپوزیتی قابل استفاده نیستند، اگرچه نیتریدبور هگزاگونال به عنوان لایه میانی نازک در الیاف و بین لایه‌ها در کامپوزیت‌های لایه ای به عنوان یک روان کننده جامد استفاده می‌شود. استحکام کم، سختی نیتریدبور هگزاگونال کاربرد کمی را برای تقویت کننده‌ها فراهم می‌کند. قابلیت اطمینان پذیری c-BN در دماهای بالا و نیاز به استفاده از تکنولوژی فشاربالا برای تولید محصولات به این معنی است که c-BN به عنوان یک ماتریس کامپوزیتی مورد بررسی قرار نگرفته است [۵۴].

به لحاظ ساختارهای منحصر به فرد و خواص جذاب و همچنین کاربردهای بالقوه آنها، مواد دو بعدی (2D) اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نیتریدبور هگزاگونال ۲ بعدی (2D h-BN) یک عایق با پایداری حرارتی عالی، خواص الکتریکی و نوری منحصر به فرد و باندگپ ۵/۹۷ یک کاندیدای مناسب برای ترکیب با دیگر مواد دو بعدی است. با این وجود رشد قابل کنترل با کیفیت بالا نیتریدبور

استفاده از سطح نیز وجود دارد. در روش نشست بخار شیمیایی حرارتی با استفاده از پیش ماده‌های جامد (پودرهای B, MgO و FeO) و حرارت‌دهی تا دما $1300-1400^{\circ}\text{C}$ یک کوره تیوبی افقی تحت جریان NH_3 , نانوصفحات رشد یافته در جهت عمودی روی سطح Si/SiO_2 , با اندازه و مورفولوژی‌های مختلف (وابسته به دماست) به دست خواهند آمد. با افزایش دما از 1000°C به 1200°C نانوصفحات در عرض بیشتر رشد کرده و در دما 1300°C شاخه‌دار شدن نانوصفحات روی سطح سبب تشکیل ساختار سه‌بعدی خاصی می‌شود. ضخامت لایه‌ها عموماً کمتر از ۴ nm بوده و نانوصفحات رشد یافته در دماهای بالاتر، کربستالینیته بهتری از خود نشان می‌دهند [۵۰].

۴-۸- واکنش‌های جانشینی

در یک واکنش جانشینی، یک اتم یا یک گروه عاملی در ترکیبی شیمیایی با اتم یا گروهی دیگر جایگزین می‌شود. در برخی از مطالعات، پودر B_2O_3 در بوته گرافیتی باز قرار گرفته و با اکسید مولیبدن (MoO_3) به عنوان عامل پیش برنده، و سپس با صفحات گرافن پوشش داده شد. بوته برای ۳۰ دقیقه و در دما 1650°C در معرض جریان N_2 قرار گرفت. پس از آن، محصول از بستر صفحات گرافنی جمع‌آوری شده و در جریان هوا به مدت ۳۰ دقیقه تا دما 1650°C حرارت داده شد تا لایه‌های کربنی باقیمانده حذف شده و نیترید بور خالص بدست آید [۵۲].

۵-۸- تابش الکترونی با انرژی بالا

تولید تک لایه‌های نیترید بور با تابش الکترونی پرتوان کنترل شده با استفاده از فرآیند کاتد پرانی لایه‌به لایه درون دستگاه TEM قابل دستیابی خواهد بود. در ابتدا،



اوره است که مواد اولیه مورد استفاده اسید بوریک و اوره می‌باشند. و از طرفی دمای 850°C محصول با خلوص بالا، ساختار فشرده و مورفولوژی مطلوب را حاصل می‌کند.

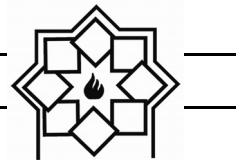
- سنتز h-BN توسط اسپری درایینگ و کلسانینه - نیتریده کردن روش موفقیت آمیزی برای تولید پودر h-BN با کریستالی شدن بالا در مقیاس صنعتی است.
- روش جدیدی از سنتز BN بدست آمده که در آن فاز- h-BN از ترکیب دو ماده NaN_3 و BBr_3 در دمای 350°C حاصل می‌شود. پودرهای نانوکریستال BN از طریق این واکنش در اتوکلاو بنزن‌دار و بدون استفاده از حلal به دست می‌آیند.
- روش احیای کربوترمال با استفاده از B_2O_3 و کربن در حضور گاز نیتروژن انجام می‌شود و در دمای 1500°C نیترید بور خالص خاص می‌شود. ولی مشکل این روش راندومان پایین آن می‌باشد.
- برای افزایش مقدار نیترید بور تولید شده به روش احیای کربوترمال از افزودنی‌های مختلف از جمله اکسید کلسیم و کربونات کلسیم استفاده کرده‌اند که میزان 10° درصد افزودنی اکسید کلسیم بهینه می‌باشد.
- افزودن سدیم کربنات در روش احیا کربوترمال فاز مطلوب نیترید بور زیاد کرده و مقدار کاربرید بور نامطلوب کاهش می‌دهد. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که کربنات سدیم سرعت تولید کربوترمیک نیترید بور هگزاگونال را افزایش می‌دهد ولی از دست دادن اکسید بور و اکسید سدیم زیاد است که باعث می‌شود استفاده از آن در 1500°C غیرعملی باشد. بیشترین مقدار نیترید بور به

۲بعدی یک چالش بزرگ به حساب می‌آید. روش تراش مکانیکی^۱ ساده‌ترین راه برای سنتز ورقه‌های نانو نیتریدبور است، با این حال اندازه پولک‌های محدود، کاربرد آن‌ها در دستگاه‌های بزرگ را متوقف می‌کند[۵۵]. با این حال، هنوز هم یک چالش برای به دست آوردن فیلم hBN در مقیاس بزرگ و با کیفیت بالا برای دستگاه‌های واقعی ۲بعدی الکترونیکی وجود دارد. رسوب شیمیایی بخار (CVD)، یک روش امیدوار کننده برای غلبه بر این محدودیت‌ها است. یکی از معایب اصلی سنتز نیتریدبور قیمت بالای آن بسته به خلوص آن می‌باشد. گرچه نیتریدبور هدایت حرارتی بالایی مانند نیترید آلمینیوم دارد، ویسکوزیته آن هنگام پر کردن شدیداً افزایش می‌یابد که بنابراین کاربرد آن را محدود می‌کند[۵۶].

۱۰- نتیجه‌گیری

- نیترید بور هگزاگونال یک ماده سرامیکی چند منظوره است که دارای خواص استثنایی و کاربردهای گستردۀ در صنایع می‌باشد. به دلیل مصرف بالای این ماده روش‌های مختلف ارزان قیمت در حال بررسی هستند.
- یکی از کاربردهای این ماده در صنایع نظامی در بحث گلوله و خان‌لوله تفنگ‌های سبک است که به عنوان کاهنده اصطکاک و انحراف و افزاینده سرعت و نقطه‌زنی بالاتر به صورت پوشش بر سطح گلوله و یا خان‌لوله تفنگ اعمال می‌شود.
- یکی از روش‌های ارزان قیمت برای سنتز نیترید بور هگزاگونال روش کم هزینه و دما پایین به نام مسیره

^۱ mechanical exfoliation method



برای تولیدشان به سمت خود جلب کردند که این ویژگی‌ها باعث می‌شود کاربردهایی به عنوان کاتالیزور، دیرگذازهای شیمیایی، وسایل فتوالکتریک و کاربردهای بیوتکنولوژی داشته باشند.

- با تولید پودرهای BN با استفاده از NaN_3 و NaBF_4 مخصوصاً در صد کره‌های تو خالی و ۱۰ درصد نانوتیوب‌های BN می‌شود. با توجه به سطح ویژه‌ی محصولات، این محصولات قادرند تا به عنوان کاتالیزور استفاده شوند. به هر حال پایداری دمای بالا این محصولات را برای استفاده در محیط‌های دمای بالا مفید می‌کند.

- کره‌های تو خالی BN توسط واکنش BBr_3 و NaNH_2 که در دمای اتاق سنتز می‌شوند دارای قطر $80\text{--}300\text{ nm}$ هستند.

- روش‌های متعددی جهت سنتز نانوساختارهای نیترید بور دو بعدی مورد استفاده قرار گرفته است از جمله ورقه ورقه‌ای شدن مکانیکی، ورقه‌ای شدن شیمیایی، نشست بخار به روش شیمیایی (CVD)، واکنش‌های جانشینی، تابش الکترونی با انرژی بالا.

