



(علمی - پژوهشی)

دوره‌ی هشتم شماره‌ی ۴ زمستان 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 سربولکی، 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 - ۱۶۸۴۵ تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹ دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: Info@ijcse.ir

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

- ﴿ دکتر علیرضا آقایی- پژوهشگاه مواد و انرژی
- ﴿ دکتر سعید باغشاهی- دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)
- ﴿ دکتر سیروس جوادپور- دانشگاه شیراز
- ﴿ دکتر محمد رضوانی- دانشگاه تبریز
- ﴿ دکتر عبدالرضا 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 طاوس مشهد

داوران این شماره:

- ﴿ دکتر جعفر جوادپور- دانشگاه علم و صنعت ایران
- ﴿ زهرا درخشی- شرکت درداران سریر
- ﴿ دکتر رحیم نقی‌زاده- دانشگاه علم و صنعت ایران
- ﴿ دکتر آدرینه ملک خاچاطوریان- دانشگاه صنعتی شریف
- ﴿ دکتر سوسن رسولی- پژوهشگاه صنایع رنگ
- ﴿ دکتر امیر ارشاد لنگرودی- پژوهشگاه پلیمر
- ﴿ دکتر علی اصغر بهنام قادر- پژوهشگاه مواد و انرژی
- ﴿ دکتر هاجر احمدی مقدم- دانشگاه شهرکرد
- ﴿ دکتر رسول صراف ماموری- دانشگاه تربیت مدرس

فهرست مقالات

- ۱ اثر نوع پودر و افزودنی CaO بر خواص SiC سینتر شده به روش بدون فشار در سیستم افزودنی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ راضیه اسحاقیان، ناصر احسانی، حمیدرضا بهاروندی، مینا سعیدی حیدری
- ۱۵ بهبود خواص نانو مکانیکی آلیاژ NiTi بوسیله اعمال پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم با روش کند و پاش مغناطیسی هاشم سعیدی، علی شانقی، علیرضا سوری
- ۲۹ بررسی سینتیک رشد دانه‌ها در منیزیای متراکم شده به روش زینتر قوس پلاسما رضا پورنجد، سید علی حسن زاده تبریزی، رضا ابراهیمی کهریزسنگی، امیر الحاجی، امیرعباس نوربخش
- ۴۳ بررسی خواص رنگی نانورنگدانه آبی CoAl_2O_4 ساخته شده به روش همرسوبی و چاپ آن بر روی سرامیک اعظم امینی، محسن خواجه امینیان، رضا دهقان بنادکی، محمد خواجه مهریزی
- ۵۷ مطالعه اثر پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) بر خواص ساختاری و فتوکاتالیستی نانوذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) نادر قبادی، سید علی حسینی مرادی، ناصر میری
- ۶۹ سنتز میکروپودر نیمه هادی Ag_2O_2 به روش الکترولیز پلاسما و مشخصه‌یابی اپتیکی آن مسعود رضوانی جلال، سعید ابراهیمی، حسین حجتی، جواد رضوانی جلال
- ۸۱ سنتز نانو ذرات کاربید زیرکنیم به روش سل-ژل و تعیین مشخصه‌های پودر تولیدی ابوالحسن نجفی، غلامرضا خلح، سید حسین موسویزاده
- ۹۱ ارزیابی سمیت سلوی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت فلورورآپاتیت-شیشه زیست فعال ۴۵S5 فاطمه میرجلیلی، صاحبعلی منافی، ریحانه رشادی

اثر نوع پودر و افزودنی CaO بر خواص SiC سینتر شده به روش بدون فشار در سیستم افزودنی $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$

نوع مقاله: علمی پژوهشی

راضیه اسحاقیان، ناصر احسانی، حمیدرضا بهاروندی، مینا سعیدی حیدری*

مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* Minasaeedi85@gmail.com

چکیده:

در این تحقیق تأثیر استفاده از دو نوع پودر مختلف کاربید سیلیسیم شامل (β - SiC) و (β - $\text{SiC}-2$) و همچنین مقادیر مختلف افزودنی CaO شامل $0/40$ و $0/10$ درصد وزنی بر رفتار سینتر $\text{SiC}+\alpha\text{-SiC}$ سینتر شده به روش بدون فشار با سیستم افزودنی $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ مورد بررسی قرار گرفته است. در تمامی نمونه‌ها نسبت موای $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Y}_2\text{O}_3$ برابر با $3:2$ و مجموع درصد وزنی افزودنی‌ها در مقدار ثابت 9 درصد وزنی ثابت در نظر گرفته شد. نمونه‌ها در دمای 1900 درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت در اتمسفر آرگون سینتر شدند. نتایج نشان دهنده این است که چگالی نسبی، مدول الاستیک، میکروسختی و چرمگی شکست نمونه‌های سینتر شده از پودر $\text{SiC}-2$ بیشتر از پودر $\text{SiC}-1$ می‌باشد. همچنین با افزودن CaO تا $4/0$ درصد وزنی دو نوع پودر سینترپنیری افزایش یافته و سپس با افزایش آن تا $1/0$ درصد وزنی سینترپنیری کاهش یافته است. بیشترین میزان چگالی نسبی و مدول الاستیک در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر $\text{SiC}-1$ به ترتیب برابر با $10/16 \text{ GPa}$ و $273/99 \pm 11/00 \text{ GPa}$ و در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر $\text{SiC}-2$ به ترتیب برابر با $92/34 \text{ GPa}$ و $344/55 \pm 1/40 \text{ GPa}$ است. همچنین بیشترین میزان میکروسختی و چرمگی شکست در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر $\text{SiC}-2$ در $4/0$ درصد وزنی CaO و به ترتیب برابر با $19/51 \pm 1/2 \text{ GPa}$ و $4/7 \pm 0/5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ به دست آمده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۷ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۱ مهر ۱۳۹۸

کلید واژه:

کاربید سیلیسیم، سینتر بدون فشار،

 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$

سینترپنیری

الاستیک بالا است. این ماده دارای بیش از 200 دگرشکل^۱

مختلف که نوعی نقص چیدمان صفحات اتمی است می‌باشد. معروف‌ترین دگرشکل‌های SiC شامل 3C ، 6H .

کاربید سیلیسیم (SiC) ترکیبی کوالانسی است که دارای چگالی پایین، سختی بالا، استحکام ذاتی خوب و مدول

۱ - مقدمه

^۱ polytype



شکست را به میزان قابل توجهی افزایش داد. این موضوع بیانگر آن است که چنانچه هدف رسیدن به چقرمگی بالا - باشد، بایستی از سینتر فاز مایع کمک گرفت. سینتر فاز مایع SiC را می‌توان به دو حالت تحت فشار و یا بدون فشار انجام داد. سینتر فاز مایع به روش تحت فشار محدودیتهایی در شکل و اندازه‌ی نمونه‌ها و نیز هزینه‌ی بالا را در بر دارد؛ به همین منظور می‌توان از سینتر فاز مایع بدون فشار که آسان‌تر و اقتصادی‌تر است استفاده نمود [۵, ۶].

سینتر فاز مایع بدون فشار کاربید سیلیسیم همراه با افزودنی‌های اکسیدی نظیر Al_2O_3 و Y_2O_3 باعث ایجاد خواص مکانیکی و حرارتی قابل توجهی می‌شود [۷]. استفاده از افزودنی کلسیا در کنار آلومینا و ایتریا باعث کاهش دمای تشکیل فاز مایع می‌شود. از آنجا که در سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ ، دمای یوتکتیک پایین‌تر از سیستم $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$ می‌باشد؛ بنابراین امکان سینتر در دمای پایین‌تر فراهم می‌شود [۸]. لی^۳ و همکارانش [۹] و همچنین ژان^۴ و همکارانش [۱۰] تاثیر نوع پودر اولیه کاربید سیلیسیم را در سیستم افزودنی $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ به روش پرس داغ مورد بررسی قرار داده‌اند. لی و همکارانش [۹] رابطه بین ریز ساختار و چقرمگی شکست بدنه‌های SiC و ژان و همکارانش [۱۰] تاثیر نوع پودر SiC بر استحکام بخشی بدنه‌های سرامیک‌های SiC را بررسی کردند. با این حال تاکنون تاثیر نوع پودر SiC و میزان افزودنی CaO بر خواص SiC سینتر شده به روش بدون فشار در سیستم افزودنی $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ بررسی نشده است. بر این اساس در

۱۵R و ۲H، ۴H هستند. به طور مثال ۳C دارای تقارن مکعبی است که لایه‌های آن به صورت ABCAB... قرار گرفته‌اند [۱]. در ۶H لایه‌ها به صورت ABCACB قرار گرفته‌اند که این ترتیب در لایه‌های بعدی تکرار شده است [۲]. تنها دگرشکل مکعبی SiC است که تحت عنوان β -SiC شناخته می‌شود. تقارن‌ها و ترتیب‌های مختلف چیده شدن دیگری نیز در این سرامیک قابل مشاهده است. بیشتر دگرشکل‌های SiC دارای تقارن هگزاگونال می‌باشند که ۶H و ۴H از این دسته‌اند. کاربید سیلیسیم دارای دگرشکل معمول دیگری نیز به نام ۱۵R است که تقارن رومبوهدرال دارد. همچنین دگرشکل‌های دیگری نظیر R33 و 1200R نیز وجود دارند. تمامی دگرشکل‌های غیرمکعبی تحت عنوان α -SiC شناخته می‌شوند [۱].

چگالش کاربید سیلیسیم بدون اضافه کردن افزودنی بسیار مشکل است. علت این موضوع وجود پیوند کوالانسی قوی بین Si و C و ضریب نفوذ در خود پایین آن می‌باشد. از این رو تولید سرامیک SiC یکپارچه تقریباً غیرممکن است [۳, ۴]. سینتر کاربید سیلیسیم را می‌توان به دو حالت جامد و یا مایع انجام داد. در سینتر فاز جامد، به علت دمای بالای سینتر، هزینه‌ی قطعات تولیدی بالا است. توسط سینتر فاز مایع (LPS^2) می‌توان هزینه تولید را کاهش داد. اما کاهش هزینه تولید همراه با افت برخی از خواص از جمله سختی نمونه خواهد بود. یکی از محدودیتهای اصلی سینتر حالت جامد، چقرمگی پایین نمونه‌های تولیدی به این روش می‌باشد که به وسیله ایجاد فاز مرزدانه‌ای می‌توان چقرمگی

³ Lee
⁴ Zhan

² liquid phase sintering



جهت تهیه نمونه‌های آزمایشگاهی با توجه به چگالی هر یک از اجزاء ترکیب، توزین صورت گرفت. پس از توزین مواد اولیه توسط ترازوی دیجیتالی، عملیات آسیاب به کمک آسیاب سیاره‌ای به مدت سه ساعت و با سرعت ۲۰۰ rpm در محیط ایزوبروپانول انجام شد. سپس دوغاب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در خشک کن حرارتی در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از آن نمونه‌های خشک شده از الک با مش ۶۰ عبور داده شده و توسط پرس هیدرولیک تک محوره با فشار ۱۲۰ MPa و در قالب فولادی پرس شدند. به این ترتیب نمونه‌هایی با قطر ۱/۲ cm و ارتفاع ۵ mm حاصل شدند. نمونه‌ها جهت انجام فرآیند پرس ایزواستاتیک سرد در محیط ایزوله به منظور جلوگیری از نفوذ آب قرار داده شده و عملیات پرس ایزواستاتیک سرد با فشار ۱۵۰ MPa روی نمونه‌ها صورت گرفت.

عملیات سینتر نمونه‌ها در دو مرحله انجام شد. در مرحله‌ی ابتدایی به منظور حذف مواد فرار موجود، همه نمونه‌ها تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ حرارت دهی ۱°C/min با مدت زمان نگهداری ۱ ساعت پیروولیز شدند. سپس نمونه‌ها در بوته‌ای گرافیتی و به صورت مدفون در پودر بستر حاوی کاربید سیلیسیم، آلومینا، ایتریا و کربنات کلسیم قرار داده شدند. عملیات سینتر در اتمسفر آرگون و در دمای ۱۹۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت انجام شد. میانگین سرعت سرد شدن نمونه‌ها در حدود ۳۰°C/min بود.

جهت اندازه‌گیری چگالی نسبی از روش ارشمیدس و از استاندارد ASTM C373-88 استفاده شد. چگالی تئوری نمونه‌های کامپوزیتی بر اساس قانون مخلوط‌ها محاسبه شد.

این مقاله اثر دو نوع پودر مختلف کاربید سیلیسیم و مقادیر مختلف افزودنی CaO بر رفتار سینتر بدون فشار کاربید سیلیسیم مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

پودرهای اولیه شامل (β-SiC + α-SiC) (β-SiC + CaCO₃, Al₂O₃, Y₂O₃) بود. اندازه ذرات هر دو نوع پودر کاربید سیلیسیم زیر میکرون بود. CaCO₃ در طول سینتر تکلیس شده و تبدیل به CaO می‌شود. در هر دو نوع پودر میزان کل پودر SiC برابر با ۹۱ درصد وزنی و مقدار افزودنی برابر با ۹ درصد وزنی در نظر گرفته شد. نسبت مولی Al₂O₃:Y₂O₃ در تمامی نمونه‌ها برابر با ۳:۲ بود. جهت بررسی اثر افزودن مقادیر مختلف CaO مقادیر اکسید کلسیم برابر با ۰/۸، ۰/۴ و ۰/۰ درصد وزنی به سیستم افزودنی اضافه شد. به ازای افزودن هر ۱ گرم CaCO₃ پس از تکلیس آن ۰/۵۳ گرم CaO تشکیل خواهد شد. اطلاعات کامل مربوط به نمونه‌های تهیه شده در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱- ترکیب نمونه‌های تهیه شده.

کد نمونه	نوع پودر SiC	نسبت مولی Al ₂ O ₃ :Y ₂ O ₃	درصد وزنی CaO
S1-0	SiC-1 (β-SiC)	۳:۲	۰
S1-4	SiC-1 (β-SiC)	۳:۲	۰/۴
S1-8	SiC-1 (β-SiC)	۳:۲	۰/۸
S2-0	SiC-2 (β-SiC + α-SiC)	۳:۲	۰
S2-4	SiC-2 (β-SiC + α-SiC)	۳:۲	۰/۴
S2-8	SiC-2 (β-SiC + α-SiC)	۳:۲	۰/۸

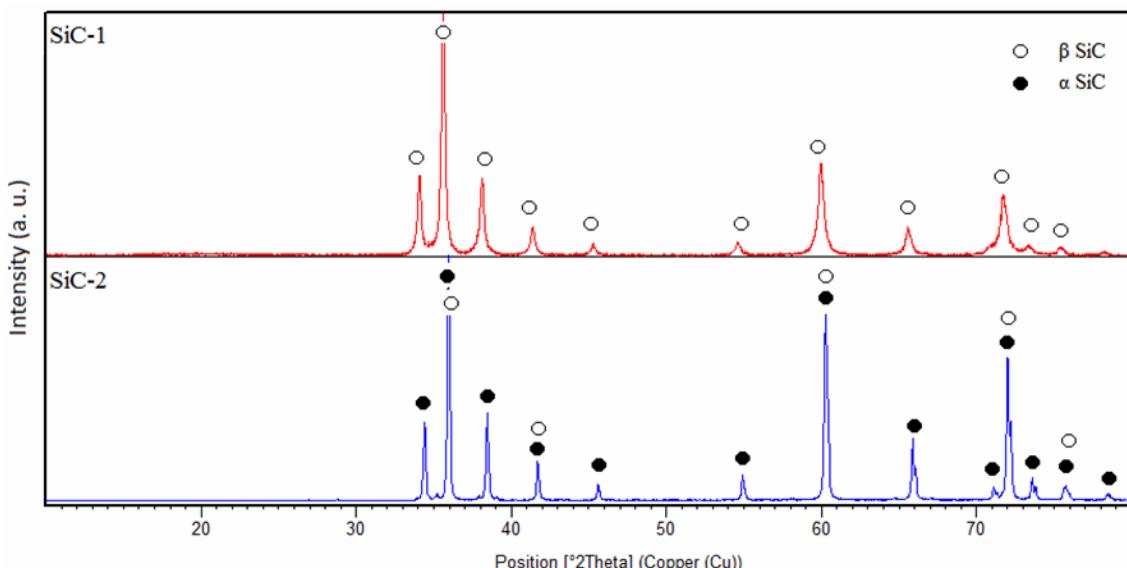


α -SiC می باشد. کم شدن پهنهای پیک و افزایش شدت آنها در SiC-2 نشان دهنده بلوری شدن بهتر پودر به دلیل دمای بالاتر فرآیند سنتز آن است. مهم ترین موضوع مورد بحث، مبحث تفاوت فازهای شناسایی شده در این دو نوع پودر است. پودر SiC-1 تنها از نوع β -SiC بوده و بنابراین با قرارگیری در دمای بالا، مستعد استحاله $\beta \rightarrow \alpha$ است. اما پودر SiC-2 شامل ترکیبی از دو نوع فاز α -SiC و β -SiC می باشد و عمدۀ فاز تشکیل دهنده آن α -SiC است بنابراین تمایل کمتری نسبت به پودر SiC-1 جهت استحاله از خود نشان می دهد. این تفاوت بنیادی تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار نمونه های سینتر شده از هر دو نوع پودر دارد. در شکل ۲ تصاویر FESEM از سطح شکست دو نمونه S1-4 و S2-4 نشان داده شده است.

درصد انقباض نمونه ها با استفاده از استاندارد ASTM C326-82 و مدول الاستیک توسط استاندارد ASTM C1198-01 و بر اساس تغییرات سرعت صوت در ماده محاسبه شد. آنالیز فازی پودرهای اولیه با استفاده از روش پراش اشعه ایکس و توسط دستگاه با پرتو CuK_α انجام شد. جهت بررسی سطح شکست نمونه ها از میکروسکوپ الکترونی رویشی نشر میدانی (FESEM) با ولتاژ اعمالی ۱۵ KV و آشکارساز الکترون ثانویه ^۵ استفاده شد.