مراجع

- [1] P, PalmeroPaola. "Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' synthesis methods." *Nanomaterials* 5.2 -2015.
- [2] M. Monteiro, S. Neves, "Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material—an overview." *Journal of Materials Research and Technology* 2.1 -2013.
- [3] J. Eichler, Jens, and C. Lesniak. "Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications." *Journal*

دست آمده ۷۴٪ بود زمانی که نمونه با افزودنی کربنات سدیم در 1200°C و اتمسفر آمونیاک تحت عملیات حرارتی قرار گرفت.

- افزودن اکسید قلیایی خاکی اکسید باریم و اکسید منیزوم سرعت واکنش تولید نیترید بور را زیاد کرده و از دست رفتن کربن را کاهش می‌دهد.

- به طور کلی افزایش کربونات پتاسیوم باعث افزایش بلورینگی نیترید بور می‌شود و اندازه ذرات افزایش یافته و توزیع اندازه ذرات نیز وسیع تر می‌شود. مقدار نیترید بور هگزاگونال تشکیل شده تا ۴۰ درصد وزنی کربونات پتاسیوم افزودنی زیاد می‌شود و سپس کم می‌شود که این امر به دلیل تبخیر سریع مذاب بورات پتاسیوم است.

- در روش سنتز کربوئرمال، مقدار h-BN تشکیل شده با افزودن کربونات لیتیوم در هردو زمان ۸۰ و ۴۰ دقیقه h-BN بیشتر از افزودنی کربونات پتاسیوم است. مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات لیتیوم در ۴۰ دقیقه تقریباً برابر با مقدار h-BN تشکیل شده با افزودنی کربونات پتاسیوم در ۸۰ دقیقه است.

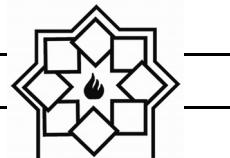
- واکنش‌های سنتز حالت جامد برای تهیه نیترید بور به دلیل نیاز به دمای پایین در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از نمک‌های فلزی مانع تشکیل یک ذوب همگن از اکسید بور می‌شود.

- در روش کربوئرمال سنتز نیتریدبور افزودنی کربونات لیتیوم برای افزایش اندازه ذرات نیتریدبور به ترتیب تاثیر بیشتری از کربونات سدیوم و پتاسیوم دارد.

- کره‌های تو خالی به خاطر خصوصیات ویژه‌ای چون وزن کم، ظرفیت بالا و مساحت ویژه‌ی بالا توجه محققان را



- of Materials Science & Technology 31.6 -2015.
- [14] W. Wang, L. Jingang,. "Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures." Materials Today Physics 2 -2017.
- [15] de Rosset, S. William., and S. Jonathan ,Montgomery. Examination of a Wear-Reducing Muzzle Device. No. ARL-TR-6557. ARMY RESEARCH LAB ABERDEEN PROVING GROUND MD, 2013.
- [16] J. M. Martin,. "Friction of hexagonal boron nitride in various environments." Tribology transactions 35.3 -1992.
- [17] S. Sliney, A. Harold. "Solid lubricant materials for high temperatures—a review." Tribology International 15.5 - 1982.
- [18] Li, Duan,. "Low-cost preparation of boron nitride ceramic powders." Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 27.3 -2012.
- [19] M. Shi, Xiaoliang. "Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spray drying and calcining–nitriding technology." Journal of Solid State Chemistry 181.9 -2008.
- [20] Chen, C. Luyang. "Low-temperature synthesis and benzene-thermal growth of nanocrystalline boron nitride." Journal of crystal growth 273.3-4 -2005.
- [21] A. Aydoğdu, and N. Sevinç. "Carbothermic formation of boron nitride." Journal of the European Ceramic Society 23.16 -2003.
- [22] Y. Zhou, B. Chengyun,. "Semiconductor/boron nitride composites: synthesis, properties, and photocatalysis applications." Applied Catalysis B: Environmental -2018.
- [23] Lipp, Alfred, Karl A. Schwetz, and Klaus Hunold. "Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications." Journal of the European Ceramic Society 5.1 -1989.
- [24] K. AKYILDIZ, K. UĞUR, and N. of the European Ceramic Society 28.5-2008.
- [4] M. Mukasyan, S. Alexander. "Combustion synthesis of boron nitride ceramics: fundamentals and applications." Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications -2015.
- [5] S. Kawaguchi, Masayuki, S. Kuroda, and Y. Muramatsu. "Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of BC₆N." Journal of Physics and Chemistry of Solids 69.5-6 -2008.
- [6] M. Kuruc, T. Vopát, and J. Peterka. "Surface roughness of poly-crystalline cubic boron nitride after rotary ultrasonic machining." Procedia Engineering 100 - 2015.
- [7] M. I Petrescu,, and M. Gabriela Balint. "Structure and properties modifications in boron nitride. Part I: Direct polymorphic transformations mechanisms." UPB Sci. Bull., Series B 69.1 -2007.
- [8] F. Engler, K. Martin,. "Hexagonal boron nitride (hBN): applications from metallurgy to cosmetics." CFI. Ceramic forum international. Vol. 84. No. 12. Göller, -2007.
- [9] Y. Yu, K. Yuanlie, "Preparation and potential application of boron nitride nanocups." Materials letters 80 -2012.
- [10] A. Duan, Y. Xiaoming,. "Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics." Journal of the European Ceramic Society 36.15 - 2016.
- [11] P. X Feng,, and M. Sajjad. "Few-atomic-layer boron nitride sheets syntheses and applications for semiconductor diodes." Materials Letters 89 -2012.
- [12] T. Paine, T. Robert., and K. Chaitanya. Narula. "Synthetic routes to boron nitride." Chemical Reviews 90.1 -1990.
- [13] K. Jiang, X. Xiang-Fen. "Recent progress on fabrications and applications of boron nitride nanomaterials: a review." Journal



- carbothermic reduction reaction." International Journal of Applied Ceramic Technology 15.1 -2018.
- [34] C. Çamurlu, H. Erdem, A. Gençer, and B.Becer. "Comparative catalytic study on the carbothermic formation of hexagonal boron nitride with Li, Na, K and Ca carbonates." Journal of materials science 49.1 -2014.
- [35] A. Budak, Erhan. "Low temperature synthesis of hexagonal boron nitride by solid state reaction in the presence of lithium salts." Ceramics International 44.11 -2018.
- [36] S. Sun, V. Changhui. "A facile route to prepare boron nitride hollow particles at 450° C." Journal of Crystal Growth 311.14 -2009.
- [37] X. Chen, K. Luyang. "A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres." Solid state communications 130.8 -2004.
- [38] E. Matović, Z. Branko. "Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties." Ceramics International 42.15 -2016.
- [39] B. Matovic, B. Babic, A. Devecerski, M. Radovic, A. Minovic, M. Miljkovic, S. Boskovic "New synthetic route for nanocrystalline boron nitride powder" Materials letters 65-2011.
- [40] L. Chkhartishvili,. "Morphology model for nano-powdered boron nitride lubricants." Cont 2nd Int Conf "Nanotechnology". Nekeri, Tbilisi. 2012.
- [41] E. Matović, Z. Branko. "Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties." Ceramics International 42.15 -2016.
- [42] N. Ferreira, T. Hilário. "A novel synthesis route to produce boron nitride nanotubes for bioapplications." Journal of biomaterials and nanobiotechnology 2.04 -2011.
- [43] S. Gorbachev, V. Roman. "Hunting for monolayer boron nitride: optical and
- SEVİNÇ. "Effect of sodium carbonate on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences 35.3 -2011.
- [25] C, Camurlu, H. Erdem. "Effect of Na₂CO₃ on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid." Ceramics International 37.6 -2011.
- [26] Ozkenter, A. Arda, H. Erdem Çamurlu, and N. Sevinc. "EFFECTS AND ROLES OF CaCO₃ AND CaO IN THE CARBOTHERMIC FORMATION OF h-BN." Journal of Ceramic Processing Research 13.5 -2012.
- [27] C. Çamurlu, H. Erdem, N. Sevinç, and Y.Topkaya. "Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Journal of the European Ceramic Society 28.3 -2008.
- [28] L. Kakiage, L. Masaki, T. Shoji, and H. Kobayashi. "Low- temperature carbothermal nitridation of boron oxide induced by networked carbon structure." Journal of the Ceramic Society of Japan 124.1 -2016.
- [29] C. Çamurlu, H. Erdem, Y. Topkaya, and N. Sevinç. "Catalytic effect of alkaline earth oxides on carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Ceramics International 35.6 -2009.
- [30] C. Çamurlu, H. Erdem, "Catalytic effect of potassium carbonate on carbothermic production of hexagonal boron nitride." Ceramics International 39.8 -2013.
- [31] A. Budak, Erhan, and Ç. Bozkurt. "Synthesis of hexagonal boron nitride with the presence of representative metals." Physica B: Condensed Matter 405.22 -2010.
- [32] C. Çamurlu, H. E., N. Sevinç, and Y.Topkaya. "Role of boron carbide in carbothermic formation of hexagonal boron nitride." Journal of materials science 41.15-2006.
- [33] Ahmed, Y. Momtaz, A. Zak. "Thermal properties and formation mechanism of h-BN nanoneedles synthesized via



- [54] A. Nagakubo. "Elasticity and hardness of nano-polycrystalline boron nitrides: The apparent Hall-Petch effect." *Applied Physics Letters* 105.8 -2014.
- [55] X. Wang, A. Haolin. "Recent progress in synthesis of two-dimensional hexagonal boron nitride." *Journal of Semiconductors* 38.3 -2017.
- [56] L. Aditya. "A review on insulation materials for energy conservation in buildings." *Renewable and sustainable energy reviews* 73 -2017.
- Raman signatures." *Small* 7.4 (2011): 465-468.
- [44] X. Yao, X. Yagang. "Large-scale production of two-dimensional nanosheets." *Journal of Materials Chemistry* 22.27 -2012.
- [45] H. Arenal, Raul, X. Blase, and A. Loiseau. "Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes: synthesis, characterization and theory." *Advances in Physics* 59.2 -2010.
- [46] X. Han, W. Qiang,. "Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets." *Applied Physics Letters* 93.22 -2008.
- [47] M. Salehirad, and M. Alavi Nikje. "Synthesis and characterization of exfoliated polystyrene grafted hexagonal boron nitride nanosheets and their potential application in heat transfer nanofluids." *Iranian Polymer Journal* 26.6 -2017.
- [48] A. Rasaki, S. Abolaji. "Synthesis and application of nano-structured metal nitrides and carbides: A review." *Progress in Solid State Chemistry* 50 - 2018.
- [49] M. Rand, J. Myron., and James F. Roberts. "Preparation and properties of thin film boron nitride." *Journal of the Electrochemical Society* 115.4 -1968.
- [50] A. Pakdel. "Boron nitride nanosheet coatings with controllable water repellency." *Acs Nano* 5.8 -2011.
- [51] P. da Silva, M. Wellington . "Synthesis of boron nitride nanostructures from catalyst of iron compounds via thermal chemical vapor deposition technique." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 89 -2017.
- [52] J. Haskins, T. Justin. "Control of thermal and electronic transport in defect-engineered graphene nanoribbons." *ACS nano* 5.5 -2011.
- [53] D. Meyer, C. Jannik "Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes." *Nano letters* 9.7 -2009.

تأثیر افزایش غلظت آهن بر خواص فیزیکی نانوذرات فریت روی-آهن

سیده اعظم هاشمی، محمود ناصری*، احسان نادری

دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* mahmoud.naseri55@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش نانو ساختارهای اسپینلی $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$ به روش عملیات گرمایی سنتز و حضور فارهای بلوری توسط پراش پرتوایکس (XRD) تأیید شد. اندازه و شکل نانوذرات، با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخص گردید. ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات مانند مغناطش اشباع (M_s)، واحدنگی مغناطیسی (H_c) و پسماند مغناطیسی (M_r) توسط دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) در دمای اتاق بررسی شد و مشخص گردید که نانوذرات روی، رفتار سوپر پارامغناطیس و نانوذرات فریت روی-آهن رفتار فرو مغناطیس دارند. وجود مدهای ارتعاشی فلز-اکسید به وسیله‌ی طیف-سنج مادون قرمز (FT-IR) در نانوذرات روی-آهن تأیید شد. با به کارگیری طیف‌سنج فربانپخش مرئی (UV-visible) مقادیر گاف انرژی در محلوده ۱/۹۸۰ تا ۲/۳۰ الکترون-ولت تخمین زده شد.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۱۸ فروردین ۱۳۹۸

پذيرش: ۲۸ مرداد ۱۳۹۸

کلید واژه:

عملیات گرمایی، مغناطش اشباع، گاف انرژی

(Co) از جمله‌ی این نانوذرات‌اند که با کوچکترین تغییر در اندازه این نانوذرات، خواص مغناطیسی و اپتیکی این مواد تغییر می‌کند. برای ساخت نانو فریتهای اسپینلی روش‌های مختلفی مانند سل-ژل، مایسل معکوس، فرایند میکرو امولسیون، هم‌رسوبی و... به کار گرفته شده است که از معایب این روش‌ها می‌توان به زمان واکنش طولانی، دماهای بالا، هزینه زیاد و تولید مواد سمی اشاره کرد [۶-۳]. توزیع کاتیون‌ها در ساختار اسپینل به سه صورت عادی، وارون و ترکیبی می‌باشد. جانشینی یون‌های مختلف در جایگاه‌های شبکه می‌تواند سبب تغییر در مغناطش کل ماده

۱- مقدمه

نانو مغناطیس شاخه‌ایی از فناوری نانو است که به بررسی رفتار مغناطیسی مواد در ابعاد نانو می‌پردازد. با گذار به ابعاد نانو، خواص مغناطیسی مواد بهشت تحت تأثیر اندازه‌ی نمونه قرار گرفته و ممکن است رفتاری کاملاً متفاوت با حالت حجمی از خود نشان دهدن [۱]. در چند دهه‌ی گذشته به دلیل جذابیت و کاربردهای گسترده‌ی نانوذرات، پژوهش‌های زیادی بر روی ساخت و بررسی این مواد صورت گرفته است [۲]. نانوفریتهای اسپینلی با فرمول MFe_2O_4 شامل یون‌هایی مانند Zn , Mn , Fe و Ni



استفاده شد. از طیفسنج تبدیل فوریه (FT-IR) برای تعیین ساختار مولکولی و شناسایی گروههای عاملی و دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزان (VSM) جهت اندازه گیری خواص مغناطیسی مواد مغناطیسی به کار گرفته شد و از طیفسنج فرابنفش-مرئی (UV-visible) برای تعیین گاف انرژی استفاده شد.

۲-۲ روش انجام آزمایش

نانوذرات فریت روی-آهن با استفاده از روش عملیات گرمایی که شامل مراحل مختلف: مخلوط کردن پیش ماده ها (mixing)، ژل شدن (gelation)، خشک کردن (drying)، آسیاب کردن (communite)، کلسینه کردن (calcination) می شود با غلظت های مختلف از آهن سنتز شدند. در ابتدا یک محلول آبی با حل $\frac{3}{5}$ گرم PVP در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای 36°C ۳ کلوین روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و سپس نیترات های آهن و روی با مقدارهای متفاوتی در فاصله اندکی از هم به محلول آبی اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت داخل آون با دمای 37°C ۳ کلوین قرار داده شد و در ادامه به مدت ۲۰ دقیقه آسیاب شد تا پودری صاف و یک دست بدست آید. در نهایت پودر حاصل به منظور کلسینه شدن و شکل گیری نانوبلور در دمای 73°C ۷ کلوین برای سه ساعت در کوره قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ بررسی نتایج طیفسنجی پراش پرتوایکس

برای بررسی ساختار و فازهای بلوری، پارامترهای شبکه،

شود. در چین شرایطی نحوه چیدمان یون ها نقش مهمی در برهم کنش مغناطیسی و خواص مغناطیسی ماده خواهد داشت [۷]. نانوذرات فریت روی-آهن دارای یک ساختار اسپینلی نرمال هستند که در آن کاتیون های Zn^{2+} با توجه به ویژگی خاص خود می توانند در جایگاه های چهار وجهی قرار بگیرند. این نانوذرات گزینه مناسبی برای استفاده در زمینه های مختلفی مانند دارو سازی، پزشکی، حسگرهای زیستی، فتوکاتالیست، تصویر برداری MRI، تشخیص باکتری های بیماریزا و به عنوان آند برای باتری های لیتیوم هستند [۸-۱۲]. در این مقاله نحوه ساخت و بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مغناطیسی نانوذرات فریت روی-آهن که به روش عملیات گرمایی سنتز شده گزارش می شود.