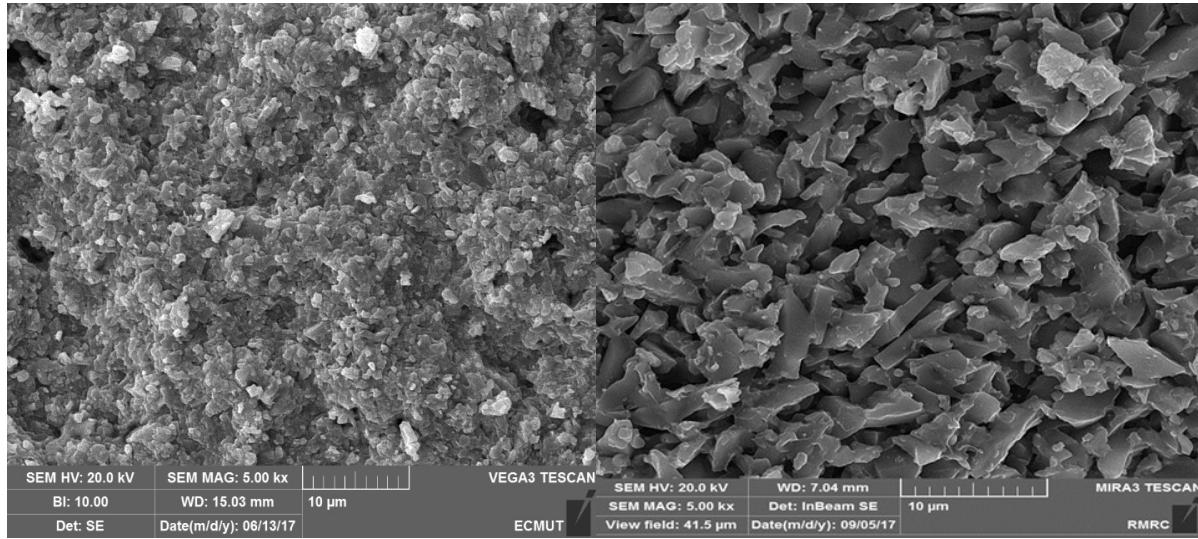
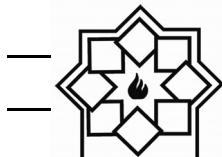
۳- نتایج و بحث

الگوی پراش اشعه ایکس دو نوع پودر SiC-1 و SiC-2 به صورت مقایسه ای در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این شکل می توان مشاهده نمود که پودر SiC-1 تنها از نوع β -SiC است اما پودر SiC-2 ترکیبی از β -SiC و α -SiC



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس دو نوع پودر SiC-1 و SiC-2

^۵ Secondary Electrons Detector



شکل ۲- تصاویر FESEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های (الف) S1-4 و (ب) S2-4.

عمدتاً ریزدانه و هم محور خواهد بود. پودر 2 SiC-2 شامل ترکیبی از α -SiC و β -SiC است. زمانی که مخلوطی از این دو نوع فاز استفاده شود، ریزساختاری ریزدانه‌تر و هم محور به دست می‌آید. زیرا دانه‌های α -SiC اکثراً به صورت هم محور رشد کرده و میزان کشیده شدن دانه‌ها در آن‌ها کم خواهد بود. به دلیل حضور دگرشکل β -SiC در پودر 2 SiC-2، استحالة $\alpha \rightarrow \beta$ نیز رخ خواهد داد. در این حالت دانه‌های α -SiC به عنوان جوانه عمل کرده و باعث تغیب استحالة $\alpha \rightarrow \beta$ می‌شوند. هرچه تعداد دانه‌های α -SiC بیشتر باشد، در واقع تعداد دانه‌های در حال رشد بیشتری در حجم مشخصی از ماده حضور داشته و درنتیجه اندازه هر دانه کوچک‌تر می‌شود [۱۲]. با توجه به این که فاز عمده موجود در پودر 2 SiC-2 از نوع α -SiC است، بنابراین حضور دانه‌هایی بسیار کوچک‌تر در نمونه‌ی S2-4 نسبت به نمونه‌ی S1-4 قابل پیش‌بینی است.

موضوع مورد بحث دیگر، حضور دگرشکل‌های مختلف فاز

با توجه به شکل ۲ مشاهده می‌شود که در نمونه 4 S1-4 دانه‌هایی کشیده به وجود آمده‌اند اما در نمونه S2-4 دانه‌ها اکثراً به حالت هم محور هستند. به علاوه مشاهده می‌شود که در نمونه 4 S1 دانه‌هایی بزرگ‌تر نسبت به نمونه 4 S2 به وجود آمده است. ساختار بلوری β -SiC به صورت مکعبی می‌باشد. زمانی که از β -SiC استفاده شود، در حین عملیات سینتر، استحالة $\alpha \rightarrow \beta$ رخ می‌دهد و باعث کشیده شدن دانه‌ها هنگام رشد دانه‌های SiC می‌شود. نسبت ابعادی دانه‌ها توسط استحالة می‌تواند به چندین برابر برسد. طبق نظر ایکسو [۱۱]، هنگام استفاده از β -SiC نسبت ابعادی می‌تواند به $3/8$ برابر اندازه پودر اولیه برسد. موضوع قابل توجه، رشد کاملاً ناهمگن β -SiC به دلیل استحالة $\alpha \rightarrow \beta$ است. این موضوع باعث قفل شدن دانه‌ها در هم و ایجاد ممانعت فضایی جهت چگالش می‌شود [۵]. قفل شدن دانه‌ها در هم به‌وضوح در شکل ۲- الف دیده می‌شود. چنانچه از پودر اولیه α -SiC استفاده شود، ریزساختار نهایی



نسبت به زمانی که تنها از پودر $\beta\text{-SiC}$ استفاده شده است، استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ ترغیب شده و در نمونه نهایی میزان موجود به دلیل نقش جوانهزنی آن بیشتر بوده است. همچنین در تحقیق لی و همکارانش [۹] مشاهده شد که هنگام افزودن مقادیر قابل توجه از پودر $\alpha\text{-SiC}$ (بیشتر از ۵ درصد) به پودر $\beta\text{-SiC}$ در مقایسه با افزودن مقادیر کمتری از فاز α به دلیل حضور تعداد قابل توجهی از جوانههای فاز $\alpha\text{-SiC}$ و ایجاد ممانعت فضایی جهت رشد دانه‌ها، نسبت بعادي دانه‌ها کاهش یافته است.

تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های سینتر شده از هر دو نوع CaO پودر SiC-1 و SiC-2 بر حسب تغییرات درصد وزنی در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود به طور کلی چگالی نسبی در نمونه‌های سینتر شده از پودر SiC-2 بیشتر از نمونه‌های سینتر شده از پودر SiC-1 است.

همچنین در هر دو سری از نمونه‌های سینتر شده از پودر SiC-1 و SiC-2 با افزایش درصد وزنی CaO تا $0/4$ درصد وزنی چگالی نسبی افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر آن تا $0/8$ درصد وزنی چگالی نسبی کاهش یافته است. به این ترتیب بیشترین میزان چگالی نسبی در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر SiC-1 در نمونه S1-4 و برابر با $80/86$ درصد و در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر SiC-2 در نمونه S2-4 و برابر با $92/94$ درصد است. علت این امر این است که در صورتی که علاوه بر آلومنیا و ایتریا از افزودنی سوم CaO جهت انجام فرآیند سینتر استفاده شود، این افزودنی باعث کاهش دمای تشکیل فاز مایع شده [۱۴] و بنابراین فرآیند سینتر و مکانیزم‌های مربوط به آن

$\alpha\text{-SiC}$ است. علاوه بر استحاله کلی $\beta \rightarrow \alpha$ ، در فاز $\alpha\text{-SiC}$ امکان استحاله‌های دیگری بین دگرشکل‌های مختلف نظیر 6H ، 4H و 15R وجود دارد. ترتیب این استحاله‌ها به صورت $6\text{H} \rightarrow 6\text{H} \rightarrow 4\text{H} \rightarrow 15\text{R}$ چنانچه دما و زمان کافی به نمونه داده شود، استحاله $6\text{H} \rightarrow 4\text{H} \rightarrow 6\text{H}$ نیز می‌تواند رخ دهد. استحاله $6\text{H} \rightarrow 4\text{H}$ می‌تواند باعث کشیده‌تر شدن دانه‌ها شود. طبق نظر کیم و همکارانش [۱۳] چنانچه در پودر اولیه جوانه‌های فاز 6H حضور داشته باشند، در ساختار نهایی نیز عمدۀ فاز موجود 6H خواهد بود. آنچه با توجه به تصویر FESEM موجود در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود، عدم کشیده شدن دانه‌ها است. این موضوع به دلیل حضور تعداد زیادی جوانه فاز $\alpha\text{-SiC}$ می‌باشد. ممکن است عدم رخداد محسوس استحاله $6\text{H} \rightarrow 4\text{H}$ نیز دلیل دیگر ریزدانه شدن در این نمونه باشد. بنابراین در پودر SiC-1 رشد افراطی دانه‌ها به دلیل انجام استحاله $\beta \rightarrow \alpha$ و قفل شدن آن‌ها در هم مانع از چگال شدن مناسب نمونه‌ها شد. در مقابل در پودر SiC-2 به دلیل حضور مقدار زیاد فاز $\alpha\text{-SiC}$ ، این فاز به عنوان جوانه عمل کرده و به دلیل حضور تعداد زیادی جوانه در حجم مشخصی از ماده، ممانعت فضایی جهت رشد دانه به وجود آمده و بنابراین رشد افراطی دانه صورت نگرفته است. به این ترتیب فرآیند چگال شدن در نمونه‌های تهیه شده از پودر SiC-2 بهتر صورت گرفته است.

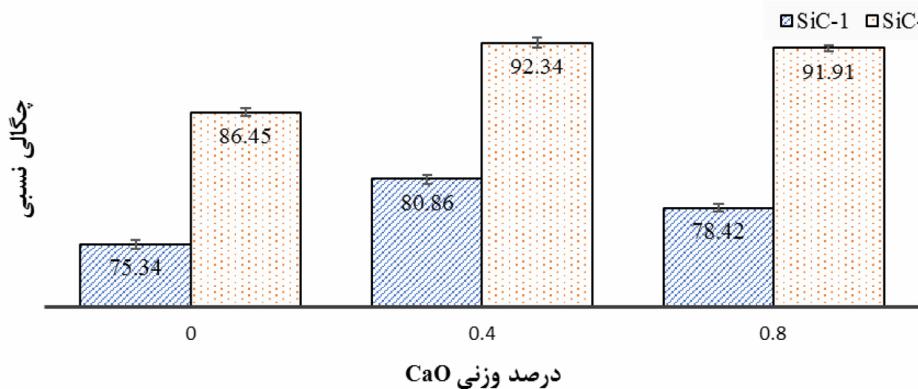
نتایج تحقیقات لی و همکارانش [۹] و زان و همکارانش [۱۰] که از سیستم افزودنی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ جهت سینتر نمونه‌ها به روش پرس داغ استفاده کرده‌اند نشان داد که هنگام استفاده از مخلوط دو نوع پودر $\alpha\text{-SiC}$ و $\beta\text{-SiC}$



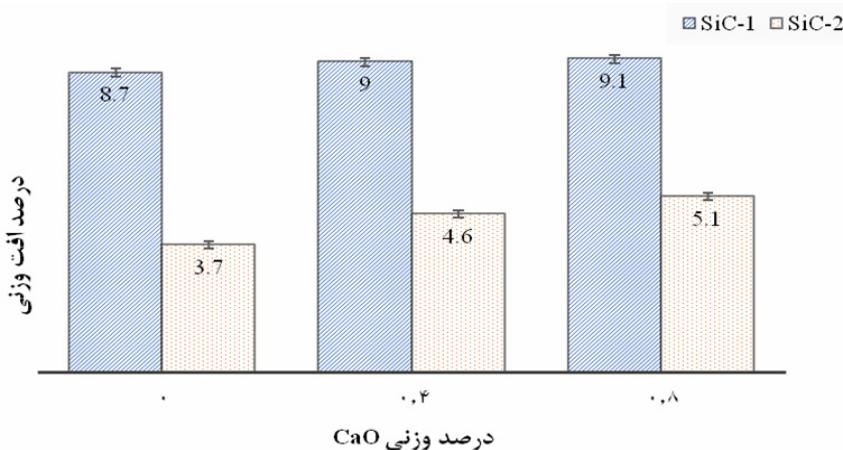
افزودن بیشتر آن، سرعت تبخیر افزودنی‌ها نیز زیاد شود، مضر خواهد بود. بنابراین افزودن میزان CaO تا $0/4$ درصد CaO وزنی باعث بهبود شرایط سینتر شده و افزایش مقدار CaO تا $0/8$ درصد وزنی به دلیل سرعت گرفتن تبخیر افزودنی‌ها و افت وزنی مانع از چگالش بیشتر می‌شود.

مقدار درصد افت وزنی نمونه‌های سینتر شده در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد وزنی CaO میزان افت وزنی افزایش می‌یابد. افت وزنی در اثر تبخیر و یا واکنش کاربید سیلیسیم با افزودنی‌های اکسیدی و خروج گازهایی از جمله SiO_2 و Al_2O_3 است [۱۵, ۱۶].

سریع‌تر فعال خواهد شد. به عبارتی افزودن CaO باعث می‌شود گرانزوی فاز مایع کاهش پیدا کند و فرآیند انحلال و رسوب مجدد با توجه به گرانزوی پایین‌تر فاز مایع، سریع‌تر انجام شود. به علاوه با افزایش میزان کلسیا، فاز مایع در دمای پایین‌تری شکل گرفته و بنابراین علاوه بر شروع فرآیند سینتر در دمای پایین‌تر، تبخیر افزودنی‌ها نیز سریع‌تر آغاز شده و سرعت می‌گیرد. بنابراین واضح است که دو عامل انحلال و رسوب مجدد و به علاوه تبخیر افزودنی‌ها و افت وزنی، با یکدیگر در رقابت بوده و افزودن CaO جهت افزایش چگالی نسبی تنها تا حدی که باعث بهبود انجام مکانیزم‌های مربوط به سینتر باشد مفید است و زمانی که با



شکل ۳- تغییرات چگالی نسبی نمونه‌های سینتر شده از دو پودر SiC-1 و SiC-2 در مقادیر مختلف افزودنی CaO .



شکل ۴- درصد افت وزنی نمونه‌های سینتر شده از دو پودر SiC-1 و SiC-2 در مقادیر مختلف افزودنی CaO .

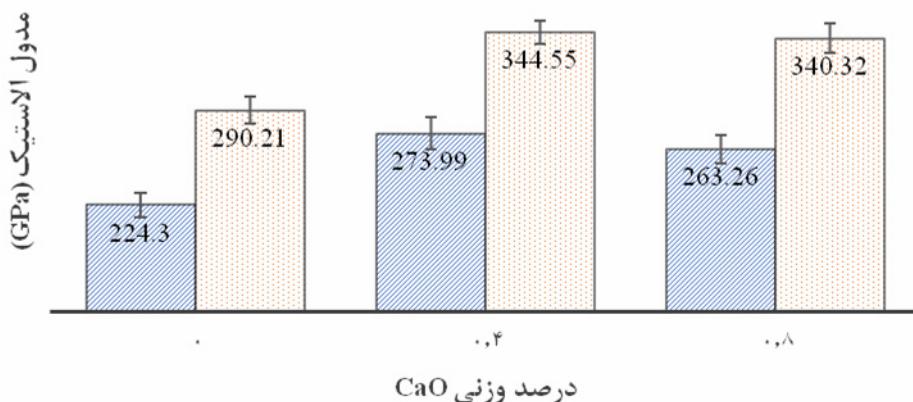


شده توسط پودر SiC-1 نیز عدم چگالش خوب این نوع پودر است. به عبارت دقیق‌تر در پودر SiC-2 به علت چگالش بهتر آن، فاز مذاب تشکیل شده در فضای بسته‌تری قرار گرفته است که امکان افت وزنی از طریق تولید گاز در آن کمتر بوده است. اما در پودر SiC-1 به علت حضور میزان تخلخل بیشتر، مسیر موجود جهت خروج گاز بیشتر بوده و بنابراین افت وزنی بیشتری در آن رخ داده است.

تغییرات مدول الاستیک نمونه‌های سینتر شده از هر دو نوع پودر SiC-1 و SiC-2 در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، تغییرات مدول الاستیک در نمونه‌ها مشابه با تغییرات چگالی نسبی است. طبق رابطه ۱، هرچه تخلخل موجود در ماده بیشتر باشد، مدول الاستیک کمتر است.