۲- فعالیت های تجربی

۲-۱ مواد و تجهیزات

در این پژوهش از آب مقطر به عنوان حلال و از پلی وینیل پیرولیدون (PVP) برای جلوگیری از کلوخه شدن ذرات و عاملی برای پایدار سازی این نانوذرات استفاده شد. نیترات روی $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات آهن $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ با درصد خلوص بالای ۹۹ درصد از شرکت Sigma Aldrich خردباری و مورد استفاده قرار گرفت. ساختار نانوذرات فریت روی-آهن با استفاده از پراش اشعه ایکس با طول موج $\lambda = 0.154\text{ \AA}$ آنگستروم مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ریخت شناسی و اندازه میانگین نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)



جدول ۱ - شعاع مکان چهار وجهی و هشت وجهی

فرمول شیمیایی	شعاع مکان چهار وجهی (A°)	شعاع مکان هشت وجهی (A°)	فریت
ZnFe ₂ O ₄	۰/۶۵	۰/۷	
Fe ₃ O ₄	۰/۵۵	۰/۷۵	

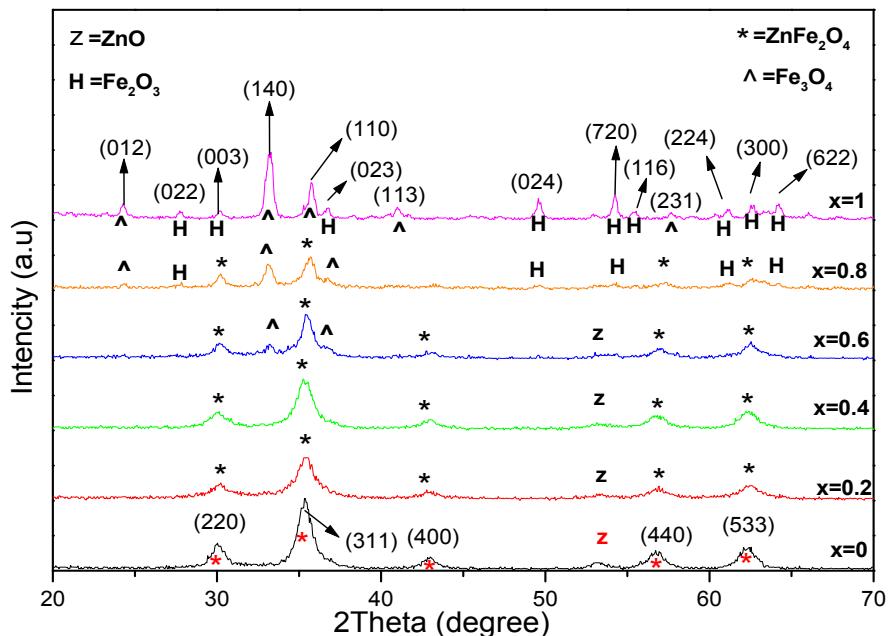
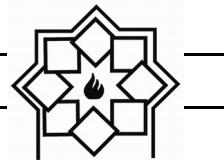
در ساختار بعضی از نمونه‌های کلسینه شده، صفحات برآگ، فازهای ناخالصی ZnO و α-Fe₂O₃ وجود دارد. وجود فاز ناخالصی α-Fe₂O₃ با ساختار کوراندوم حاکی از آن است که در این فاز، تمامی کاتیون‌های Fe⁺³ در جایگاه هشت وجهی قرار گرفته‌اند این در حالی است که در فریت Fe₃O₄ با ساختار اسپینل معکوس، تمامی کاتیون‌های Fe⁺² در جایگاه هشت وجهی و کاتیون‌های Fe⁺³ به طور یکسان در جایگاه‌های هشت وجهی و چهار وجهی توزیع شده‌اند. ترجیح کاتیون‌ها برای قرار گرفتن در جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی، به شعاع یونی کاتیون‌های آهن و روی بین‌نشین مکان‌ها و دما بستگی دارد. اندازه نسبی یون در مقایسه با اندازه مکان بین‌نشینی، مهمترین عامل در قرارگیری کاتیون‌ها در جایگاه‌های چهار وجهی و هشت وجهی است (جدول ۱). در دمای ۷۷۳ کلوین، اکسیژن در بعضی از نمونه‌ها به طور کامل حذف نشد و به همین دلیل حضور اکسید ناخالصی ZnO در بعضی از نمونه‌های قابل مشاهده است [۱۴-۱۶].

حضور ناخالصی و اندازه‌ی بلورها از طیف‌سنجی پراش پرتو X استفاده می‌شود. برای تعیین اندازه‌ی بلور با استفاده از رابطه شر [۱۳] از پیک شاخص در هر طیف استفاده شد. برای مثال برای فریت روی از پیک مربوط به صفحه پراش (۳۱۱) و برای فریت آهن از پیک مربوط به صفحه پراش (۱۰۴) استفاده شده است. ثابت شبکه و حجم واحد سلول نمونه‌ها به ترتیب از رابطه (۱) و (۲) محاسبه شد.

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

$$V = a^3 \quad (2)$$

که در این دو رابطه a ثابت شبکه، d فاصله‌ی صفحات برآگ، (hkl) اندیس‌های میلر مربوط به صفحات برآگ و V حجم واحد سلول می‌باشند. همانطور که در جدول (۱) مشاهده می‌شود با افزایش آهن در ترکیب، اندازه نانوذرات فریت روی-آهن افزایش و ثابت شبکه کاهش می‌یابد. قله‌های به دست آمده از شکل (۱) مربوط به الگوهای پراش ایکس نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۷۷۳ کلوین با نسبت (۱، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴، ۰/۲، ۰/۰) می‌باشند. برخی از صفحات پراش (۳۱۱)، (۲۲۰)، (۵۱۱)، (۴۲۲)، (۴۴۰) و (۰۰۴) در نمونه‌ها دیده می‌شود [۱۴]. ساختار اسپینل مکعبی برای نمونه فریت روی و آهن به ترتیب با الگوهای استاندارد (Fd3m ICDD PDF:22-1012) و (Ie3m ICDD PDF:00-039-0238) مطابقت داشتند.



شکل ۱- الگوی پراش پرتوایکس نانو ساختارهای فریت روی-آهن

جدول ۲- نتایج حاصل از پراش پرتوایکس برای $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$

نمونه	FWHM	2Θ	$Cos(\theta)$	$a(A^\circ)$	$V(A^\circ)$	Size(nm)
$x=0$	1/19	35/35	0.952	8/419	596/73	12
$x=0.2$	1/00.2	35/43	0.952	8/403	593/33	14
$x=0.4$	0/83	35/27	0.953	8/437	600/57	17
$x=0.6$	0/66	35/48	0.952	8/392	951/01	22
$x=0.8$	0/63	35/69	0.951	8/346	508/71	22
$x=1$	0/62	33/23	0.958	7/988	509/69	24

پالایش شده با ($x=0$ و $x=0.2$) می‌باشد. قلهای وارون جذبی اصلی در محدوده‌ی 60.2 تا $61.7 cm^{-1}$ مربوط به مدارتعاشی $O \leftrightarrow M_{octa}$ و $O \leftrightarrow M_{tetra}$ می‌باشد [۱۳]. قله وارون جذبی واقع در $2919 cm^{-1}$ مربوط به مدارتعاشی C-H از گروههای آلکیل است [۱۵]. قله وارون جذبی در 972 , 1513 , 1636 و $3735 cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به مدارتعاشی C-O-C.

۲-۳- بررسی نتایج طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR)

طیف‌سنجی مادون قرمز به منظور شناسایی ترکیب‌های آلی، گروههای عاملی و مدهای ارتعاشی موجود در ساختار نانوذرات به کار گرفته شده است. شکل (۲) نشان‌دهنده‌ی طیف‌سنجی FT-IR با عدد موجی بین 400 تا $4000 cm^{-1}$ برای دو نمونه

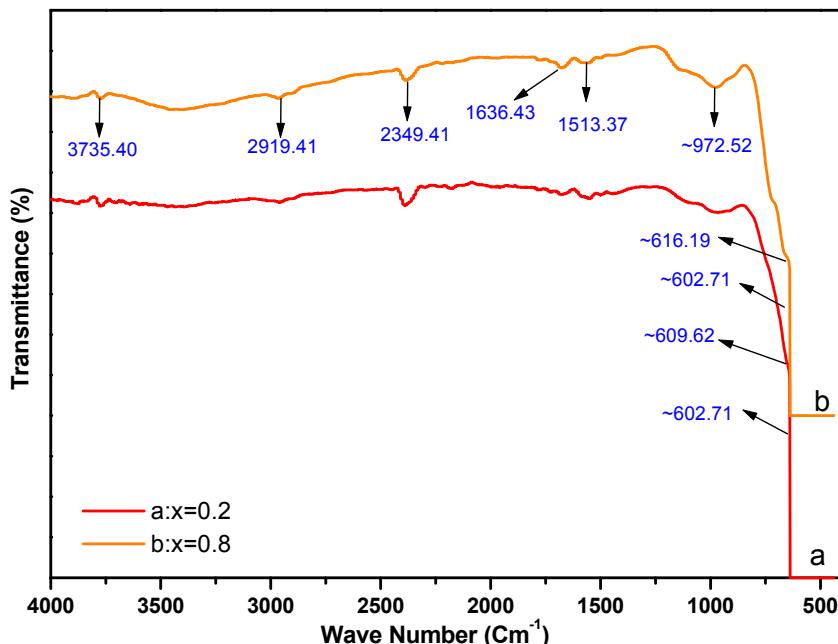


اشباع (M_s)، مغناطش پسماند (M_r) و وادارندگی مغناطیسی (H_c) نانوذرات $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$ که در جدول (۲) آمده است، نشان می‌دهد با افزایش مقدار Fe مقادیر مربوط به M_r ، M_s و H_c روند خاصی را طی نمی‌کند. این موضوع می‌تواند ناشی از چند حوزه‌ای بودن ماده‌ی مغناطیسی و همچنین تغییر در نحوه‌ی توزیع یون‌ها در جایگاه‌های مختلف شبکه با تغییر مقدار x برابر ۰، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ باشد. با تغییر مقدار Fe در ترکیب، برهم کنش یون‌ها در جایگاه‌ها مختلف شبکه نیز تغییر کرده و در نتیجه مغناطش اشباع نیز تغییر می‌کند. بنابراین چون حضور Fe در یک جایگاه خاص برای همه‌ی ترکیبات نامشخص است لذا مقایسه مغناطش‌های اشباع برای ترکیب‌های مختلف نیز کار دشواری است. مقادیر مختلف وادارندگی مغناطیسی (H_c) در X‌های مختلف به ساختار حوزه‌ها، اندازه بحرانی و نیز ناهمسانگردی بلور بستگی دارد [۱۹].