عواملی که روی افت وزنی اثرگذار هستند شامل فشار بخار افزودنی‌ها و دمای تشكیل فاز مذاب است. فشار بخار آلمینا و کلسیا نسبت به ایتریا بسیار بیشتر است و با افزایش درصد وزنی CaO موجود در نمونه‌ها، دمای تشكیل فاز مذاب کاهش می‌یابد. به همین دلیل مشاهده می‌شود که با افزایش درصد وزنی CaO درصد افت وزنی نیز در نمونه‌ها افزایش یافته است. مورد دیگری که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، بیشتر بودن میزان افت وزنی در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر SiC-1 نسبت به پودر SiC-2 است. همان‌طور که توضیح داده شد، نوع دگرشکل پودر ابتدایی در SiC-1 و SiC-2 متفاوت بوده و در پودر SiC-1 به دلیل کشیده شدن بیش از حد دانه‌ها و ایجاد ممانعت فضایی، چگالش به خوبی رخ نداده است. احتمالاً علت بیشتر بودن افت وزنی در نمونه‌های سینتر

■ SiC-1 □ SiC-2

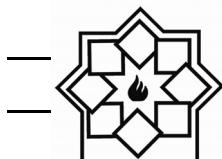


شکل ۵- تغییرات مدول الاستیک نمونه‌های سینتر شده از دو پودر SiC-1 و SiC-2 در مقادیر مختلف افزودنی CaO.

$$E = 460[(1-P) / (1+2.999P)] \text{ Gpa} \quad (1)$$

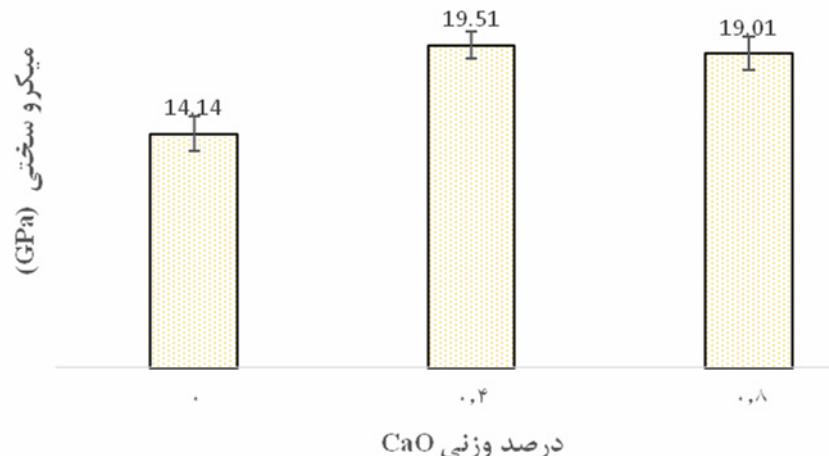
شکست تنها در نمونه‌های تهییه شده از پودر SiC-2 صورت گرفت. زیرا میزان تخلخل موجود در نمونه‌های تهییه شده از پودر SiC-1 زیاد بوده به گونه‌ای که امکان ایجاد سطح

نتایج مربوط به میکروسختی و چقرمگی شکست نمونه‌های S2-0 و S2-4 و S2-8 به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. انجام آزمون میکروسختی و چقرمگی

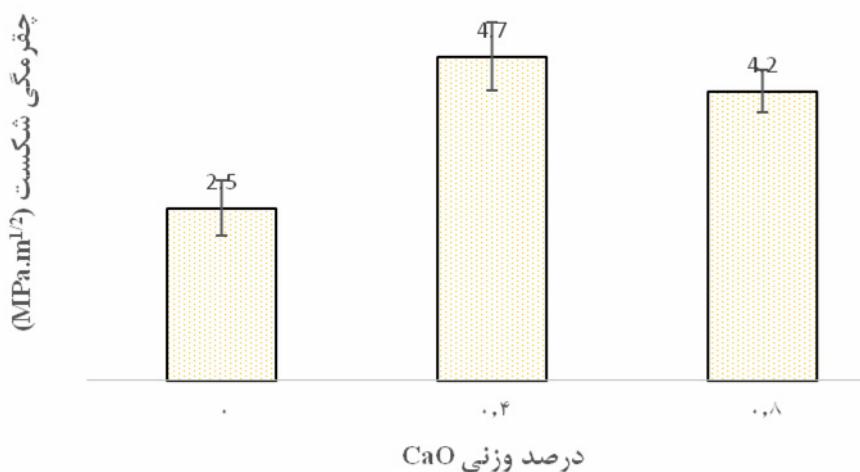


بنابراین امکان اندازه‌گیری قطر لوزی ایجاد شده و محاسبه صحیح میزان سختی و چermگی شکست در این حالت وجود نداشت.

اثری مناسب و قابل قبول در آن‌ها وجود نداشت. به عبارتی اثر میکروسختی ایجاد شده روی سطح نمونه‌های سینتر شده توسط پودر SiC-1 به درستی قابل تشخیص نبوده و



شکل ۶- تغییرات میکروسختی بر حسب درصد وزنی کلسیا در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر SiC-2.



شکل ۷- تغییرات چرمگی شکست بر حسب درصد وزنی کلسیا در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر SiC-2

کمتر قرار گرفته و در نتیجه سطح اثر کوچک‌تری از خود بر جای گذاشته و به این ترتیب میزان سختی بیشتری حاصل شده است. علاوه بر اثر چگالی نسبی بر سختی، نوع فازهای موجود در نمونه نیز طبق قانون مخلوط‌ها بر میزان سختی اثرگذار است. سختی SiC از سختی فازهای مرزدانه‌ای

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، روند تغییرات میکروسختی مشابه با تغییرات چگالی نسبی است و در نمونه‌های با چگالی بیشتر، میزان سختی بیشتری نیز حاصل شده است. هر چه چگالی نسبی بیشتر باشد این موضوع به این معنا است که فرورونده ویکرز در سطحی با تخلخل



تخلخل در یک ماده بیشتر باشد؛ در واقع تعداد مکان‌های مستعد جهت شروع فرآیند شکست بیشتر است. همچنین هر چه اندازه‌ی تخلخل‌ها بزرگ‌تر باشد، در واقع آن تخلخل دارای اندازه‌ی بزرگ‌تر و نزدیک‌تری به اندازه عیب بحرانی داشته و آمادگی بیشتری جهت شروع شکست را دارد.

چقرمگی شکست یک ماده نیز عبارت است از مقاومت آن ماده در برابر ایجاد و انتشار ترک [۱۷]. به همین علت مشاهده می‌شود که روند تغییرات چقرمگی شکست در

شكل ۷، مشابه با روند تغییرات چگالی نسبی است.

از آنجا که میزان درصد CaO افزوده شده به نمونه‌ها بسیار کم و کمتر از ۱ درصد وزنی بوده است، جهت بررسی تأثیر این افزودنی بر فازهای ایجاد شده پس از سینتر، آنالیز فازی از نمونه S2-8 که دارای مقدار بیشتری CaO بوده و به علاوه اتلاف وزن کمتری در آن نسبت به نمونه‌های سینتر شده از پودر SiC-1 صورت گرفته، انجام شد و در شکل ۸ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود در اثر حضور CaO در نمونه پس از سینتر، فاز استوکیومتری $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ تشکیل شده است. سایر فازهای مرزدانه‌ای ایجاد شده شامل YAG، Al_2O_3 -YAP و YAM است که با توجه به نمودار فازی- Y_2O_3 قابل پیش‌بینی است [۱۸]. به علاوه همچنان حضور فاز β -SiC قابل مشاهده است و نشان دهنده این است که استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ در شرایط سینتر تکمیل نشده است.

همچنین جهت بررسی فاز مرزدانه‌ای و عناصر موجود در مرزدانه‌ها آنالیز خطی از نمونه S2-8 انجام شد و در شکل ۹ نشان داده شده است.

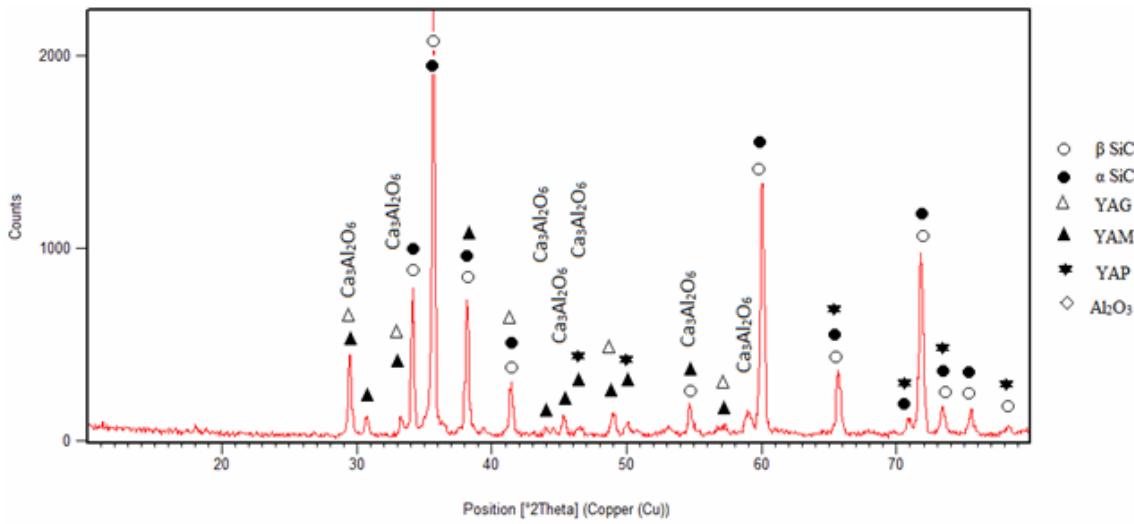
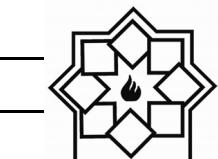
موجود بیشتر است. بنابراین هرچه میزان فازهای سخت موجود در نمونه‌ای بیشتر باشد، میزان سختی آن نمونه نیز بیشتر خواهد بود. در نمونه‌های مقایسه شده در شکل ۶ تمامی نمونه‌ها دارای ۹ درصد وزنی افزودنی بوده و به علاوه در همه نمونه‌ها نسبت مولی آلومنیا به ایتریا ثابت در نظر گرفته شده است. بنابراین احتمال تأثیر محسوس این موضوع بر میزان سختی با توجه به قانون مخلوط‌ها بسیار ضعیف است.

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که با افزایش درصد وزنی CaO تا 0.4% درصد وزنی، چقرمگی شکست افزایش یافته و با افزایش بیشتر میزان کلسیا کاهش یافته است. طبق نظر واچمن و همکارانش [۱۷]، استحکام، اندازه‌ی دانه، میزان تخلخل و همچنین ریزساختار ماده بر چقرمگی شکست اثرگذار است. رابطه‌ی استحکام و چقرمگی شکست مطابق با رابطه ۲ و رابطه‌ی چقرمگی شکست و میزان تخلخل مطابق با رابطه ۳ است.

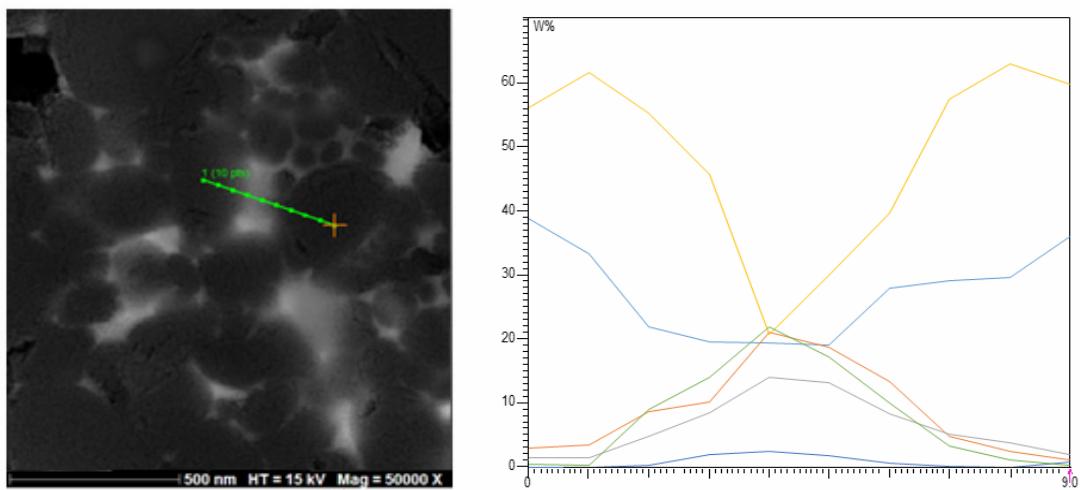
$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{\frac{1}{YC^2}} \quad (2)$$

$$K_C(P) = K_0 \exp(-bp) \quad (3)$$

رابطه‌ی ۲ نشان می‌دهد که هر چه استحکام ماده بیشتر باشد، چقرمگی شکست آن نیز بیشتر است. از جمله عواملی که بر استحکام ماده اثرگذار است میزان تخلخل و اندازه‌ی تخلخل‌ها می‌باشد. استحکام در یک ماده سرامیکی به مفهوم مقاومت آن ماده در برابر شکست است. منشأ شکست در یک ماده‌ی سرامیکی عیوب موجود در آن می‌باشند. از جمله مهم‌ترین عیوب، تخلخل‌ها هستند. هر چه میزان



شکل ۸- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه S2-8.



شکل ۹- آنالیز خطی حاصل از نمونه S2-8.

۰/۸ درصد وزنی به این نمونه اضافه شده است، بدیهی به نظر می‌رسد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان دهنده این است که استفاده از پودر SiC-2 که شامل ترکیبی از دو نوع دگرشکل α -SiC و β -SiC نسبت به پودر SiC-1 که تنها از دگرشکل β -SiC تشکیل شده

همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، در نقاط ابتدایی و انتهایی تنها عناصر Si و C مشاهده می‌شوند که نشان دهنده حضور SiC است. نقاطی که روی مناطق سفید رنگ قرار گرفته‌اند، نشان دهنده حضور عناصر Al, O, Y و Ca می‌باشند. در این آنالیز، مقدار عنصر Ca بسیار ناچیز نشان داده شده است. این موضوع با توجه به اینکه افزودنی CaO تنها به مقدار

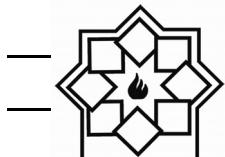


- [2] G. Wang, "Densification and Mechanical Properties of β - SiC with Alumina and Yttria Additions," Doctor of Philosophy, the Department of Materials and Metallurgical Engineering, 1999.
- [3] K. Strecker, S. Ribeiro, D. Camargo, R. Silva, J. Vieira, and F. Oliveira, "Liquid phase sintering of silicon carbide with $\text{AlN}/\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ additions," Materials Research, vol. 2, pp. 249-254, 1999.
- [4] Z. H. Huang, D. C. Jia, Y. Zhou, and Y. G. Liu, "A new sintering additive for silicon carbide ceramic," Ceramics International, vol. 29, pp. 13-17, 2003.
- [5] E. Gomez, J. Echeberria, I. Iturriza, and F. Castro, "Liquid phase sintering of SiC with additions of Y_2O_3 , Al_2O_3 and SiO_2 ," Journal of the European Ceramic Society, vol. 24, pp. 2895-2903, 2004.
- [6] C.-Y. Liu, W.-H. Tuan, and S.-C. Chen, "Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide," Ceramics International, vol. 39, pp. 8253-8259, 2013.
- [7] A. L. O. Oscar Borrero-Lopez, Fernando Guiberteau, Nitin P. Padture, "Effect of liquid-phase content on the contact-mechanical properties of liquid-phase-sintered α - SiC ," Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, pp. 2521-2527, 2007.
- [8] Y.-K. w. S. Jung-Hye Eom, Young-Wook Kim, "Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina-Yttria-Calcia," J. Am. Ceram. Soc, pp. 1-7, 2016.
- [9] S.-G. Lee, Y.-W. Kim, and M. Mitomo, "Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics," American ceramic society vol. 84, pp. 1, 347-1353, 2004.
- [10] G.-D. Zhan, M. Mitomo, and Y.-W. Kim, "Microstructural Control for Strengthening of Silicon Carbide Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 82, pp. 2924-2926, 1999.

است، باعث ایجاد چگالی نسبی و مدول الاستیک بالاتری شده است. به هنگام استفاده از مخلوط دو دگرشکل β - SiC و α - SiC ، دگرشکل α - SiC به عنوان جوانه عمل کرده و علاوه بر تسهیل استحاله $\alpha \rightarrow \beta$ با ممانعت فضایی ایجاد شده، از رشد بیش از حد دانه‌ها نیز جلوگیری کرده است. با توجه به نقش CaO در پایین آوردن دمای تشکیل فاز مایع به هنگام سینتر و تأثیر همزمان آن بر بهبود انجام مکانیزم حل و رسوب مجدد و به علاوه تبخیر افزودنی‌ها، با افزودن CaO تا $4/0$ درصد وزنی چگالش بهبود یافته و پس از آن با افزودن میزان $8/0$ درصد وزنی CaO به دلیل سرعت گرفتن واکنش‌های اتلاف وزن، چگالی نسبی کاهش یافته است. به این ترتیب بیشترین میزان چگالی نسبی و مدول الاستیک در نمونه‌های سینتر شده از پودر $\text{SiC}-2$ به ترتیب برابر با $92/34$ درصد و $40/55 \pm 8/40$ GPa در $344/55 \pm 8/40$ GPa برابر با $80/80$ درصد و $273/99 \pm 11/00$ GPa به دست آمده است. آزمون‌های میکروسختی و چقرومگی شکست تنها در نمونه‌های سینتر شده توسط پودر $\text{SiC}-2$ صورت گرفت و در نمونه‌های حاصل از پودر $\text{SiC}-1$ به دلیل سطح نامطلوب جهت انجام صحیح آزمون، صورت نگرفت. بیشترین میزان میکروسختی و چقرومگی شکست در نمونه حاوی $4/0$ درصد وزنی کلسیا و به ترتیب به میزان $19/51 \pm 0/82$ GPa و $4/7 \pm 0/5$ MPa.m $^{1/2}$ حاصل شد.

مراجع

- [1] S. R. Mercurio, "Effect of coprecipitation of sintering aids on the microstructure and grain boundary development of sintered silicon carbide," Doctor of philosophy, University of New Jersey, 2011.



- [11] H. Xu, T. Bhatia, S. A. Deshpande, N. P. Padture, A. L. Ortiz, and F. L. Cumbra, "Microstructural Evolution in Liquid-Phase-Sintered SiC: Part I, Effect of Starting Powder," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 1578-1584, 2001.
- [12] J.-H. Eom, Y.-W. Kim, and I.-H. Song, "Effects of the initial α -SiC content on the microstructure, mechanical properties, and permeability of macroporous silicon carbide ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, pp. 1283-1290, 2012/06/01/ 2012.
- [13] Y.-W. Kim, M. Mitomo, H. Emoto, and J.-G. Lee, "Effect of Initial α -Phase Content on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 3136-3140, 1998.
- [14] J. H. Eom, Y. K. Seo, and Y. W. Kim, "Mechanical and Thermal Properties of Pressureless Sintered Silicon Carbide Ceramics with Alumina-Yttria-Calcia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, pp. 1735-1741, 2016.
- [15] S. Baud, F. Thévenot, A. Pisch, and C. Chatillon, "High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis in the SiC-Al₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ systems," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, pp. 1-8, 2003.
- [16] T. Grande, H. Sommerset, E. Hagen, K. Wiik, and M.-A. Einarsrud, "Effect of Weight Loss on Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 1047-1052, 1997.
- [17] J. B. Wachtman, W. R. Cannon, and M. J. Matthewson, *Mechanical properties of ceramics*: John Wiley & Sons, 2009.
- [18] "phase equilibria diagram", ed, 2004.

بهبود خواص نانو مکانیکی آلیاز NiTi بوسیله اعمال پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم با روش کند و پاش مغناطیسی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

هاشم سعیدی، علی شانقی، علیرضا سوری*

دانشگاه ملایر، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی مواد

* arsouri@gmail.com

چکیده:

امروزه پوشش‌های نانوساختار نیترید تانتالیوم به دلیل دارا بودن خواص حفاظتی مناسب همانند سختی، مقاومت به سایش بالا و مقاومت به خوردگی بالا دارای کاربرد بسیار زیادی در مهندسی پزشکی و بهبود رفتار بیولوژیکی تیناپیوم و آلیازهای آن دارد. در این تحقیق پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم با کمک فرایند کند و پاش مغناطیسی بر روی سطح آلیاز NiTi اعمال گردید. سپس خواص فازی، ساختاری و مورفوولوژی به ترتیب با استفاده از AFM، FESEM و XPS مورد بررسی قرار گرفته است، همچنین خواص نانو مکانیکی پوشش بوسیله روش‌های نانو دندانه‌گذاری و نانو خراش در بارهای مختلف ارزیابی شده است. نتایج بیانگر تشکیل پوشش همگن، یکنواخت و عاری از ترک پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم با اندازه ذرات حدود ۲۰ نانومتر همراه با سختی و مدول الاستیک به ترتیب $1/2$ و $17/4$ گیگاپاسکال و عمق نفوذ ۹۱ نانومتر است که منجر به بهبود 34 درصد سختی سطح آلیاز NiTi گردیده است. همچنین پوشش نانوساختار تانتالیوم منجر به ایجاد خریب اصطکاک 0.21 و غالب شدن مکانیزم سایش خراشان نسبت به مکانیزم سایش چسبان برای آلیاز NiTi گردیده است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ بهمن ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۱ مهر ۱۳۹۸

کلید واژه:

پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم، آلیاز NiTi، کند و پاش معنایطیسی، خواص نانومکانیکی

استنت‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۱-۳]. در طولانی مدت یکی از مشکلات این نوع آلیاز این است که یون نیکل در اثر خوردگی در محیط بدن آزاد شده و هنگامی که میزان یون نیکل در بدن انسان افزایش یابد، منجر به ایجاد عفونت و آرژی می‌گردد [۲-۵]. معمولاً جهت بهبود رفتار خوردگی آلیاز NiTi از فرایندهای پوشش دهنده استفاده می‌گردد تا

۱- مقدمه

امروزه آلیاز NiTi به دلیل دارا بودن خواصی همانند سوپر الاستیسیته عالی (حافظه‌داری مکانیکی)، حافظه حرارتی خوب، مدول یانگ پایین و سازگاری مناسب با محیط بدن به میزان قابل توجهی در صنایع پزشکی و دندان پزشکی همانند ایمپلنت‌های ارتودنسی، صفحه و میله‌های استخوانی و



کند و پاش مغناطیسی بر روی سطح آلیاژ NiTi اعمال گردیده است. سپس خواص فازی، ساختاری و مورفولوژی مورد بررسی قرار گرفته، همچنین خواص نانو مکانیکی پوشش بوسیله روش‌های نانو دندانه‌گذاری و نانو خراش در بارهای مختلف ارزیابی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

نمونه‌های مربعی شکل $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$ (درصد اتمی) با دمای شروع مارتزیتی و دمای پایان آستینیتی به ترتیب $12/8$ و $33/4$ درجه سانتیگراد با ابعاد $1 \times 1 \times 0.5$ سانتی‌متر به عنوان زیرلایه استفاده گردید. نمونه‌ها تحت عملیات آماده سازی سطحی بوسیله فرایند سمباده زنی از مش ۸۰۰ تا ۲۵۰۰ و پولیش کاری بوسیله آلومینیمی دوغایی با اندازه ذرات ۱ تا ۳ میکرون قرار گرفتند. در نهایت نمونه‌ها بطور آتراسونیکی چربی‌گیری و شستشوی سطحی بوسیله استن، الکل و آب مقطر شدند. پوشش نیترید تانتالیوم با فرایند کند و پاش مغناطیسی با تارگت تانتالیوم (با درجه خلوص ۹۹/۹۹ درصد)، گاز نیتروژن و گاز آرگون (با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد) بر روی سطح آلیاژ NiTi اعمال شده است. فاصله متوسط بین نمونه‌ها و تارگت حدود ۶ تا ۱۰ سانتی‌متر است. ابتدا هنگامی که نمونه در محفظه پوشش‌دهی قرار می‌گیرد، یک پتانسیل منفی (۱۰۰ ولت) به نمونه جهت ایجاد محیط پلاسمای اعمال شده و سپس برای مدت زمان ۱۰ دقیقه با ورود گاز آرگون تا دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد تمیزکاری سطحی نمونه در پلاسمای تشکیل شده انجام می‌گیرد. عملیات پوشش‌دهی با ورود گاز نیتروژن به مدت ۱۵۰ دقیقه در فشار $3/8 \times 10^{-3}$ میلی‌بار با توان ۱۴۳ وات انجام شد.

بتوانند سطحی با قابلیت انطباق پذیری مناسب به همراه مقاومت به خوردگی بالا ایجاد نمایند [۵-۶].

نیترید فلزات انتقالی همانند CrN، TiN و ZrN به دلیل دارا بودن ترکیب عالی خواص مکانیکی همراه با پایداری حرارتی خوب، خنثی بودن شیمیایی و مقاومت الکتریکی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۶-۷]. در دهه‌های اخیر تقاضا جهت ایجاد پوشش‌های محافظ با کارایی بالا در محیط بسیار فعال و خشن افزایش یافته و به همین دلیل تلاش‌های قابل توجهی در راستای ساخت پوشش‌های مستحکم با سختی بالا انجام شده است. در میان فلزات انتقالی نیترید تانتالیوم برخلاف نیترید تیتانیوم، نیترید زیرکونیوم و نیترید کروم به دلیل هزینه‌های بالا و شرایط سخت اعمال پوشش کمتر مورد توجه قرار گرفته است. با این حال نیترید تانتالیوم جدیداً به عنوان پوشش حفاظتی مناسب بطور گسترده در کاربردهای مختلف همانند مکانیکی، میکروالکترونیک و پزشکی مورد توجه قرار گرفته است [۷]. برخی از تحقیقات نشان داده‌اند که پوشش‌های نیترید تانتالیوم دارای سازگاری انطباق پذیری بهتری با خون و بدن انسان در مقایسه با دیگر آلیاژهای پزشکی است و این پوشش معمولاً با استفاده از فرایندهای کند و پاش مغناطیسی، فرایندهای کاشت یونی و تبخر الکترونی بر روی سطح مواد اعمال می‌شود [۷-۹]. معمولاً فرایند کند و پاش جهت اعمال پوشش نیترید تانتالیوم مورد استفاده قرار می‌گیرد و کنترل پارامترهایی همانند فشار جرئی نیتروژن، دما و ولتاژ منجر به ایجاد میکروساختاری حاوی فازهای پایدار و نیمه پایدار می‌گردد [۱۰-۱۳].

در این تحقیق پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم توسط فرایند



نیترید فلزی است که طیفهای (eV 23.9) و Ta 4f (eV 23.9) تعیین کننده فاز Ta-N است و نسبت استوکیومتری Ta/N نیز حدود ۲:۱ تعیین شده است. البته قابل ذکر است که تانتالیوم دارای تمایل زیادی جهت انجام واکنش با اکسیژن و تشکیل فاز Ta-O دارد که توسط O 1s (eV 529.8) تایید می‌شود.^[۱۴-۱۶]

در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی FE-SEM ساختار، مورفوЛОژی و ضخامت پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم نشان داده شده است. در شکل ۲-الف، تصویر الکترون ثانویه، بیانگر سطحی کاملاً یکنواخت، همگن و نانو ساختار است، در شکل ۲-ب، تصویر الکترون برگشتی، بیانگر توزیع یکنواخت فاز نیترید تانتالیوم در سطح پوشش و در شکل ۲-ج ضخامت پوشش به میزان تقریباً ۱۰۵۰ نانومتر بدست آمده است.

در شکل‌های ۳ و ۴ تصاویر AFM و زبری سطح زیر لایه NiTi و پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم جهت تایید نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در مقیاس $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ نشان داده شده است، که بخوبی بیانگر همگنی و یکنواختی و همچنین عاری از ترک بودن پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم اعمال شده بر روی سطح آلیاژ NiTi است. مطابق شکل ۳-الف آمده سازی سطح نمونه جهت اعمال پوشش خوب بوده و دارای میانگین زبری سطح (Sa) $3/456 \mu\text{m}$ است و بعد از اعمال پوشش اگرچه سطح کمی ناهموارتر به نظر می‌رسد اما میانگین زبری سطح پوشش نیترید تانتالیوم (Sa) $1/716 \mu\text{m}$ است، که بیانگر کاهش 50% درصد زبری سطح نمونه در اثر اعمال پوشش بوسیله کنترل مناسب پارامترهای پوشش‌دهی در فرایند کند و پاش است.

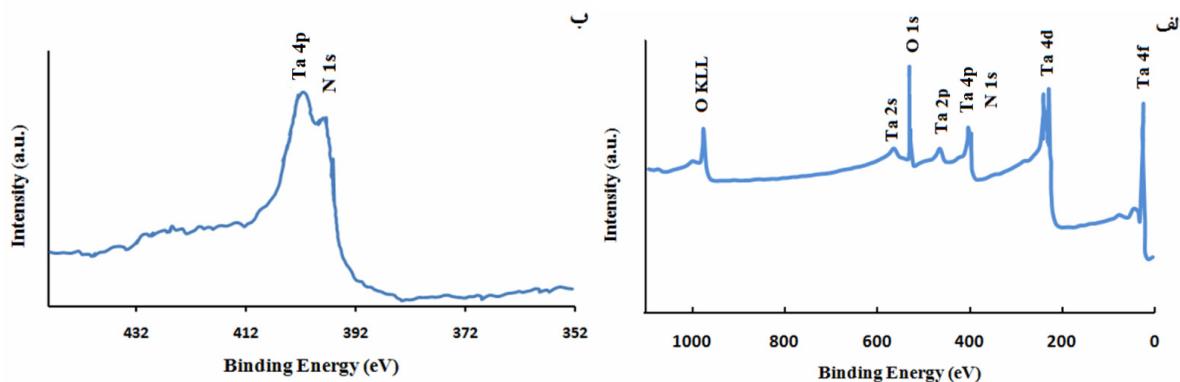
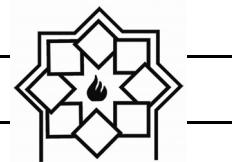
رفتار فازی و نوع پیوندهای موجود در پوشش با استفاده از XPS (PHI 5802)، ضخامت، مورفوLOژی و ساختار سطحی لایه‌ها بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ارزیابی شد. توپوگرافی سطحی نمونه‌ها و خواص مکانیکی پوشش همانند نانوساختی و مدول یانگ پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم به کمک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مجهرز به فرورونده برکوویج^۱ (منشوری با زاویه رأس $142/30^\circ$) تحت بارهای مختلف اعمالی همانند 700 و 1000 میکرو نیوتن ارزیابی گردید.

۳- نتایج و بحث

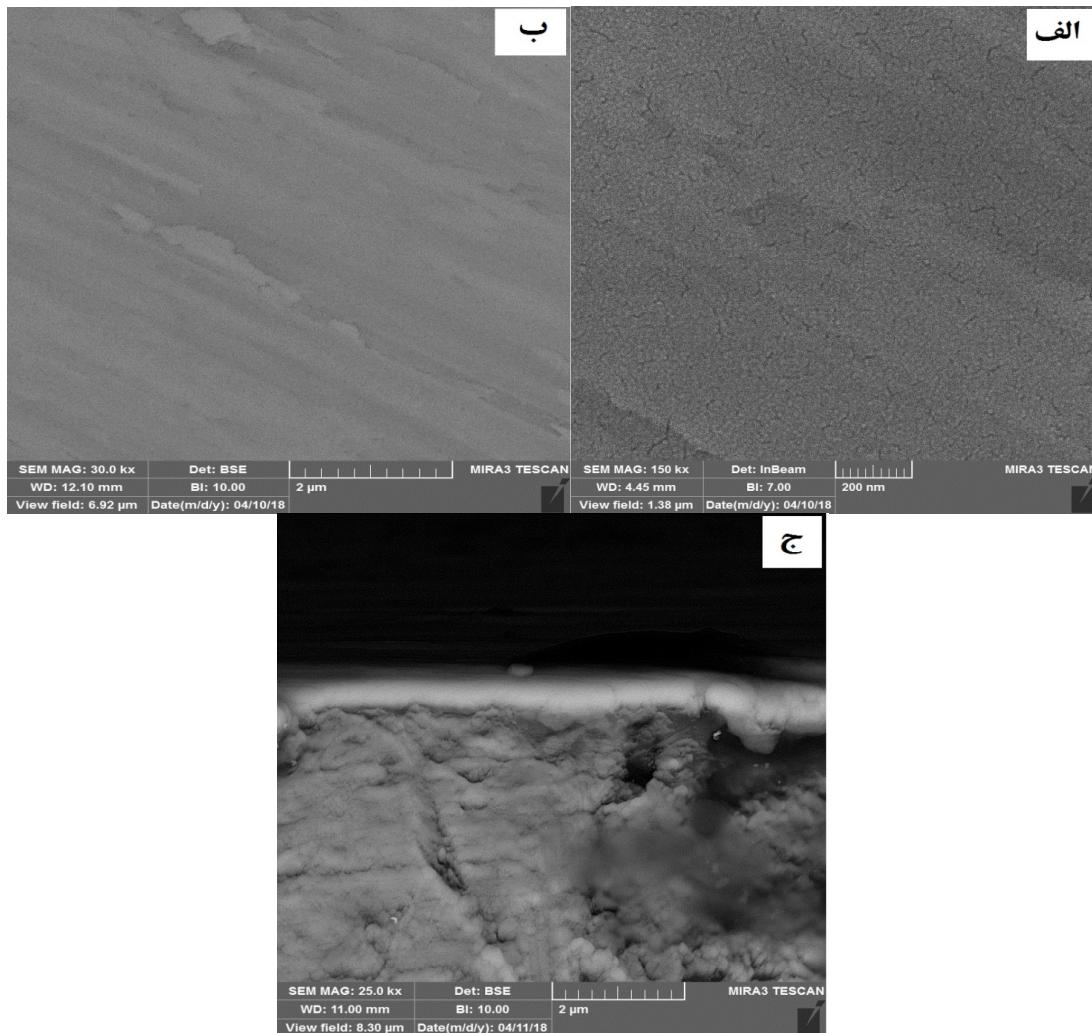
پوشش نیترید تانتالیوم متناسب با پارامترهای استفاده شده در فرایند کندو پاش مغناطیسی می‌تواند دارای ساختار آمورف و یا کربیستالی با فازهای مختلف پایدار و نیمه پایدار باشد. در این کار سعی شده مطابق با شرایط دستگاه مورد استفاده، پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم با یک ساختار پایدار بر روی زیر لایه آلیاژ NiTi اعمال گردد و سپس خواص فازی، ساختاری و خواص نانو مکانیکی همانند نانو سختی و نانو سایش آن بررسی گردد.