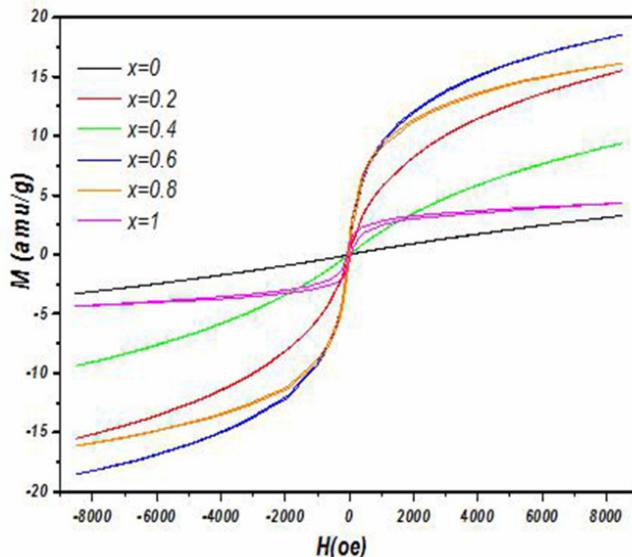
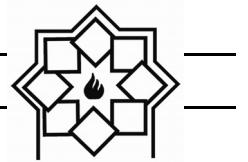
C=O و O-H می‌باشد. قله وارون جذبی در حوالی ۲۳۴۹cm^{-۱} به حضور دی‌اکسید کربن جذب شده روی سطح نانوذرات مربوط می‌شود [۱۷، ۱۸].

۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی

ویژگی‌های مغناطیسی نانوفریت‌های اسپینلی به عوامل متعددی مانند شرایط آماده‌سازی نمونه، مواد اولیه، دمای کلسینه و ... بستگی دارد که با تغییر هر یک از این عوامل، اندازه و نحوه‌ی توزیع یون‌ها در جایگاه‌های مختلف شبکه تغییر کرده و این مواد رفتار مغناطیسی متفاوتی از خود نشان می‌دهند [۱۶]. با توجه به نمودار حلقه پسماند مغناطیسی شکل (۳) نانو فریت روی رفتار سوپر پارامغناطیس و نانو ترکیب فریت روی- آهن و فریت آهن رفتار فرومغناطیس دارند. اگر چه یک ماده مغناطیسی بوده و با افزایش آن در نانو ترکیب مورد نظر انتظار داریم سبب افزایش مغناطش اشباع شود ولی نتایج مربوط به مقادیر مختلف مغناطش



شکل ۲- طیف FT-IR نمونه $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$

شکل ۳- نمودار حلقه پسماند مغناطیسی نمونه $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$

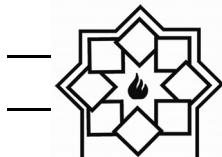
که در تصاویر نیز مشاهده می‌شود با افزایش مقدار آهن، توزیع نانوذرات به طور یکنواخت صورت گرفته و اندازه‌ی نانوذرات نیز رو به افزایش است که با نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس مطابقت خوبی دارد. برخی از این نانوذرات دارای انباشتگی هستند که می‌توان آن را به برهmekنیش مگنتو استاتیک بین ذرات نسبت داد. دلیل دیگر این انباشتگی ناشی از این امر است که در هنگام کلسینه کردن در دمای بالا، سطوح ذرات ذوب شده و ذرات همسایه در هم آمیخته شده و اصطلاحاً کلوخه می‌شود [۲۰ و ۲۱].

۴-۳- بررسی خواص اپتیکی

اساس کار طیفسنج جذبی مرئی-فرابینش، اندازه‌گیری میزان جذب یک پرتو نوری توسط یک نمونه در محدوده‌ی طول موج ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر است. جذب نور در ناحیه مرئی-فرابینش با توجه به اینکه الکترون‌های لایه ظرفیت را تحریک می‌کند، می‌تواند منجر به تعیین ضریب جذب نوری (α) و گاف انرژی (E_g) شده که این پارامترها در بررسی کاربردهای اپتیکی

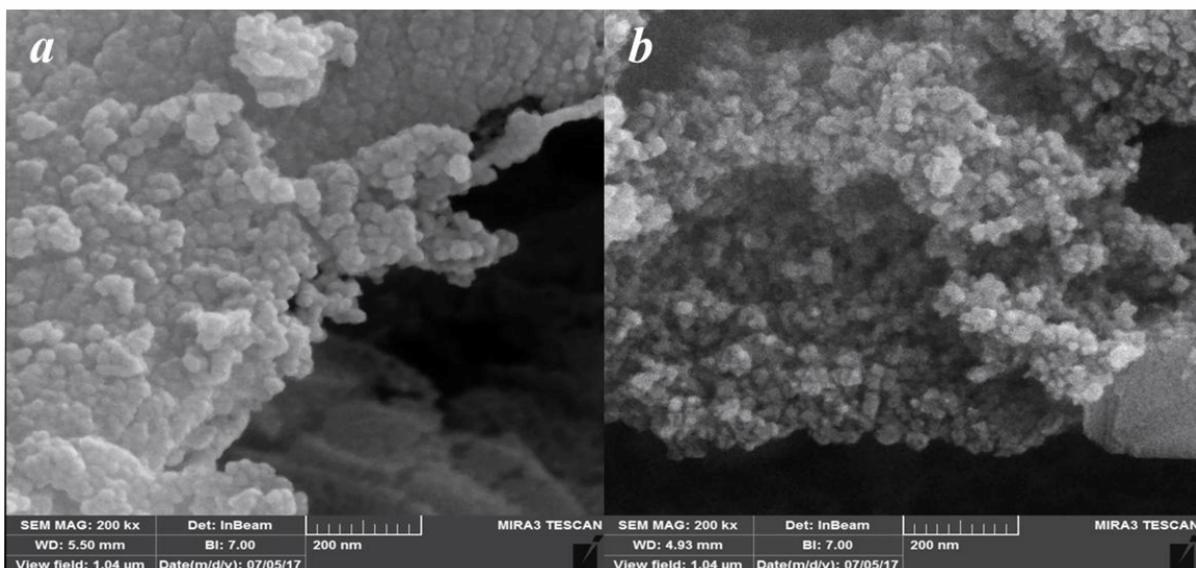
۴-۳- بررسی ریخت‌شناسی و اندازه نانوذرات

شکل (۴) و (۵) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) برای نانوذرات فریت روی-آهن را نشان می‌دهد. در شکل (۴) تصویر a مربوط به نمونه‌ای با $x = 0/2$ و تصویر b مربوط به نمونه‌ای با $x = 0/8$ است. همانطور که مشاهده می‌شود نانو ذرات دارای ابعاد نانومتر بوده و به صورت مجزا از یکدیگر تشکیل شده و دارای توزیع و اندازه یکنواختی هستند. اندازه میانگین نانوذرات از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) برای دو نمونه $x = 0/2$ و $x = 0/8$ به ترتیب برابر $18/5$ و $18/15$ نانومتر بدست آمد همچنین میانگین اندازه نانوذرات با استفاده از آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، برای فریت روی (شکل a) 18 و برای نانو ذرات فریت آهن (شکل b) 25 نانومتر به دست آمد. همانطوری

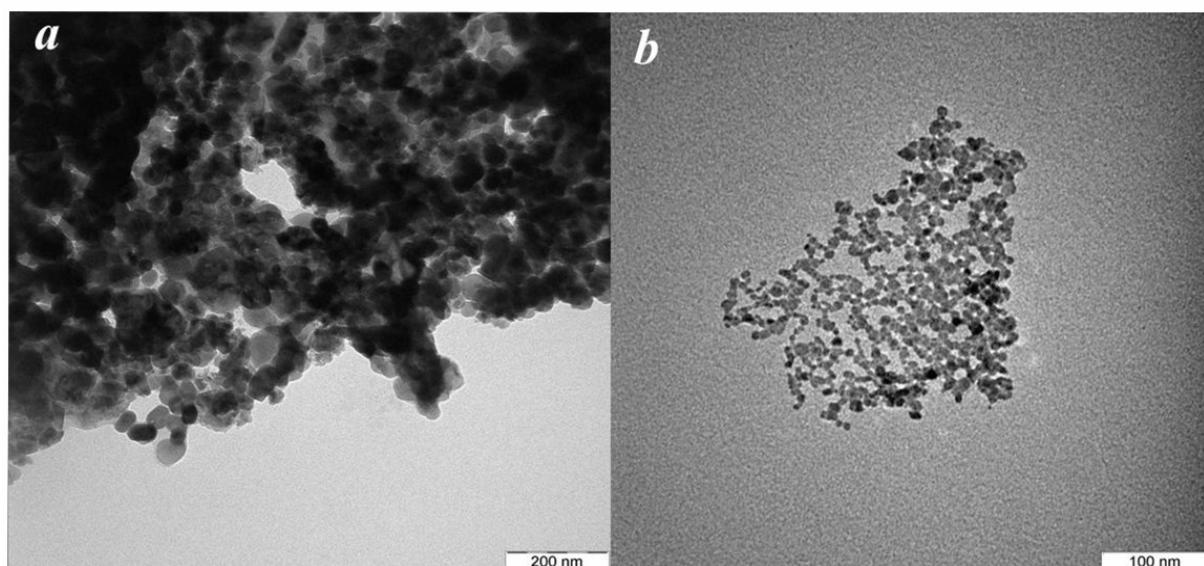


ناشی از رسانایی الکتریکی بالای فریت آهن نسبت به فریت روی باشد همچنین با افزایش اندازه نانوذرات فضای بین اتمی و دامنه ارتعاشات اتمی نیز افزایش یافته و پتانسیل الکترون‌ها در ماده کاهش می‌یابد و در نتیجه اندازه گاف انرژی نیز کاهش می‌یابد [۲۲و۲۳].

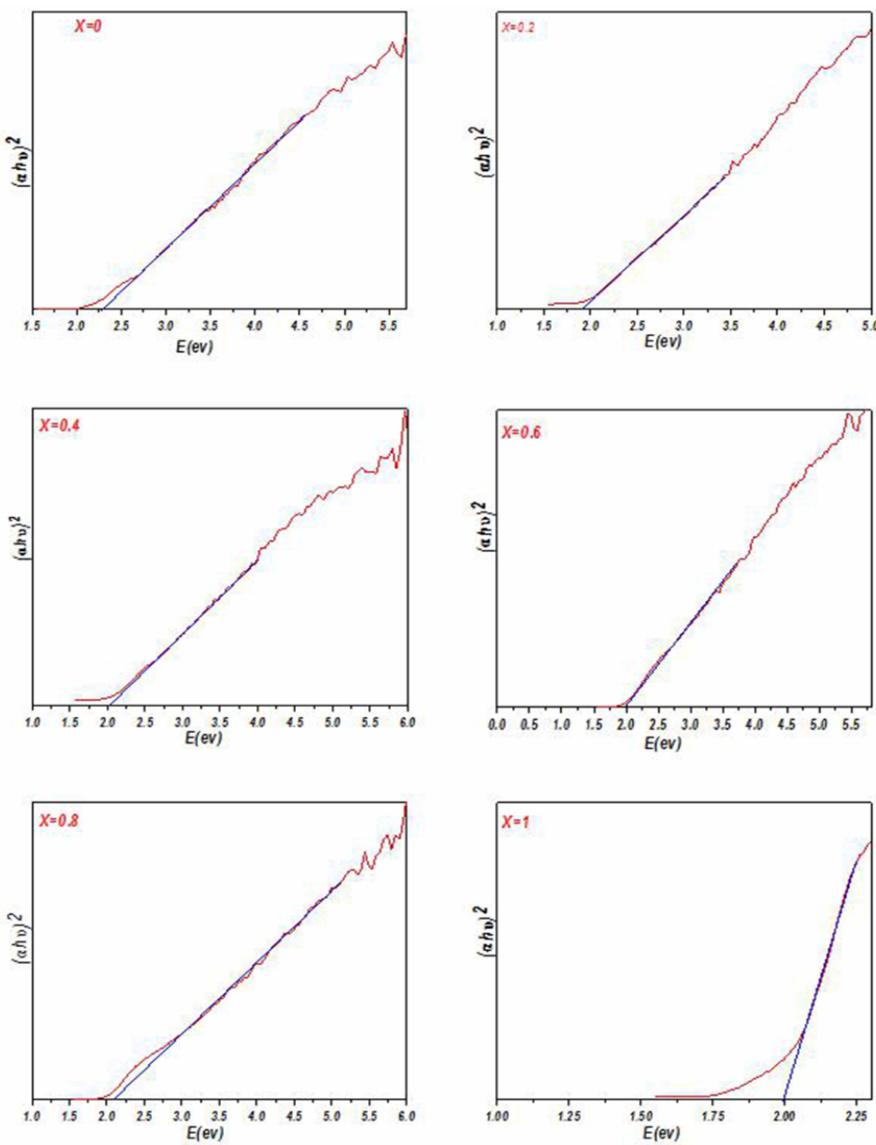
مواد اهمیت بسیاری دارند. برای تعیین مقادیر گاف انرژی (E_g) از رابطه‌ی مشهور تاک استفاده شد. همانطور که در شکل‌های (۶) نیز قابل مشاهده است با افزایش مقدار آهن، مقدار گاف انرژی از $2/30$ به $1/98$ الکترون‌ولت کاهش یافت (جدول ۳). کاهش گاف انرژی فریت آهن نسبت به فریت روی می‌تواند



شکل ۴ - تصاویر FESEM $Zn_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ (b) , $Zn_{0.8}Fe_{2.2}O_4$ (a)



شکل ۵ - تصاویر TEM Fe_3O_4 (b) , $ZnFe_2O_4$ (a)



شکل ۶- نمودار مربوط به گاف انژی نانوذرات فریت

جدول ۳- پارامترهای مغناطیسی و گاف انرژی نانو ترکیب $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$

E_g	$R = \frac{M_r}{M_s}$	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	نمونه
۲/۳۰۲	۰/۰۸	۱/۳۴	۱/۸۴	۳/۳	X=+
۲/۱۹	۰/۰۴	۰/۳۸	۱۲۳	۱۵/۵۲	X=+/₂
۲/۱۷	۰/۱۸	۲/۳۷	۲۸/۸۳	۹/۳۸	X=+/_4
۲/۱۵	۰/۲۳	۲/۷۳	۶۳/۹۹	۱۸/۵۴	X=+/_6
۲/۱۲	۰/۰۳	۰/۱۱	۹۳/۷۳	۱۶/۱۳	X=+/_8
۱/۹۸	۰/۲۴	۱/۰۷	۱۰۲/۳۸	۴/۳۴	X=1



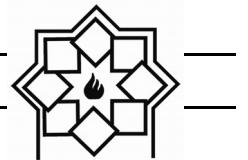
- of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method”, *Nanomaterials*, Vol. 2010, pp. 75-83, 2010.
- [4] M. Naseri, E. B. Saion, H. Abbastabar Ahangar, M. Hashim, A. H. Shaari, “Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method”, *Powder Technology*, Vol. 212, pp. 80–88, 2012.
- [5] M. Naseri, M. K. Halimah, A. Dehzangi, A. Kamalianfar, E. B. Saion, B. Y. Majlis, “A comprehensive overview on the structure and comparison of magnetic properties of nanocrystalline synthesized by a thermal treatment method”, *Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 75, pp. 315-327, 2014.
- [6] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang, X. Deng, “Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticles and their Magnetic Properties”, *Procedia Engineering*, Vol. 27, pp. 632-637, 2012.
- [7] D. S. Mathew, R. Sh. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions”, *Chemical Engineering*, Vol. 129, pp. 51-65, 2007.
- [8] R. Y. Hong, B. Feng, L. L. Chen, G. H. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng, D. G. Wei, “Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated Fe_3O_4 magnetic nanoparticles”, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 42, pp. 290-300, 2008.
- [9] M. Pal, S. Lee, D. Kwon, J. Hwang, H. Lee, S. Hwang, and S. Jeon, “Direct immobilization of antibodies on Zn-doped Fe_3O_4 nanoclusters for detection of pathogenic bacteria Ana”, *Chimica Acta*, Vol. 952, pp. 81–87, 2017.
- [10] X. Tang, X. Hou, L. Yao , S. Hu, X. Liu, and L. Xiang, “ Mn-doped ZnFe_2O_4 nanoparticles with enhanced performances as anode materials for lithium ion batteries Mater” *Materials Research Bulletin*, Vol. 57, pp. 127–134, 2014.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوبورها $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ با میزان آلایش $(x=0, .1, .2, .3, .4)$ به روش عملیات گرمایی سنتز شدند. اندازه بلورکها با استفاده از رابطه شرر در گستره ۱۲-۲۴ نانومتر به دست آمد. با افزایش میزان آلایش Fe^{2+} اندازه نانوذرات افزایش و ثابت شبکه کاهش یافت. نتایج حاصل نشان داد که با تغییر مقدار Fe در ترکیب، برهم کنش یون‌ها در جایگاه‌ها مختلف شبکه نیز تغییر کرده و مغناطش اشباع نیز برای ترکیب‌های مختلف، تغییر می‌کند و در نتیجه روند ثابتی برای مغناطش اشباع و وارندگی مغناطیسی نداشته باشیم. همچنین مشخص شد که نانو فریت روی رفتار سوپرپارامغناطیس و فریت آهن و ترکیب‌های فریت روی-آهن رفتار فرومغناطیس دارند. گاف انرژی این نانوذرات گستره $1/98-2/30$ الکترون ولت به دست آمد که نشان می‌دهد این نانوذرات نیم‌رسانا هستند و گرینه‌ی مناسبی برای فرآیند فتوکاتالیستی به شمار می‌روند.