در شکل ۱ منحنی XPS پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم بعد از کند و پاش 20 nm سطح جهت حذف اکسیدهای سطحی، نشان داده شده است، پیک‌های N و O بخوبی در منحنی XPS قابل مشاهده است. منابع اکسیژن می‌توانند ناشی از اکسیداسیون سطح، جذب و یا هیدروژن باقی مانده در محفظه پوشش دهی باشند. پیک N $1s$ مربوط به نیتروژن موجود در ساختار

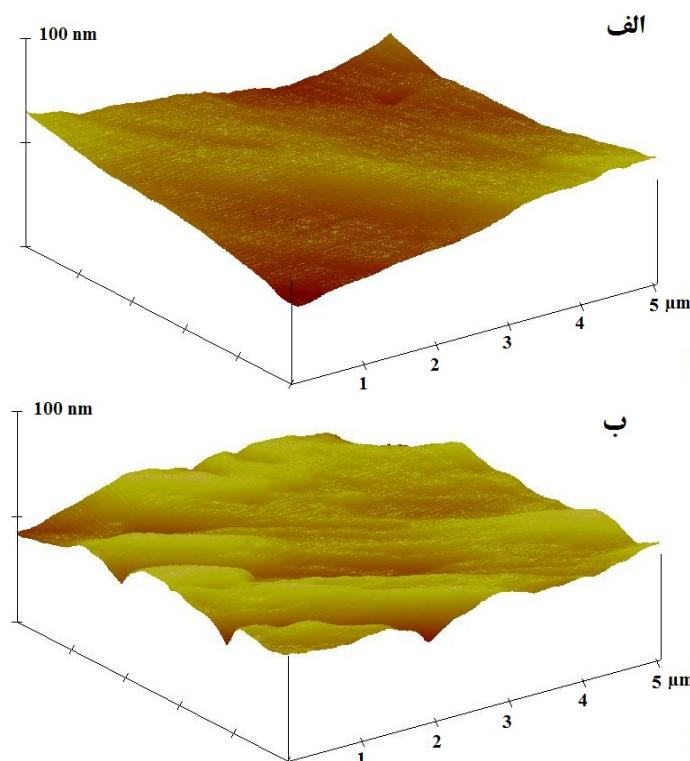
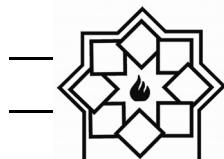
^۱ Berkovich Indenter



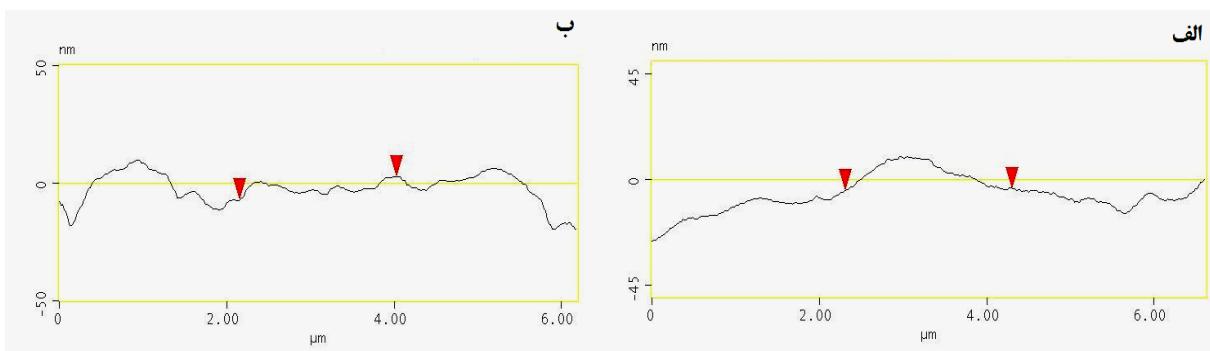
شکل ۱- (الف) طیف کامل XPS پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم و (ب) طیف جزئی XPS برای پیک‌های N 1s و Ta4p.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم،
الف) الکترون ثانویه در بزرگنمایی ۱۵۰ هزار برابر، ب) الکترون برگشتی در بزرگنمایی ۳۰ هزار برابر و (ج) سطح مقطع.



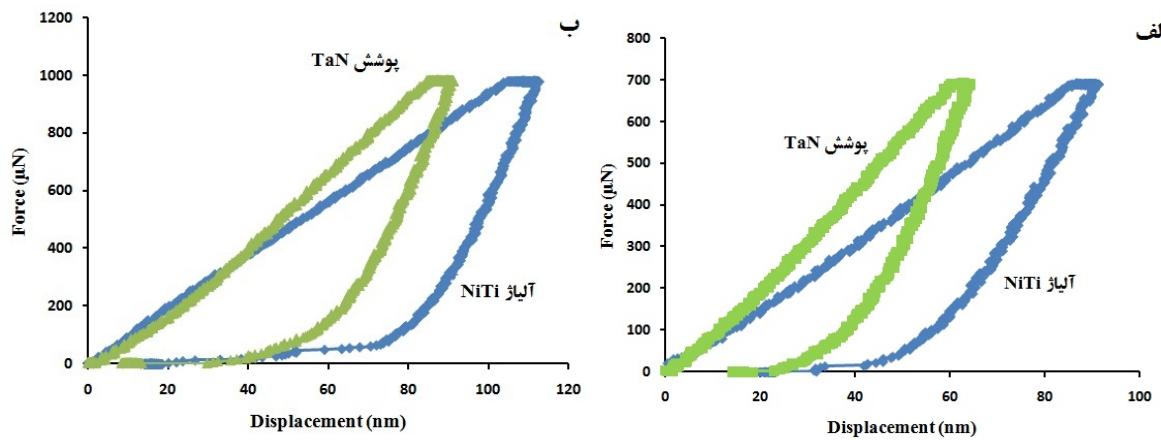
شکل ۳- تصویر AFM، الف) زیرالایه NiTi و ب) پوشش نیترید تانتالیوم.



شکل ۴- زبری سطح الف) زیرالایه NiTi و ب) پوشش نیترید تانتالیوم.

شده است و نتایج آن بطور خلاصه در جدول ۱ ارائه شده است. جهت اینکه نتایج تنها مربوط به خصوصیات و رفتار پوشش باشد متناسب با قانون یک دهم خصامت پوشش دو بار اعمالی ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکرونیوتن با عمق نفوذ به ترتیب ۶۴ و ۹۱ نانومتر برای پوشش نیترید تانتالیوم در نظر گرفته شده است.

خواص نانو مکانیکی پوشش نیترید تانتالیوم بوسیله دو روش نانو دندانه گذاری و نانو خراش به ترتیب جهت بررسی رفتار سختی و رفتار سایشی آن مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۵ منحنی و تصاویر نانو دندانه گذاری زیرالایه NiTi و پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم در دو بار اعمالی مختلف ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکرونیوتن نشان داده



شکل ۵- (الف) منحنی نانو دندانه گذاری زیر لایه NiTi و پوشش نیترید تانتالیوم تحت بار گذاری های مختلف
الف) ۷۰۰ میکرونیوتون و ب) ۱۰۰۰ میکرونیوتون.

میکرونیوتون و از $76/4$ گیگا پاسکال به $87/4$ در بار اعمالی ۱۰۰۰ میکرو نیوتون گردیده است. دو نکته از این تغییرها می توان فهمید که عبارتند از [۱۷-۱۸]:
 - در بار اعمالی ۷۰۰ میکرو نیوتون که فرورنده دارای عمق نفوذ 64 نانومتر در پوشش نیترید تانتالیوم است، میزان تغییرات اندکی در اثر اعمال پوشش نیترید تانتالیوم در خواص آلیاژ NiTi مشاهده شده است.
 - با افزایش بار اعمالی و همچنین افزایش عمق نفوذ تقریبا سختی و مدول الاستیک نمونه حاوی پوشش نیترید تانتالیوم ثابت مانده، که بیانگر افزایش استحکام سطح آلیاژ NiTi بوسیله اعمال پوشش نیترید تانتالیوم است.

جدول ۱- نتایج خلاصه شده آزمایش دندانه گذاری پوشش های زیر کونیا و نانو کامپوزیت زیر کونیا-آلومینیا

تحت بارهای ۵۰ و ۶۰ میلی نیوتون

بار اعمالی (μN)	پوشش	مدول الاستیک (GPa)	سختی (GPa)	ماکزیمم عمق نفوذ (nm)
۷۰۰	NiTi	۸۶/۳	۶/۱۵	۹۰/۵۵
	TaN	۸۷/۸	۶/۲۲	۶۴/۳
۱۰۰۰	NiTi	۷۶/۴	۴/۷۰	۱۱۲/۸
	TaN	۸۷/۴	۶/۱۲	۹۱/۲

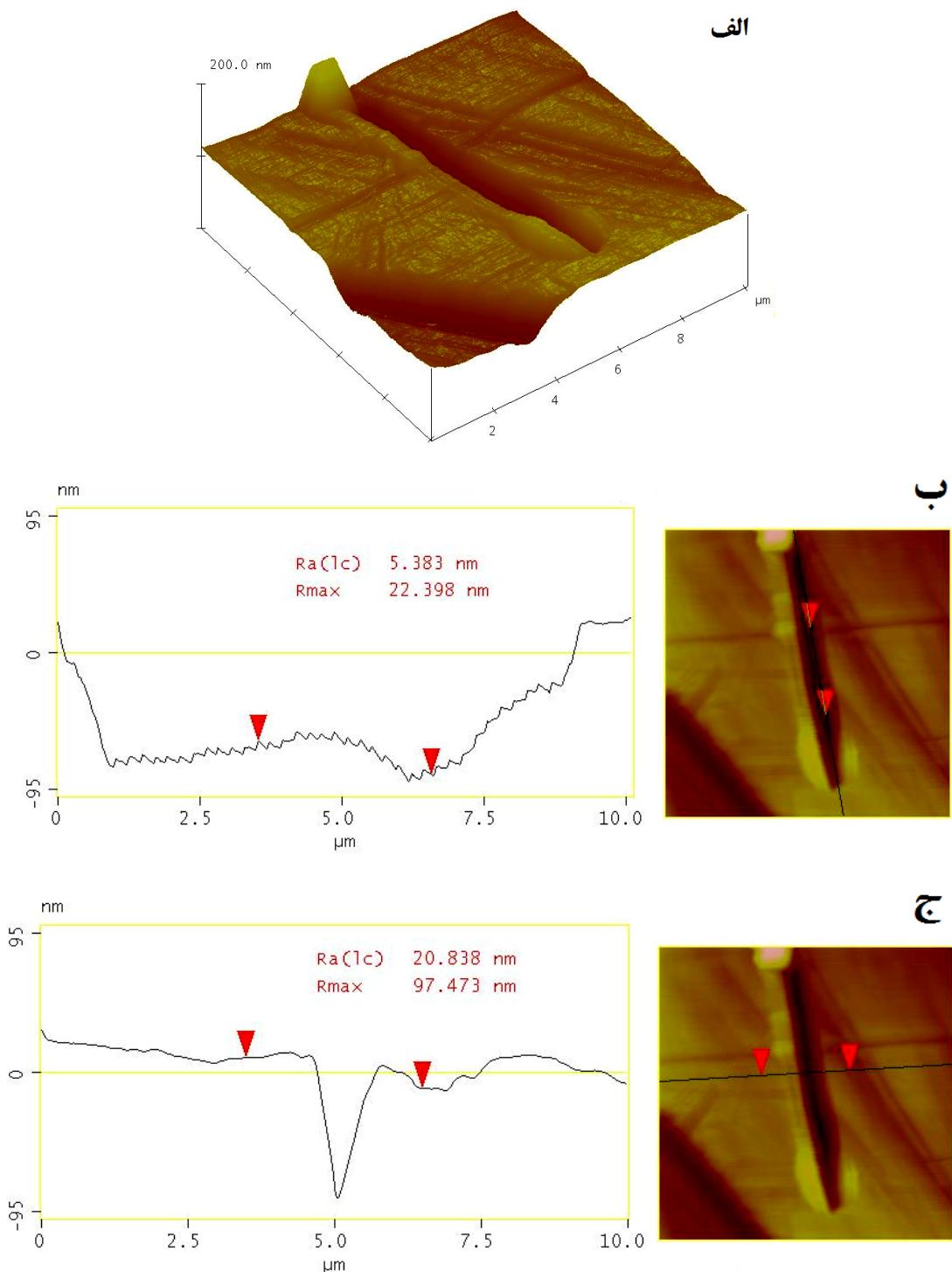
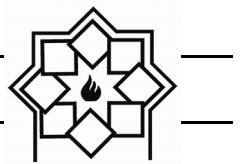


با اعمال پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم است. در واقع هموار بودن مسیر حرکت فرورونده و همچنین مشاهده انباشتگی در اطراف مسیر حرکت آن در مقایسه با نمونه بدون پوشش، می‌تواند بیانگر بالاتر بودن استحکام سطح نمونه حاوی پوشش نیترید تانتالیوم و غالب بودن مکانیزم سایش چسبان همراه با تغییر فرم پلاستیک در محل و اطراف حرکت فرورونده است. در حالیکه مطابق شکل ۶ در نمونه بدون پوشش آلیاژ NiTi، مکانیزم سایش چسبان همراه با پدیده شخمنی غالب است. همچنین قابل ذکر است که با افزایش نیروی اعمالی به ۱۰۰۰ میکرو نیوتون، دندانه دندانه شدن مسیر حرکت فرورونده و افزایش زبری آن بیانگر افزایش شدت مکانیزم سایش خراشان نسبت به مکانیزم سایش چسبان برای نیروی اعمالی ۷۰۰ میکرونیوتون است. در واقع می‌توان گفت که افزایش نیرو اعمالی با افزایش میزان تغییر فرم پلاستیک، مقاومت جسم در برابر حرکت نابجایی‌ها در اطراف مسیر حرکت فرورونده را افزایش داده و این امر منجر به ترد شدن ناحیه در تماس با فرورونده گردیده است [۱۹-۲۲].

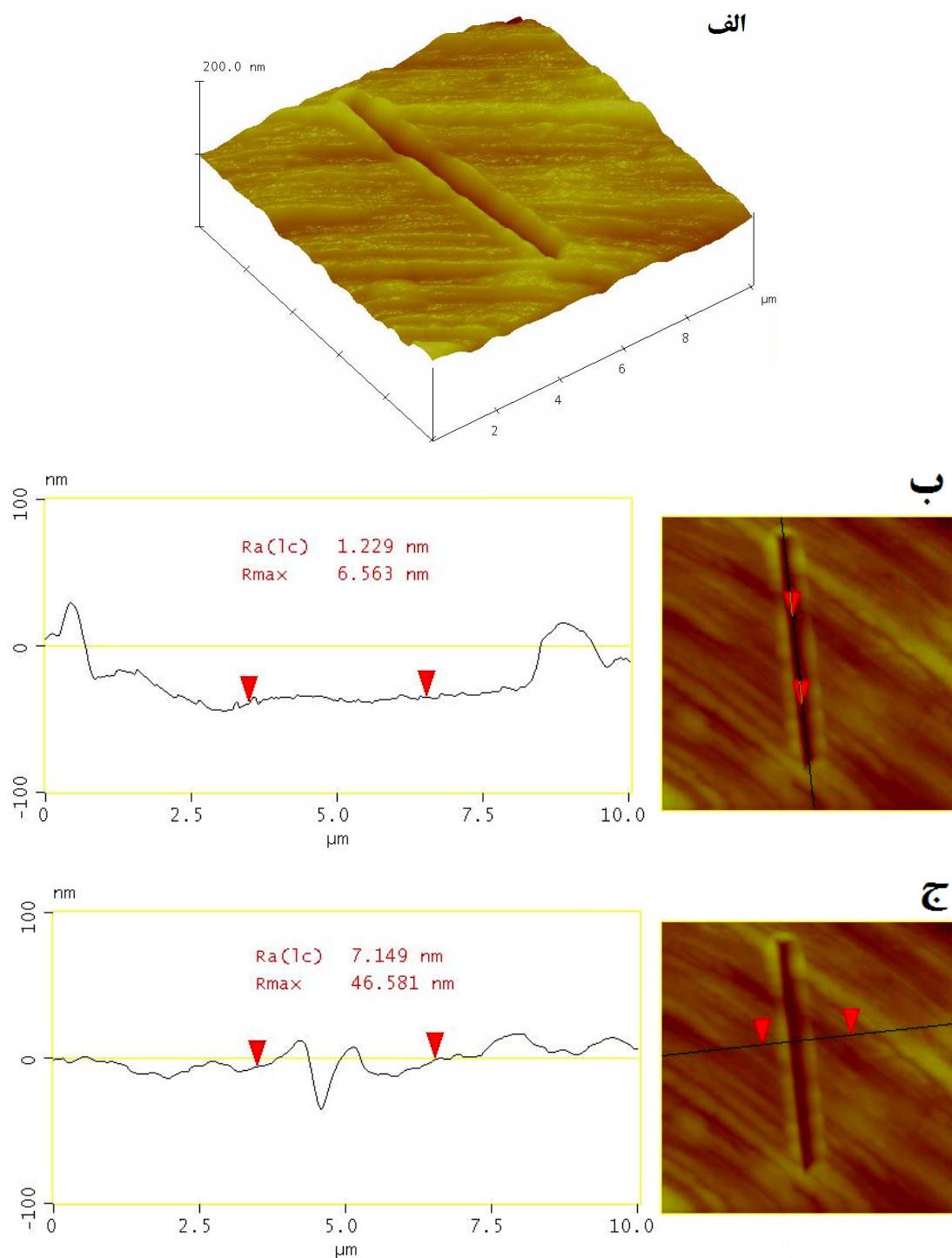
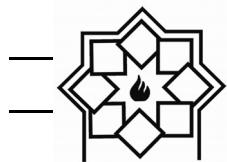
در شکل ۹ نمودار ضریب اصطکاک نمونه بدون پوشش آلیاژ NiTi و پوشش نیترید تانتالیوم تحت بارهای اعمالی مختلف همانند ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکرو نیوتون نشان داده شده است، که ضریب اصطکاک میانگین نمونه بدون پوشش آلیاژ NiTi حدود ۰/۴ و پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم به ترتیب در بارهای ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکرونیوتون حدود ۰/۲ و ۰/۲۸ است.