مراجع

- [1] C. Murugesan, G. Chandrasekaran, “Structural and Magnetic Properties of $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ Ferrite Nanoparticles”, *Superconductivity and Novel Magnetism*, Vol. 29, pp. 2887–2897, 2016.
- [2] A. Hajalilu, S. A. Mazalan, “A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties combustion Synthesis”, *Applied Physics A*, Vol. 6, pp. 122-280, 2016.
- [3] M. Naseri, E. B. Saion, H. Abbastabar Ahangar, A. H. Sharri, M. Hashim, “Simple Synthesis and Characterization



- adsorbent of Fe_3O_4 /PVA/spent coffee grounds”, Separation Science and Technology, 2019.
- [18] M. Naseri, E. B Saion, M. Hashim, A. H. Shaari, & H. A. Ahangar, “Synthesis and characterization of zinc ferrite nanoparticles by a thermal treatment method”, Solid State Communications, Vol. 151, pp. 1031-1035, 2011.
- [19] S. M Hoque, M. S. Hossain, S. Choudhury, S. Akhter, F. Hyder, “Synthesis and characterization of ZnFe_2O_4 nanoparticles and its biomedical applications”, Materials letters, Vol. 162, pp. 60-63, 2016.
- [20] M. Chireh, M. Naseri, “Effect of calcination temperature on the physical properties of LiFe_5O_8 nanostructures”, Advanced Powder Technology, Vol. 30, pp. 952-960, 2019.
- [21] M. G. Naseri, R. Ghasemi, “Structure and physical properties of $\text{Fe}_6\text{O}_8/\text{Ba Fe}_6\text{O}_{11}$ nano structure”, J Magn Magn Mater, Vol. 406, pp. 200–206, 2016.
- [22] N. Kislov, S. S. Srinivasan, Y. Emirov, & E. K. Stefanakos, “Optical absorption red and blue shifts in ZnFe_2O_4 nanoparticles”, Materials Science and Engineering: B, Vol. 153, pp. 70-77, 2008.
- [23] A. Sutka, G. Mezinskis, D. Jakovlevs, and V. Korsaks, “Sol-gel combustion synthesis of CdFe_2O_4 ferrite by using various reducing agents”, Australian Ceramic Society, Vol. 49, pp. 136, 2013.
- [11] M. P. Pilani, “Magnetic Fluids: Fabrication, Magnetic Properties, and Organization of Nanocrystals”, Advanced Functional Materials, Vol. 11, pp. 323, 2001.
- [12] M. Zamani, E. Naderi, M. Aghajanzadeh, M. Naseri, A. Sharafi, H. Danafar, “ $\text{Co}_1-\text{XZnxFe}_2\text{O}_4$ based nanocarriers for dual-targeted anticancer drug delivery: Synthesis, characterization and in vivo and in vitro biocompatibility study”, Molocular Liquid, Vol. 274, pp. 60–67, 2019.
- [13] H. P. Klug, & L. E. Alexander, “X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition”, X-ray spectrometry, Vol. 4, pp. 992, 1975.
- [14] P. Mohn, “Magnetism in the solid state: an introduction”, Springer Science & Business Media, 2006.
- [15] م. ناصری، الف. نادری، الف. سایون، ”مطالعه خواص نانوذرات فریت سنتز شده به روش عملیات گرمایی”， نانومقیاس، شماره یک بهار ۱۳۹۵
- [16] A. Goldman, “Modern ferrite technology”, Springer Science & Business Media, 2006.
- [17] V. T. Le, T. M. Pham, D. V. Dat, O. Lebedeva, “Removal of Pb(ii) ions from aqueous solution using a novel composite

واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی

واژگان مصوب:

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

^۱ مترادف



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



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



جدول واژه‌های مصوب سرامیک

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

راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسنده‌گان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

(۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

مقدمه یا مرور منابع مطالعاتی، فعالیت‌های تجربی، نتایج و بحث، نتیجه‌گیری، مراجع همچنین مشخصات کامل نویسنده‌گان همراه با محل کار بدون ذکر القاب و عنوان‌به 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 شکل‌ها (فایل اصلی جداول و شکل‌ها (TIF) به صورت جداگانه نیز ارسال گردد)

(شکل‌ها با کیفیت حداقل dpi ۳۰۰ باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

- زمینه جداول و شکل‌ها به رنگ سفید باشند.
- متن و اعداد داخل جداول و شکل‌ها به 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 نویسنده‌گان و محل کار نازنین ۱۴، فاصله خطوط با فاصله خط ۱/۵ (line space 1.5)، تعداد صفحات حدود ۱۰ صفحه

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

مثال:

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

- شیمی تجزیه پیشرفته، دکتر محمد ادريسی، ۱۳۸۱، انتشارات امید مجده

• مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

(۶) پس از تحويل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن و یا تغیر نام هیچ یک از نویسنده‌گان 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 نویسنده‌گان 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 می‌گیرند.

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

The Effect of Increasing of Iron Concentration on the Physical Properties of Zinc-Iron Ferrite Nanoparticles

Sayyedeh Aazam Hashemi, Mahmoud Naseri*, Ehsan Naderi

Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

* mahmoud.naseri55@gmail.com

Abstract: In this research, zinc-iron ferrite nanoparticles were synthesized by thermal treatment method. The presence of crystalline phases by X-ray diffraction (XRD) was determined by X-ray diffraction (XRD), which confirmed the presence of crystalline phases in all nanoparticles. The particle size and morphology of the nanoparticles were obtained using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM), respectively. The magnetic properties of nanoparticles, such as saturation magnetization (M_s) and coercivity field (H_c), and remanent magnetization (M_r) were carried-out by vibrational sample magnetometer (VSM) at room temperature which showed that zinc and iron ferrite nanoparticles had superparamagnetic and ferromagnetic behaviors, respectively. The existence of metal oxides vibration modes were confirmed by a Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) in all of nanoparticles. The band gap energies were estimated by UV-vis absorption in the range of 1.98 to 2.30 eV, which confirmed $Zn_{1-x}Fe_xFe_2O_4$ spinel nanostructures were semiconductors

Keywords: thermal treatment, saturation magnetization, band gap energy.

Properties, Application and Synthesis Methods of Boron Nitride Powder

Amir Sadri Ghavidel¹, Mehri Mashhadi²

¹ Master student at Iran University of Science & Technology

² Assistant professor of malek ashtar University of Technology

* amirsghavidel@gmail.com

Abstract: h-BN is a multipurpose ceramic material, with exceptional properties and a wide area of application in industry. It is structurally similar to graphite and it resists oxidation to higher temperatures than graphite. It is used in powder form as a mold release agent in metal casting, as a high temperature lubricant or even in cosmetics. hBN can be shaped by hot-pressing and is used as molds or crucibles for liquid metal handling and as electrical insulator parts . Consumption of hBN has increased in the last decades as a result of its unique properties and its utilization in composite materials . hBN reduces the thermal expansion and friction coefficients, increases thermal conductivity and use temperatures of polymer matrix composites. hBN has also been widely used in ceramic matrix composites to improve thermal shock resistance and machinability . One of the uses of this material in the military industry is in the discussion of bullets and Khan light gun pillows that act as a friction and deviation reducer and increase the speed and point of a higher level as a coating on the surface of the bullet or Khan's gun barrel. Because of the high consumption of this ceramic, various inexpensive methods are under investigation. This paper covers a variety of methods for synthesizing hexagonal nitride powder with an emphasis on the carbothermal method and, in brief, the synthesis of other forms of boron nitride, such as hollow spheres, nanoparticles, nanoparticles, and two-dimensional nanostructures.

Keywords: Hexagonal Nitride, Carbothermal Synthesis, Nuclear Application and Bullet Coating.

Effect of Current Density on the Microstructure and Polarization Resistance of Ni-P-TiO₂-ZrO₂ Composite Coating

Hosein Khodavirdilou, Hadi Ebrahimifar

**Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanical and Materials Engineering,
Graduate University of Advanced Technology**

* H.Ebrahimifar@kgut.ac.ir

Abstract: Composite coatings with nickel matrix and ceramic reinforcement particles have high ability to improve surface properties, such as good corrosion and abrasion resistance. In this study, Ni-P composite coating was coated with ZrO₂ and TiO₂ ceramic particles on the AISI 316 steel substrate through direct current plating method. The effect of the current densities of 20, 30, 40 and 50 mA/cm² on the microstructure and corrosion resistance was investigated. Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the microstructure. In order to investigate the corrosion behavior of the coatings, potentiodynamic polarization test was used in aqueous NaCl solution of 3.5%. The results of SEM and EDX analysis showed that the coating produced at current density of 40 mA/cm² was more uniform and had more deposition of titanium oxide and zirconium oxide particles. Also, the polarization results showed that the corrosion resistance of the coated specimen in the current density of 40 mA/cm² ($R_p = 12.3030\text{ M}\Omega$) was higher than that of the coated in current density of 20 ($R_p = 12.1950\text{ K}\Omega$), 30 ($R_p = 22.2710\text{ K}\Omega$) and 50 mA/cm² ($R_p = 8.34020\text{ K}\Omega$). In the higher or less current densities, the coatings were not uniform.

Keywords: Composite coating, ZrO₂, TiO₂, Microstructure, Polarization.

Electrical Conductivity Anomaly in Silver Vadadium-Tellurite Glasses at Temperatures Higher than a Characteristic Temperature: Evidence for an Ionic-Nonadiabatic Polaronic Mixed Conduction

Zahra Esmaeili Tahan, Dariush Souris*

Department of Physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Iran

* d.souri@gmail.com

Abstract: Electrical conduction anomaly was observed in the mixed ion-polaron regime for $x\text{Ag}_2\text{O}-40\text{TeO}_2-(60-x)\text{V}_2\text{O}_5$ glassy system with $0 \leq x \leq 50$ mol%, which were prepared by common melt quenching method. For the understudied glasses, the temperature dependence of dc electrical conductivity was measured from a characteristic temperature to 380 K, which certified their semiconducting nature. The measured conductivity values at a typical temperature of 300 K were within the range of $5.88 \times 10^{-3} - 33 \times 10^{-3}$ Scm⁻¹, which indicate the decreasing trend of electrical conductivity with increasing of silver oxide content for $x=0-30$ and an increasing trend for $x=40-50$. With increase of Ag₂O content within the range of $20 \leq x \leq 50$, and especially for $x \geq 40$ mol%, the conduction mechanism changes from polaronic to ionic-polaronic, which is an evidence for the anomaly in conduction mechanism. For the present samples, at temperatures above a characteristic temperature, the electrical conduction mechanism obeys the non-adiabatic small polaron hopping (NASPH) between the vanadium ions, and the values of charge carrier mobility and charge carrier density, as important parameters in electrical investigations, were determined in NASPH regime. Also, the study of the density of non-bridging oxygens (NBOs) indicates the effect of Ag₂O on the glass thermal stability and fragility, implying on the sample with critical $x=20$ as the highest thermal stable glass.

Keywords: Supercapacitor, Nanocomposite, Metal-organic framework, Gr Mixed ionic-polaronic conduction, Rapid melt quenching, Non-adiabatic small polaron hopping, Density of non-bridging oxygens aphene.

Rhological Behavior of Injectable Bioactive Glass/Gelatin Pastes Used for Bone Replacement

Mehri Sohrabi¹, Bijan Eftekhari Yekta^{1*}, Hamid reza Rezaie¹, Mohammad Reza Naimi-Jamal²

¹School of Metallurgy & Materials Engineering, Iran University of Science and Technology,
Tehran, Iran

² Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

* beftekhari@iust.ac.ir

Abstract: Injectable pastes are a group of bioactive materials which are used in various forms in the living organism. The bioactivity of these materials are derived from calcium phosphate powder and/or a bio-glass composition. These materials are not injectable; however, they will be when suitable polymers such as chitosan, gelatin, sodium alginate, hyaluronic acid, etc. added to the paste. In this research, the authors have tried to prepare a bioactive injectable glass/polymer paste via mixing a sol-gel derived glass powder, based on the SiO₂-CaO-P₂O₅ system, with polymer's solution of gelatin. The rheological behavior and the injectability of the pastes were also investigated. The results showed that the paste was well-injected; however, it showed an undefined rheological behavior. The maximum viscosity of the paste was 8.88×10 Pa.s and it was washed out during its immersion in a simulated body fluid with time and reached to approximately 60wt.% of its initial weight after 48h. According to microstructural analysis, mineralogical phase analysis and Fourier Transform IR spectrometry analysis, the paste showed bioactivity after 14 days immersion in SBF solution.

Keywords: bioactive glass, rheology, injectability, nanocomposite.

Investigation of cComposite Powder Synthesis (Al_2O_3 - W_xSi_y - W_xB_y) in Aluminothermic Combustion System ($\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3$) Using Thermal Analysis

Afshin Amiri Moghaddam, Mahdi Kalantar*

Yazd University

* mkalantar@yazd.ac.ir

Abstract: Composites that are including silicide of tungsten and boride of tungsten intermetallic compound have properties such as high hardness, relatively good thermal shock, chemical stability and high strength at high temperature. The purpose of this investigation is evaluation of phase and microstructure of alumina base composite reinforced by boride and silicide of tungsten in three systems 1- $\text{Al}+\text{Si}+\text{WO}_3$, 2- $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{WO}_3$ and 3- $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3$ by combustion synthesis method in different thermal analysis experiments. In this study starting materials according to stoichiometric ratio were mixed by ball-milling under atmosphere of argon for 10 hours. The XRD results don't show any new phase during ball-milling even up to 10 hours. Differential thermal analysis (DTA) and thermal gravity analysis (TGA) were conducted on different mixture of starting material. The results show a compact microstructure of W_xB_y (mostly WB) and W_xSi_y (mostly WSi₂) as secondary phases in alumina matrix. There is a lower temperature for forming of tungsten silicide (W_xSi_y) compared with tungsten boride (W_xB_y). The presence of Si in the $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{WO}_3$ system facilitates the formation of tungsten borides. Tungsten boride grains are coarser and more elongated than silicide tungsten grains.

Keywords: Alumino thermic combustion synthesize, $\text{Al}+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Si}+\text{WO}_3$ system, Phase composition, Differential thermal analysis, Gravity analysis, Microstructure Study

Tow-Step Synthesis of Aluminum Oxynitride (AlON) via Carbothermal and Nitridation Route

Sima Kamali*, Mohamad Masoud Mohebi, Mohamad Rezazade, Mohamad Hasan Taherian
Department of Materials Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

* Sima.kamali72@yahoo.com

Abstract: The aim of this research was to study synthesize gamma aluminum oxynitride powder with cubic spinel structure. In order to carry out this process, carbothermal reduction and nitridation of α -alumina as starting powder was used. This process was carried out in two steps, that in the first step at 1550°C, a portion of α -alumina was reacted with carbon and aluminum nitride (AlN) was formed, then in the second step at 1750°C, the residual alumina reacted with aluminum nitride, and aluminum oxynitride was formed. In order to achieve the dominant phase of aluminum oxynitride, different amounts of carbon (5, 10, 15 and 20 wt%) were used and the weight percentages of the middle phases at 1550°C, 1600°C and 1650°C were investigated for optimal sample. The results indicate that the highest percentage of aluminum oxynitride is present in 10 wt% of carbon.

Keywords: AlON, nitridation, transparent ceramic, synthesis

**Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering**

Vol. 8, No. 2, 2019

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 Tavous Research Institute

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 8, No. 2, 2019
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. J. Javadpour

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. GolestanFard

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

Prof. H. Sarpoolaky

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

Prof. A. Kianvash

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

Prof. F. MoztarZadeh

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

Prof. B. Eftekhari

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

Dr. M. A. Faghihi-Sani

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. A. Nemati

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

Dr. M. Solati

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

Dr. E. TaheriNassaj

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

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

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399 Fax.: +9821-77899399

E-mail: Info@ijcse.ir

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228