بطور کلی می‌توان گفت که پوشش سرامیکی نیترید تانتالیوم در ضخامت اعمالی حدود ۱۰۵۰ نانومتر، ماهیت سرامیکی خود را کاهش داده و رفتاری مشابه فلزات پر استحکام از خود نشان داده است، زیرا از آنجا که سختی مقاومت جسم در برابر نفوذ فرورونده است، سختی نمونه با افزایش بار اعمالی به میزان حدود ۴۰ درصد، تقریباً ثابت مانده است. البته قابل ذکر است که مطابق نتایج ارائه شده در مقالات، سختی و مدول الاستیک در پوشش نیترید TaN، TaO_xN_y و Ta_2O_5 است. در این تحقیق با کنترل پارامترهای پوشش‌دهی همانند میزان گاز نیتروژن سعی شده تا مطابق با منحنی XPS فاز همگن و یکنواخت TaN در پوشش بوجود آید. همچنین قابل ذکر است که با اعمال پوشش نیترید تانتالیوم، میزان جابجایی در اثر اعمال بار ثابت در هنگام تغییر نحوه بارگذاری (قسمت افقی نمونه) کاهش یافته که می‌تواند بیانگر بالاتر بودن مقاومت خزشی سطح نمونه حاوی پوشش نیترید تانتالیوم در مقایسه با سطح نمونه آلیاژ NiTi، به دلیل افزایش استحکام سطح نمونه پوشش‌دار و بالاتر بودن مقاومت در برابر حرکت نابجایی‌ها باشد [۱۹-۲۰].

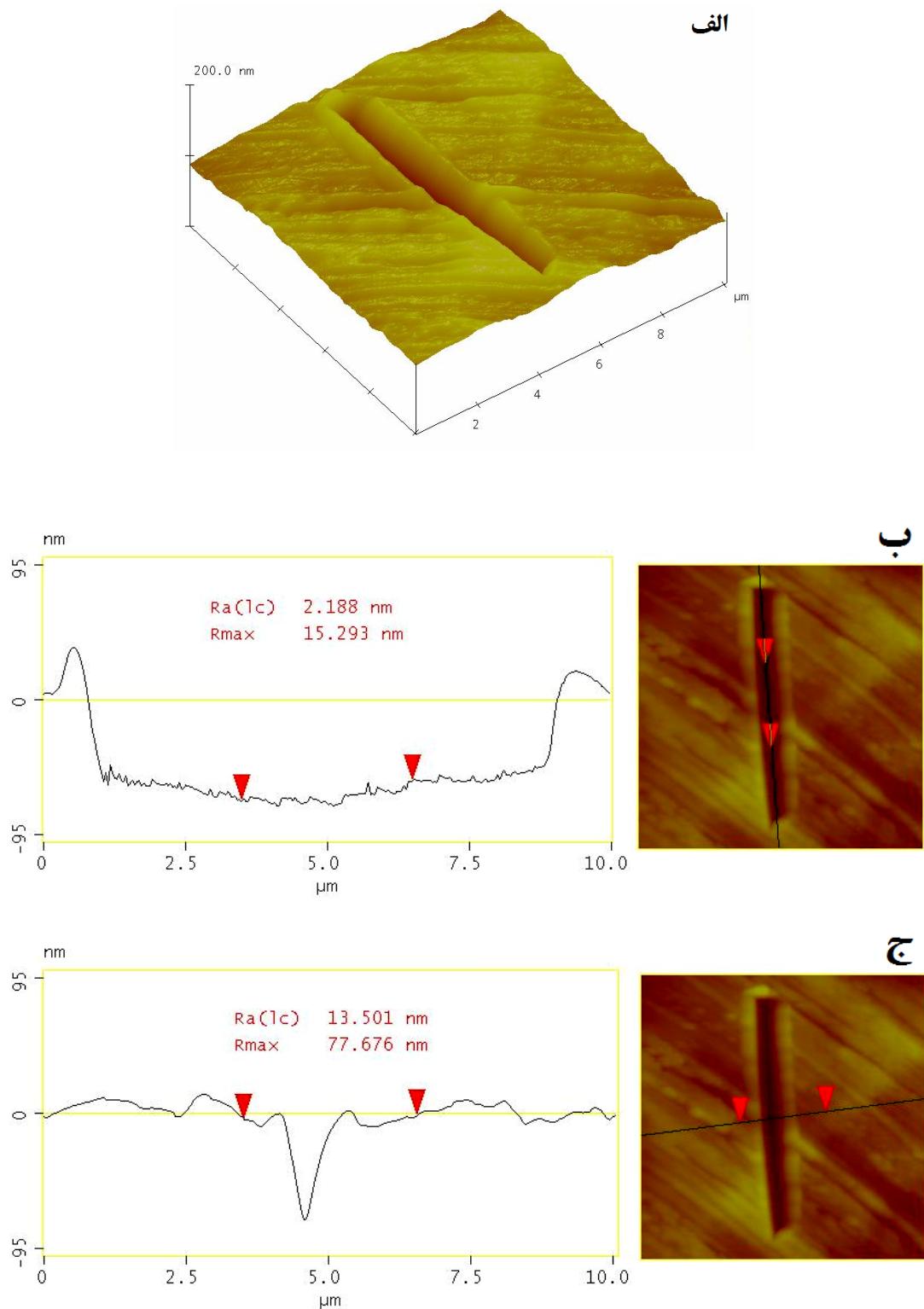
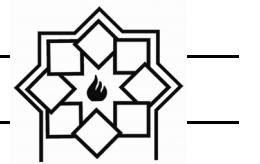
برای بررسی دقیق‌تر خواص نانو مکانیکی پوشش‌ها، روش نانو خراش مورد استفاده قرار گرفت. در شکل‌های ۶ و ۸ تصویر خراش و نمودار زبری زیرلایه NiTi و پوشش نانوساختار نیترید تانتالیوم در بارهای مختلف ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکرو نیوتون نشان داده شده است، که به خوبی بیانگر کاهش انعطاف پذیری سطح نمونه NiTi



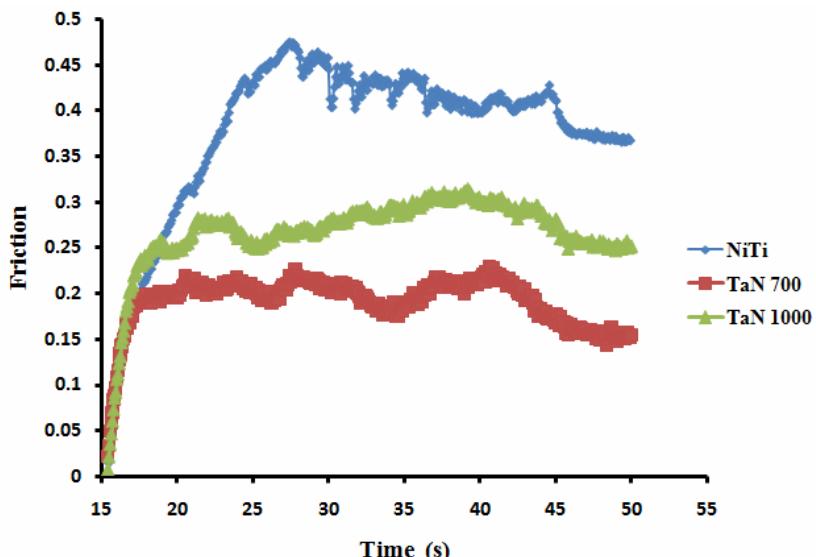
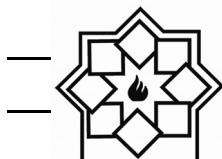
شكل ۶- (الف) تصویر خراش زیر لایه NiTi در بار اعمالی ۱۰۰۰



شکل ۷- الف) تصویر خراش پوشش نیترید تاتالیوم در بار اعمالی ۷۰۰ میکرونیوتن، ب و ج) نمودار مسیر و اطراف خراش



شکل ۸- (الف) تصویر خراش پوشش نیترید تانتالیوم در بار اعمالی ۱۰۰۰ میکرونیوتن، (ب و ج) نمودار مسیر و اطراف خراش



شکل ۹- نمودار ضریب اصطکاک نمونه یدون پوشش آلیاز NiTi و پوشش نیترید تانتالیوم تحت بارهای اعمالی مختلف همانند ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکرو نیوتون.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم بر روی سطح آلیاز NiTi با استفاده از روش کند و پاش مغناطیسی در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد اعمال شده است. نتایج بیانگر تشکیل پوشش همگن، یکنواخت و عاری از ترک پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم با خصامت تقریباً ۱۰۵۰ و اندازه ذرات ۲۰ نانو متر و میانگین زبری سطحی (Sa) ۱/۷۱۶ نانومتر است، که منجر به افزایش یک درصدی سختی سطح نمونه از ۶/۱۵ گیگا پاسکال به ۶/۲۲ گیگا پاسکال در بار اعمالی ۷۰۰ میکرو نیوتون و افزایش ۳۰ درصدی سختی از ۴/۷۰ گیگا پاسکال به ۶/۱۲ گیگا پاسکال در بار اعمالی ۱۰۰۰ میکرو نیوتون است. در واقع به خوبی می‌توان گفت که با افزایش نیروی اعمالی، مقاومت پوشش نیترید تانتالیوم در برابر فروروند افزایش یافته و همین امر منجر به افزایش سختی پوشش در مقایسه با زیر لایه گردیده است. همچنین

بطور کلی پوشش نانو ساختار نیترید تانتالیوم منجر به کاهش ضریب اصطکاک سطحی به میزان تقریباً ۵۰ درصد و همچنین بهبود مقاومت به سایش گردیده است. تغییرات اندک مشاهده شده در منحنی ضریب اصطکاک پوشش نانو ساختار تانتالیوم در بار اعمالی ۱۰۰۰ میکرو نیوتون به خوبی نشان دهنده غالب بودن مکانیزم سایش خراشان نسبت به مکانیزم سایش چسبان نسبت به بار اعمالی ۷۰۰ میکرو نیوتون است. البته قابل ذکر است که با افزایش نیرو اعمالی برای پوشش نانو ساختار تانتالیوم شاید بتوان گفت که فشار هرتزین ایجاد شده در بار اعمالی ۱۰۰۰ میکرو نیوتون منجر به سریع فعال شدن مکانیزم‌های تغییر فرم پلاستیک و حرکت نابجایی‌ها و افزایش حجم منطقه تحت تاثیر نیرو اعمالی و در نهایت مقاومت بیشتر در مسیر حرکت فرورونده و افزایش ضریب اصطکاک برای پوشش نانو ساختار تانتالیوم در بار اعمالی ۱۰۰۰ میکرو نیوتون نسبت به بار اعمالی ۷۰۰ میکرو نیوتون گردیده است.



- Datta, M. Das, V. Krishna Balla, S. Bontha, S. K. Kalpathy, "Microstructure and corrosion behavior of laser processed NiTi alloy", Materials Science and Engineering: C, Vol. 57, pp. 309-313, 2015.
- [6] X. Wang, F. Liu, Y. Song, "Enhanced corrosion resistance and in vitro bioactivity of NiTi alloys modified with hydroxyapatite-containing Al_2O_3 coatings", Surface and Coatings Technology, Vol. 344, pp. 288-294, 2018.
- [7] S. Xu, P. Munroe, J. Xu, Z.H. Xie, "The microstructure and mechanical properties of tantalum nitride coatings deposited by a plasma assisted bias sputtering deposition process", Surface & Coatings Technology, Vol. 307, pp. 470- 475, 2016.
- [8] Y. X. Leng, H. Sun, P. Yang, J. Y. Chen, J. Wang, G. J. Wan, N. Huang, X. B. Tian, L. P. Wang, P. K. Chu, "Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 398, pp. 471-475, 2001.
- [9] M. Grosser, M. Münch, H. Seidel, C. Bienert, A. Roosen, U. Schmid, "The impact of substrate properties and thermal annealing on tantalum nitride thin films", Applied Surface Science, Vol. 258, 2894- 2900, 2012.
- [10] S. K. Kim, B. C. Cha, "Deposition of tantalum nitride thin films by D. C. magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 475, pp. 202-207, 2005.
- [11] G. R. Lee, H. Kim, H. S. Choi, J. J. Lee, "Superhard tantalum-nitride films formed by inductively coupled plasma-assisted sputtering", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, pp. 5207-5210, 2007.
- [12] D. Bernoulli, U. Müller, M. Schwarzenberger, R. Hauert, R. Spolenak, "Magnetron sputter deposited tantalum and tantalum nitride thin films: An analysis of phase, hardness and

مدول الاستیک نمونه از $86/3$ گیگاپاسکال به $87/8$ گیگاپاسکال در بار اعمالی 700 میکرونیوتون و از $76/4$ گیگاپاسکال به $87/4$ در بار اعمالی 1000 میکرو نیوتون گردیده است. بطور کلی در بار اعمالی 1000 میکرو نیوتون، مکانیزم سایش خراشان نسبت به مکانیزم سایش چسبان برای نیروی اعمالی 700 میکرونیوتون غالب است، شاید بتوان گفت افزایش نیرو اعمالی با افزایش میزان تغییر فرم پلاستیک، مقاومت جسم در برابر حرکت نابجایی‌ها در اطراف مسیر حرکت فرورونده را افزایش داده و این امر منجر به ترد شدن ناحیه در تماس با فرورونده گردیده است.

مراجع

- [1] E. Espinar, J. M. Llamas, A. Michiardi, M.P. Ginebra, F.J. Gil, "Reduction of Ni release and improvement of the friction behaviour of NiTi orthodontic arch wires by oxidation treatments", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 22 (5), pp. 1119-1125, 2011.
- [2] Z. Liqiang, D. Yongli, G. Zhenfei, M. Juan, L. Rui, L. Sijin, T. Zhiqiang, L. Yi, B. Chenghao, C. Lishan, Y. Fan, L. Jingfu, K. Jing, L. Yongfeng, "Graphene enhanced anti-corrosion and biocompatibility of NiTi alloy", Nano Impact, Vol. 7, pp. 7-14, 2017.
- [3] J. X. Zhang, R. F. Guan, X. P. Zhang, "Synthesis and characterization of sol-gel hydroxyapatite coatings deposited on porous NiTi alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509 (13), pp. 4643-4648, 2011.
- [4] L. Meng, Y. Li, K. Pan, Y. Zhu, W. Wei, X. Li, X. Liu, "Colloidal particle based electrodeposition coatings on NiTi alloy: Reduced releasing of nickel ions and improved biocompatibility", Materials Letters, Vol. 230, pp. 228-231, 2018.
- [5] J. J. Marattukalama, A. Kumar Singha, S.



- Research Bulletin, Vol. 47, PP. 2200-2205, 2012.
- [21] D. Cristea, A. Crisan, D. Munteanu, M. Apreutesei, M. F. Costa, L. Cunha, "Tantalum oxynitride thin films: Mechanical properties and wear behavior dependence on growth conditions", Surface and Coatings Technology, Vol. 258, pp. 587-596, 2014.
- [22] L. Mendizabal, A. Lopez, R. Bayón, P. Herrero-Fernandez, J. Barriga, J. J. Gonzalez, "Tribocorrosion response in biological environments of multilayer TaN films deposited by HPPMS", Surface and Coatings Technology, Vol. 295, pp. 60-69, 2016.
- [13] J. Alami, P. Eklund, J. M. Andersson, M. Lattemann, E. Wallin, J. Bohlmark, P. Persson, U. Helmersson, "Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 515, 3434-3438, 2007.
- [14] C. K. Poh, Z. Shi, T. Y. Lim, K. G. Neoh, W. Wang, "The effect of VEGF functionalization of titanium on endothelial cells in vitro", Biomaterials, Vol. 31, pp. 1578-1585, 2010.
- [15] G. M. Ing, S. Kaciulis, A. Mezzi, T. Valente, F. Casadei, G. Gusmano, "Characterization of composite titanium nitride coatings prepared by reactive plasma spraying", Electrochim Acta, Vol. 50, pp. 4531-4537, 2005.
- [16] A. Arranz, C. Palacio, "Composition of tantalum nitride thin films grown by low-energy nitrogen implantation: a factor analysis study of the Ta 4f XPS core level", Applied Physics A, Vol. 81, pp. 1405-1410, 2005.
- [17] S. Ghasemi, A. Shanaghi, P. K. Chu, "Nano mechanical and wear properties of multi-layer Ti/TiN coatings deposited on Al 7075 by high-vacuum magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 638, pp. 96-104, 2017.
- [18] E. Österlund, J. Kinnunen, V. Rontu, A. Torkkeli, M. Paulasto-Kröckel, "Mechanical properties and reliability of aluminum nitride thin films", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 772, pp. 306-313, 2019.
- [19] B. D. Beake, A. J. Harris, "Nanomechanics to 1000°C for high temperature mechanical properties of bulk materials and hard coatings", Vacuum, Vol. 159, pp. 17-28, 2019.
- [20] A. Shanaghi, A. R. Sabour Rouhaghdam, S. Ahangarani, P. K. Chu, "Effect of plasma CVD operating temperature on nanomechanical properties of TiC nanostructured coating investigated by atomic force microscopy", Materials composition", Thin Solid Films, Vol. 548, pp. 157-161, 2013.

بررسی سینتیک رشد دانه‌ها در منیزیای متراکم شده

به روش زینتر قوس پلاسما

نوع مقاله: علمی پژوهشی

رضا پورنجف^{۱*}، سید علی حسن زاده تبریزی^۱، رضا ابراهیمی کهریزسنگی^۱، امیرالحاجی^۲، امیرعباس نوربخش^۳^۱ مرکز تحقیقات مواد پیشرفت، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران^۲ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر، اصفهان، ایران^۳ دانشکده مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، شهرضا، اصفهان، ایران

* Rezapournajaf@gmail.com

چکیده:

در این پژوهش متراکم سازی نانو پودر منیزیایی خالص با میانگین اندازه ذرات در حدود ۱۰۰ نانومتر توسط زینتر قوس پلاسما با فشار اعمالی ۱۰ مگاپاسکال و محدوده‌ی دمایی 100°C تا 1400°C و نرخ گرمایش ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در زمان ۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. دانسیته نمونه‌ها با افزایش دمای زینترینگ تا دمای 120°C به طور آهسته افزایش یافت و بعد از آن با افت دانسیته و افزایش رشد دانه‌ها همراه بود. رشد دانه‌ها در طی فرایند زینترینگ با تصوری کلاسیک رشد دانه‌ها تحلیل شد. تناوب بررسی نرخ تراکم نسبت به دما نشان داد بیشترین افزایش دانسیته در دمای 1100°C اتفاق افتاده است. انرژی فعال سازی رشد دانه به دست آمده برابر با $452/24$ کیلوژول بر مول به دست آمد. بیشترین میزان عبور امواج مادون قرمز در طول موج $5/6$ میکرومتر برای نمونه‌ی زینتر شده در دمای 120°C به مدت ۲۰ دقیقه به میزان ۶۷ درصد به دست آمد.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۱۷ اردیبهشت ۱۳۹۸

پذیرش: ۶ آبان ۱۳۹۸

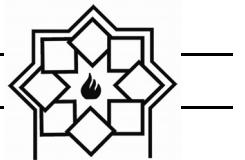
کلید واژه:

منیزیا، انرژی فعال سازی، رشد دانه، سینتیک، زینتر قوس پلاسما

مکانیکی نسبتاً ضعیفی را دارا بوده و گاهی اوقات پایداری شیمیایی و فیزیکی کافی ندارند. مهم‌تر این‌که، مواد شفاف متداول دارای جذب قوی در محدوده مادون قرمز می‌باشند که برای استفاده در این محدوده طیف مناسب نمی‌باشد. همچنین آن‌ها معمولاً دمای ذوب یا نرم شوندگی نسبتاً پایین کمتر از 600 درجه سانتی‌گراد را از خود نشان

۱- مقدمه

در زمینه اپتیک، شفافیت خصوصیتی فیزیکی از مواد است که اجازه عبور نور از مواد بدون تفرق یافتن را می‌دهد [۱]. مواد اپتیکی شفاف متداول، اساساً شامل شیشه‌ها و پلیمرها می‌باشند که به طور گسترده در صنایع و زندگی روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این وجود این مواد استحکام



سرامیک‌های کاملاً متراکم شفاف و ریزدانه در دماهای پایین در مدت زمان بسیار کوتاه می‌باشد [۱۰]. در پرس کردن گرم معمولی، گرم کردن به صورت خارجی با گرم شدن یک سیم پیچ ایجاد می‌گردد در حالی که SPS از یک فلاکس جریان با چگالی بالا در حال جریان از طریق نمونه و قطع آن جهت ایجاد حرارت ژول درون نمونه ایجاد می‌گردد [۵]. روش SPS دارای می‌تواند مستحکم شدن پودر را در یک زمان کوتاه کامل نماید [۱۰]. این روش پتانسیل متراکم کردن پودرهای نانوادازه را بدون رشد دانه قابل توجه دارد که در طول روش‌های معمول بیشتر رخ می‌دهد [۶].

از مهمترین سرامیک‌های شفاف اکسید منیزیم می‌باشد. سرامیک‌های MgO دارای خواص حرارتی و مکانیکی عالی ۲۸۰۰ نسبت به مواد اپتیکی معمول، با نقطه ذوب بالای ۲۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و ساختار کریستالی مکعبی ایزوتروپیک با شبکه NaCl می‌باشند [۷، ۱۳، ۱۵]. MgO پلی‌کریستال شفاف یک ماده مناسب جهت پنجره‌های مادون قرمز و محافظ برای سنسورها می‌باشد. به علت دمای بالای زینتر شدن لازم برای ایجاد تراکم کامل در MgO، ساخت سرامیک‌های شفاف MgO هنوز یک چالش می‌باشد [۱۶]. در روش‌های زینتر بدون فشار منیزیا حداقل دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد نیاز می‌باشد. به دلیل زمان بالای مورد نیاز برای زینتر بدون فشار منیزیا در دماهای بالا امکان رشد غیر نرمال دانه‌های آن وجود دارد [۱۷]. تحقیقات زیادی در خصوص زینتر کردن منیزیا با روش‌های تحت فشار برای ساخت منیزیای شفاف صورت گرفته است. از جمله چن^۲ و همکاران [۱۷] مکانیزم زینتر و رشد دانه‌های

می‌دهند، بنابراین نمی‌تواند برای کاربردهای دما بالا استفاده شوند [۱]. بنابراین برای کاربردهای فوق نیاز به مواد شفاف جدید می‌باشد.

سرامیک‌های شفاف دارای خواص ویژه‌ای هستند که در مواد دیگر وجود ندارند. زینتر و رسیدن به چگالی تئوری، به دلیل عدم توانایی کنترل دقیق پارامترهای فرایند زینتر و ویژگی‌های پودر اولیه امری مشکل می‌باشد. کلید موفقیت برای رسیدن به خواص نهایی مطلوب، فهم روابط موجود بین پارامترهای موجود در حین تشکیل بدنه خام و زینتر می‌باشد. اندازه ذرات، تخلخل، ناخالصی‌های در ساختار، مواد افزودنی و پارامترهای فرایند زینتر همچون فشار، دما، زمان، رخ حرارت دهی و همچنین نحوه اعمال هر کدام می‌تواند از عوامل تعیین کننده خواص نهایی قطعه مورد نظر می‌باشند [۹-۲]. به طور خلاصه، استراتژی جهت توسعه سرامیک‌های شفاف جهت کاهش تمامی موقعیت‌های تفرق ممکن، شامل چگالی بالا بیش از ۹۹/۹٪ چگالی تئوری، عدم وجود حفرات و یا فاز ثانویه و ناخالصی یا فاز شیشه‌ای در مرزدانه (اختلاف قابل چشم پوشی در خواص نوری بین دانه‌ها و مرزدانه‌ها) اندازه کوچک دانه در مقایسه با طول موج نور مرئی با توزیع اندازه یکنواخت، ساختار شبکه بلوری ایزوتروپیک و سطح نهایی با کیفیت می‌باشد [۱۰-۱۴].

روش‌های مختلفی برای ایجاد سرامیک‌های شفاف به کار گرفته شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به زینتر بدون فشار، پرس گرم، پرس گرم ایزواستاتیک و زینتر با قوس پلاسمما اشاره کرد. زینتر کردن بوسیله قوس پلاسمایی (SPS) یک روش اخیراً توسعه یافته جهت دستیابی به

² Chen

^۱ Spark Plasma Sintering



هر پارامتر بسیار دارای اهمیت است. یکی از مهم‌ترین پارامترهای اثر گذار موجود بر ساز و کار تراکم در سرامیک‌ها دمای زیستر می‌باشد. با توجه به تاثیر بسزای دمای فرایند زیستر روی رشد دانه‌ها و نیز تغییرات دانسیته آن‌ها برای رسیدن به ریزساختار و خواص مطلوب، بررسی تاثیر دما در زیستر نانوذرات منیزیا موضوعی با اهمیت بالا می‌باشد. عموماً در مراحل نهایی زیستر رشد دانه‌ها به صورت سریع رخ می‌دهد که باعث افت خواص مطلوب اپتیکی و مکانیکی آن می‌شود. بنابراین کنترل رشد دانه‌ها و میزان تراکم از موضوعات جذاب در این زمینه است که با عوامل مختلف می‌توان آن‌ها را تغییر داد. در تحقیق حاضر نانو پودر منیزیا در دماهای مختلف زیستر شده و ویژگی‌های آن بررسی شده است. همچنین میزان تراکم و نرخ تراکم آن با افزایش دما بررسی شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱- آماده سازی پودر منیزیا

در این تحقیق با استفاده از منیزیای نانو سایز با اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر خریداری شده از شرکت US-Nano تمام مراحل و تست‌های زیستر انجام گرفت. همچنین در مراحل آسیاکاری به منظور آگلومره شکنی پودر منیزیای خریداری شده از اتانول مرک استفاده شد. برای زیستر منیزیا، ابتدا پودر مورد نظر به منظور کاهش و از بین بردن آگلومره بودن آن تا حد امکان، توسط آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای ساخت شرکت امین آسیای فناور پارس به مدت ۱۵ ساعت با سرعت دورانی ۲۰۰ دور بر دقیقه، در محیط اتانول و با استفاده از محفظه آلومینیمی و گلوله‌های منیزیایی و نسبت گلوله به پودر ۶ به ۱

منیزیایی با خلوص بالا در پرس گرم را بررسی کردند. آن‌ها منیزیایی با خلوص ۹۹/۹۹٪ را در دمای ۱۰۰۰°C و ۱۵۰۰°C فشار ۲۰ تا ۳۵ مگاپاسکال در پرس گرم زیستر کردند. نتایج آن‌ها نشان داد در مرحله‌ی اولیه زیستر مکانیزم اصلی تغییر شکل پلاستیک بوده و در مراحل پایانی چند مکانیزم مختلف می‌تواند بر شرایط حاکم باشد.

چیم^۳ و همکاران [۱۵] ذرات نانو ساختار منیزیا را با استفاده از روش SPS زیستر کردند. دمای مورد بررسی آن‌ها بین ۷۰۰ تا ۸۲۵ در جه سانتی گراد و فشار اعمالی آن‌ها بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ مگاپاسکال بود. چیم و همکارش در تحقیق دیگری [۱۸] با استفاده از مدل پرس ایزواستاتیک گرم، مکانیزم زیستر نانو پودر منیزیا را در SPS بررسی کردند. مقادیر چگالی به دست آمده از مدل ارائه شده در تحقیق مذکور، حاصل از فشار، دما و اندازه دانه‌های اولیه در مدل پرس ایزواستاتیک گرم تطابق بسیار زیادی را با آزمایشات نشان داد. آن‌ها گزارش کردند که مکانیزم‌های متراکم سازی با SPS را می‌توان با تغییر شکل پلاستیکی و نفوذ مورد استفاده در HIP توضیح داد. طبق گزارش آن‌ها یکی از فاکتورهای موثر بر زیستر و متراکم سازی پودرهای نانوکربیستالی، سطح ویژه بالای آن‌هاست که به عنوان نیروی محرکه زیستر و متراکم سازی عمل می‌کند.

هدف این تحقیق بررسی تراکم و رشد دانه‌های منیزیا در طول فرایند زیستر به روش قوس پلاسمای می‌باشد. در فرایند زیستر قوس پلاسمای پارامترهای مختلفی همچون دما، زمان، فشار، نحوه اعمال فشار، نرخ حرارت دهنی و غیره موثر می‌باشد. برای رسیدن به یک ریزساختار مطلوب، فهم تاثیر

³ Chaim



میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی استفاده شد. بدین منظور از دستگاه FE-SEM ساخت شرکت TESCAN MIRA3 LMU مدل Philips Xpert با ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده گردید. لامپ کاتدی استفاده شده از جنس مس با طول موج ۱/۵۴۰۵۹ آنگستروم بود. به منظور آنالیز و اندازه‌گیری دانه و تحلیل تصاویر به Digimizer (v4.1.1.0, MedCalc Software, Belgium) استفاده شد. اندازه ذرات با ضریب ۱/۵۶ محاسبه شد. چگالی نمونه‌های زینتر شده به روش ارشمیدس طبق استاندارد ASTM C373-88 محاسبه شد. برای تعیین میزان عبور نمونه‌ی منیزیایی زینتر شده در محدوده مادون قرمز، از دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز ساخت شرکت Shimadzu ژاپن مدل FTIR-8400S استفاده شد.

۳- بحث و نتایج

در شکل (۱-الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (۱-ب) الگوی پراش پرتو ایکس از منیزیای نانو سایز با اندازه ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر بعد از ۱۵ ساعت آسیاکاری در محیط اتانول نشان داده شده است. ذرات پودر مورفولوژی خاصی نداشته و از این لحاظ تقریباً یکدست و هم‌شکل می‌باشد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود پودر هنوز دارای آگلومره‌های جزئی می‌باشد. آگلومره‌های موجود در تصویر به صورت آگلومره‌های نرم به نظر می‌رسند. به طور کلی با کاهش سایز ذرات، تعداد اتم‌های موجود در سطح ذرات

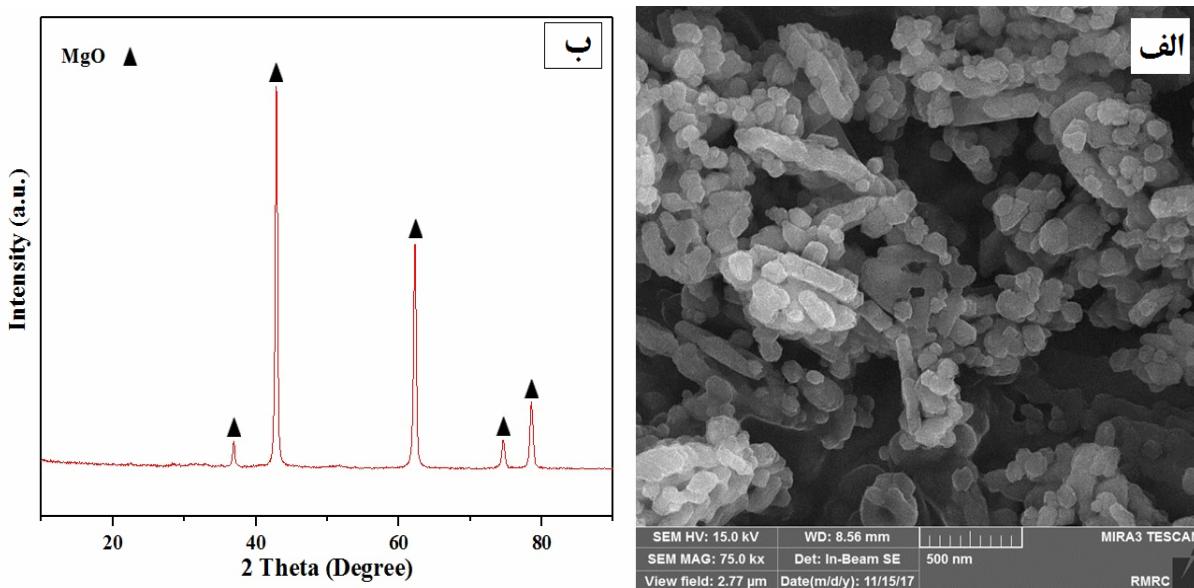
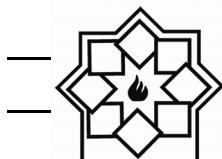
آسیاکاری شد. سپس برای خشک کردن پودر آسیاکاری شده به مدت ۱۰ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. پودر به دست آمده از الک آزمایشگاهی با مش (معادل با ۶۳ میکرون) عبور داده شد.

۲-۲- زینتر پودر منیزیا

به منظور زینتر پودر به روش زینتر پلاسمای جرقه‌ای ابتدا در هر تست مقدار ۲ گرم از پودر منیزیای آسیاکاری شده درون قالب گرافیتی با قطر داخلی ۲۰ میلی‌متر و قطر خارجی ۴۰ میلی‌متر ریخته شد. ارتفاع قالب مورد استفاده نیز ۴۰ میلی‌متر بود. برای جلوگیری از چسبیدن پودر به قالب از فویل گرافیتی استفاده شد. برای تشخیص دمای قالب از پیرومتر نوری استفاده شد که نور پیرومتر روی مرکز قالب مورد استفاده تنظیم شد. پس از تنظیم سیکل‌های مورد نظر و تعیین کردن دما، زمان، فشار و نرخ اعمال آن‌ها برای زینتر دستگاه رایانه‌ای، قبل از شروع عملیات زینتر، محفظه زینتر دستگاه تحت خلا قرار گرفت. دستگاه مورد استفاده در این تحقیق ساخت دانشگاه مالک اشتر اصفهان بود. قابل ذکر است که در تمامی سیکل‌ها گرمایش ابتدا تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد و پس از رسیدن به این دما فشار مورد نظر اعمال شد. به طور کلی نگهداری در دمای اوج برای تمامی سیکل‌ها در زمان ثابت ۲۰ دقیقه انجام شد و نرخ حرارت دهی در تمامی سیکل‌ها ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه بود.

۲-۳- مشخصه‌یابی و آنالیزهای مورد استفاده

برای بررسی مورفولوژی پودر اولیه و نیز سطح شکست قرص‌های زینتر شده با استفاده از تهیه تصاویر از دستگاه



شکل ۱- (الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و (ب) الگوی پرتو ایکس از نانوپودر منیزیای آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت در محیط اتانول و خشک شده در دمای 100°C و سپس عبور داده شده از الک با مش 230°C

در مقابل دانسیته نسبی آن‌ها در دماهای مختلف در زمان ۲۰ دقیقه با فشار اعمالی 80 MPa در طی زینتر قوس پلاسمایی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود می‌توان دید با افزایش دمای زینتر اندازه دانه‌ها و نیز دانسیته آن‌ها افزایش داشته است. این موضوع را می‌توان به کسب انرژی توسط سیستم برای رشد دانه و بستن حفرات نسبت داد. با بالا رفتن دمای فرایند زینتر اندازه دانه‌ها به طور پیوسته افزایش داشته است. دانسیته به دست آمده برای نمونه‌ی زینتر در دمای 1200°C تقریباً در حدود $99/99$ درصد دانسیته تئوری بود. اما با افزایش دما بیش از 1200°C می‌توان دید که نه تنها دانسیته افزایش نداشته است بلکه مقداری کاهش را نشان می‌دهد و در دمای 1400°C به $99/6$ درصد رسیده است. این کاهش احتمالاً به دلیل به هم پیوستن حفرات پراکنده شده در مرز دانه در طول زینتر می‌باشد. در دماهای بالاتر به دلیل کسب

افزایش یافته و انرژی سطحی آن‌ها نیز افزایش خواهد یافت. در نتیجه ذرات سیستم پودری برای کاهش انرژی سطحی خود، به هم می‌چسبند و از این طریق سطح خود را کاهش می‌دهند [۱۹]. میانگین اندازه ذرات پودر منیزیا در حدود 100 nm نانومتر اندازه گیری شد. بررسی نتایج پرتو ایکس از نمونه پودر اولیه نیز نشان می‌دهد که تمامی پیک‌ها مربوط به فاز استاندارد مکعبی از اکسید منیزیم با شماره کارت مرجع (JCPDS 45-0946) می‌باشد و هیچ گونه پیکی مبنی بر حضور فاز ناخالصی در الگوی پرتو ایکس نشود. پیک‌های پرتو ایکس مشاهده شده در زوایای $36/6$ ، $42/5$ ، $51/8$ و $74/5$ درجه به ترتیب مربوط به شماره صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) می‌باشند. اندازه کریستال‌های اکسید منیزیم (پریکلاز) به دست آمده با استفاده از روش شر در حدود 27 nm بود. در شکل (۲) اندازه دانه‌های نمونه‌های منیزیای زینتر شده

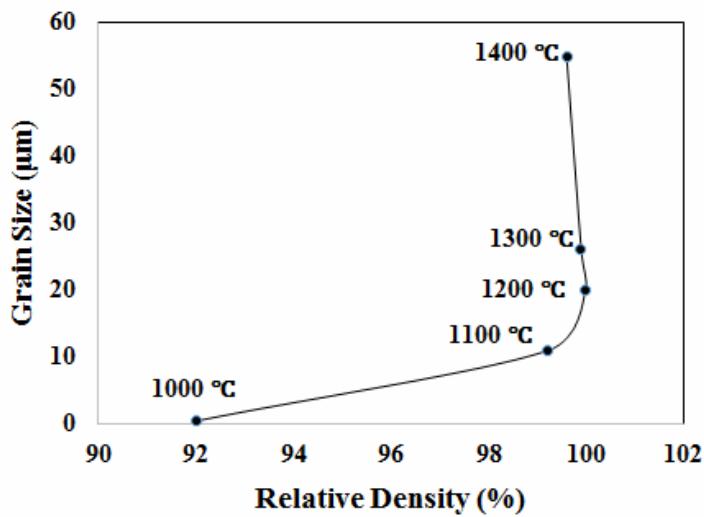


برای بررسی نرخ زینتر در دماهای مختلف از پارامتر تغییر دانسیته نسبت به تغییرات دما در برابر دما از رابطه (۱) استفاده می‌گردد [۲۴].

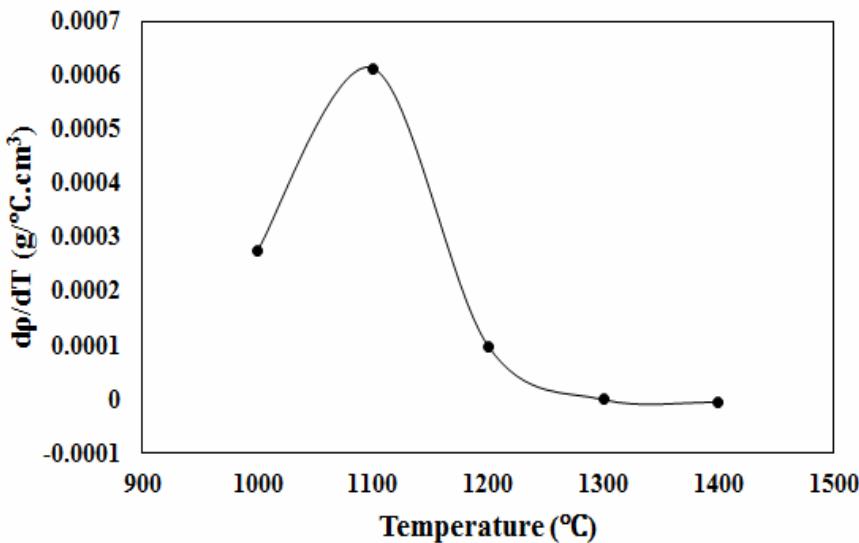
$$(1/\rho \cdot d\rho/dt) = AD\mu b/kT(b/G)^m(gP_a/\mu)^n \quad (1)$$

که در آن A ثابت عددی، b بردار برگز، μ مدول برشی، G اندازه دانه، D ضریب نفوذ، k ثابت بولتزمن، T دما، g ضریب تاثیر فشار، P_a فشار اعمالی و نیز m و n توان های $1/\rho \cdot d\rho/dt$ به مکانیزم تغییر فرم ذرهای می‌باشند. نشان دهنده نرخ تراکم می‌باشد. با تغییر رابطه فوق و ثابت در نظر گفتن زمان زینترینگ و تمامی پارامترهای دیگر به غیر از دما نرخ تراکم نسبت به دما در دماهای مختلف به دست خواهد آمد. شایان ذکر است که نمودار نشان داده شده در شکل (۳) حاصل از محاسبه نرخ تراکم با استفاده از اختلاف دانسیته‌های واقعی نمونه‌ها نسبت به اختلاف دما در دماهای مختلف زینتر می‌باشد.

انرژی افزایش تحرک مرز دانه‌ها و به هم پیوستن حفرات بسیار ریز می‌تواند رخ دهد. کاهش دانسیته با بالا رفتن دما زینتر در برخی منابع دیگر گزارش شده است [۱۴]. نتایج نشان می‌دهد در این سیستم افزایش دما تا 1200°C مناسب بوده و با افزایش بیشتر دما فقط پدیده رشد دانه‌ها رخ می‌دهد. با افزایش اندازه دانه‌ها مرز دانه‌ها کمتر شده و این موضوع می‌تواند باعث کاهش خواص مکانیکی قطعه مورد نظر همچون سختی و استحکام شود [۲۰، ۲۱]. همچنین در قطعاتی که خواص اپتیکی مورد نظر می‌باشد تمایل به داشتن دانه‌های کوچک‌تر می‌باشد چرا که داشتن مرز دانه‌های بیشتر می‌تواند باعث توزیع یکنواخت عیوب در مرز دانه‌ها، تشکیل عیوب با اندازه‌های کوچک و در نتیجه عدم افت خواص اپتیکی شود [۲۲، ۲۳]. بنابراین می‌توان گفت افزایش دما بیشتر از 1200°C فقط باعث رشد دانه‌ها در طی زینتر شده است و حتی می‌تواند باعث افت خواص اپتیکی و مکانیکی قطعه شود.



شکل ۲- اندازه دانه‌های نمونه‌های منیزیای زینتر شده در مقابل دانسیته نسبی آن‌ها در دماهای مختلف در زمان ۲۰ دقیقه با فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال در طی زینتر قوس پلاسمایی



شکل ۳- نرخ تراکم نسبت به دما در مقابل دمای زینتر به روش SPS

برای منیزیا تحت فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال و زمان ۲۰ دقیقه

۱۱۰۰°C به بیشترین مقدار خود رسیده است. این دما برای فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال دمای بحرانی است که برای رسیدن به حد اکثر دانسیته و بالاترین میزان عبور امواج مرئی و مادون قرمز، عبور از این دما در چنین فشاری لازم می‌باشد. همچنین با توجه به رشد کمتر اندازه دانه‌ها تا دمای ۱۲۰۰°C نسبت به دماهای بالاتر می‌توان این دما را برای رسیدن به دانسیته‌ی بالا و در عین حال عدم رشد زیاد دانه‌به منظور حاصل شدن شفافیت و عبور مناسب در محدوده مادون قرمز و نیز سختی و استحکام بالا در نظر گرفت.

بر طبق تئوری کلاسیک رشد دانه‌ها، سینتیک رشد دانه‌ها بر اساس تجزیه و تحلیل اندازه دانه‌ها به عنوان تابعی از زمان زینتر بیان می‌شود [۲۵]. با لگاریتم گیری از آن می‌توان رشد دانه‌ها را بر اساس دمای زینتر نشان داد و با استفاده از شیب خط به دست آمده، انرژی فعال‌سازی را محاسبه کرد. برای بررسی بیشتر رفتار منیزیا در حین SPS

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود نرخ تراکم در دماهای پایین‌تر مقدار بیشتری بوده و بیشترین تغییرات دانسیته و افزایش آن در دمای ۱۱۰۰°C رخ داده است. سپس با افزایش دما نرخ تراکم کاهش داشته است و با افزایش بیشتر دما نرخ تراکم مقداری منفی به دست آمده است. این مقدار منفی نیز مربوط به به هم پیوستن حفرات و کاهش دانسیته نمونه زینتر شده می‌باشد. در طی فرایند زینتر مترکم شدن و درشت شدن دانه‌ها اغلب به صورت همزمان رخ می‌دهد و هر دوی این فرایندها منجر به کاهش در انرژی یک ماده‌ی پلی‌کریستال می‌شود. درشت شدن، نیروی محرکه‌ی موجود برای مترکم شدن را کاهش می‌دهد و فاصله‌ی نفوذ را برای انتقال ماده، افزایش می‌دهد. این مسئله منجر به کاهش قابل توجه در سرعت مترکم شوندگی می‌شود. در ابتدای فرایند مترکم شدن، در اثر کاهش حفرات و افزایش سایز دانه‌ها و به هم چسبیدن آن‌ها، ابتدا نرخ تراکم افزایش یافته و در دمای



برای سیستم تک جزئی را دارد [۲۶]. بنابراین در این تحقیق $n=2$ لحاظ شد. لذا محاسبات انرژی فعال‌سازی بر این اساس صورت گرفت.

با ضرب شیب خط در ثابت گازها، انرژی فعال‌سازی به دست آمده برابر با $\frac{452}{2}$ کیلوژول بر مول به دست آمد. این مقدار انرژی از انرژی لازم برای نفوذ یون‌های Mg^{2+} به مقدار $\frac{330}{54}$ و O^{2-} به مقدار $\frac{261}{8}$ کیلوژول بر مول مقدار بیشتری می‌باشد [۱۷]. لذا می‌توان نتیجه گرفت فرایند زیتر فقط از مکانیزم‌های نفوذی صورت نگرفته است و می‌توان گفت که مکانیزم‌های دیگری با انرژی بالاتری در آن موثر بوده است. با توجه به انرژی فعال‌سازی به دست آمده و مقایسه آن با تحقیقات صورت گرفته در این زمینه می‌توان نقش تغییر شکل پلاستیک را در آن درک نمود. باید توجه نمود که این مکانیزم‌ها در مسیر زیتر می‌توانند با هم صورت پذیرند یعنی در طی فرایند فرایندهای نفوذی نیز

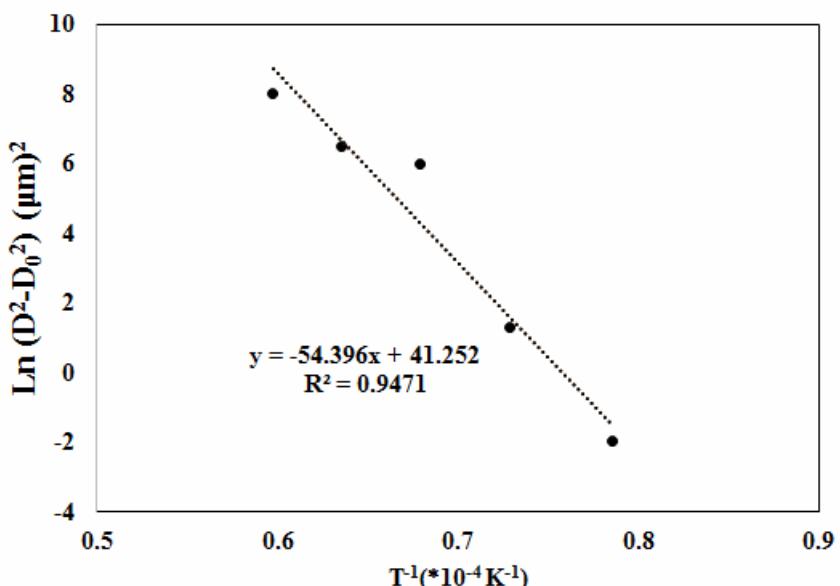
در دماهای مختلف انرژی فعال‌سازی رشد دانه‌های آن محاسبه شد. برای این کار از روابط (۲) و (۳) استفاده شد.

$$D^n - D_0^n = K(t-t_0) \quad (2)$$

که در آن D نشان دهنده اندازه دانه در زمان t ، D_0 اندازه دانه اولیه، n توان رشد دانه و K ثابت رشد ذرات می‌باشد. رابطه (۲) نشان دهنده ثابت رشد ذرات در زینتر می‌باشد.

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (3)$$

در این رابطه Q انرژی فعال‌سازی رشد دانه، R ثابت گازهای ایده‌آل و T دما می‌باشد. با قرار دادن رابطه (۲) در رابطه (۱) و رسم $(D^n - D_0^n)$ در برابر T^{-1} / T و به دست آوردن شیب آن می‌توان انرژی فعال‌سازی رشد دانه را به دست آورد. منحنی به دست آمده در شکل (۴) نشان داده شده است. طبق نتایج تحقیقات گذشته $n=2$ بهترین انطباق



شکل ۴- منحنی آرنیوس اندازه دانه در مقابل عکس دما برای منیزیای زینتر شده توسط SPS در دماهای مختلف با فشار اعمالی ۸۰ مگاپاسکال



پارامترهای موثر در فرایند می‌تواند باعث رسیدن به ریزساختاری مطلوب گردد. چنانچه مشاهده می‌شود در تصویر هیچ تخلخلی مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که با کنترل دما می‌توان سینتیک رشد و تراکم ماده را کنترل نمود.

توزیع اندازه‌های اندازه‌گیری شده با ضریب $1/56$ [۲۹] با استفاده از نرم افزار در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه‌های از ۸ تا ۳۰ میکرومتر پراکنده‌اند. در این نمونه میانگین اندازه دانه و اندازه 50% تجمعی آن به ترتیب $19/8$ و 20 میکرومتر به دست آمد. دانسیته به دست آمده برای این نمونه در حدود $99/9$ به دست آمد که نشان دهنده ساختار بسیار متراکم آن می‌باشد.

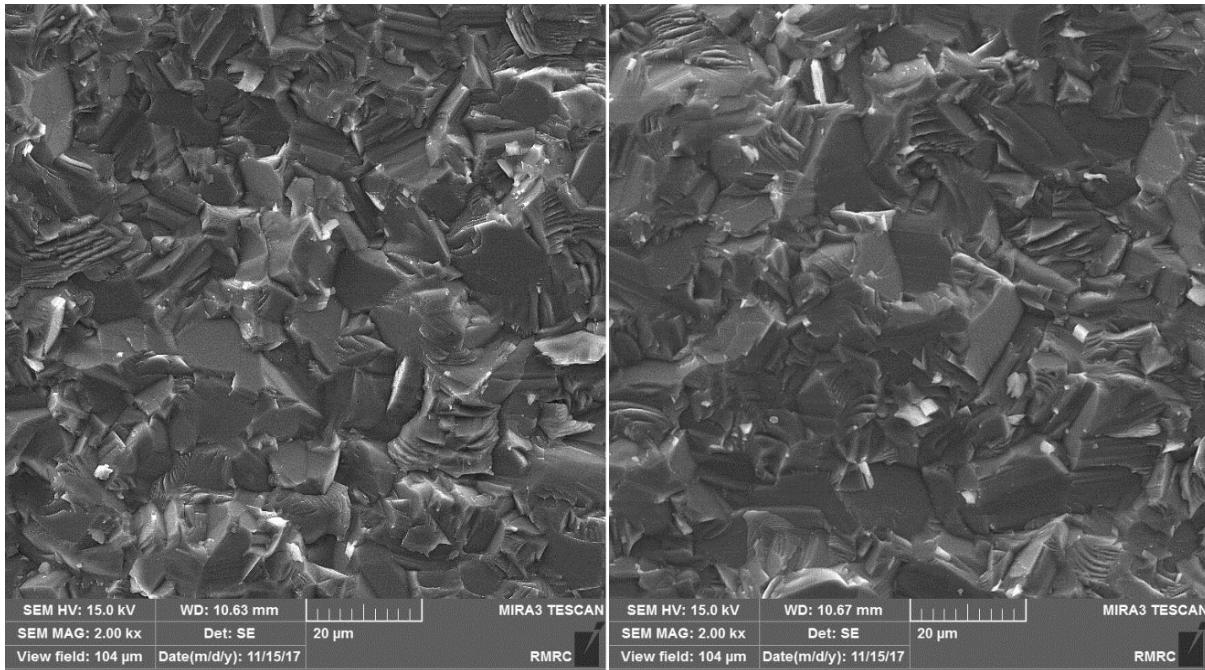
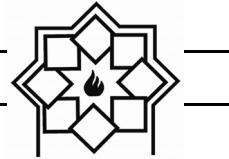
در شکل (۷) نیز تصویر نمونه مذکور نشان داده شده است که می‌توان دید نمونه عبور نور مرئی خوبی داشته اما مقداری کدر می‌باشد. این کدر شدن احتمالاً به دلیل پراکندگی نور بوده است. در هنگام زینتر به روش قوس پلاسمما برای جدا نمودن پودرهای از دیواره قالب از ورق گرافیتی استفاده می‌شود. در هنگام زینتر به دلیل دما و فشار بالا، معمولاً مقداری کربن از گرافیت به ساختار ماده نفوذ می‌کند که می‌تواند مکان‌هایی باعث پراکندگی نور و در نتیجه کدر شدن نمونه شود.

در نهایت در شکل (۸) عبور در ناحیه‌ی مادون قرمز از قرص مینزیای زینتر شده توسط SPS در دمای 1200°C و در فشار 80 مگاپاسکال پس از سنباده زنی و پولیش (به منظور از بین بردن لایه گرافیت نفوذ کرده و کاهش زبری سطح) نشان داده شده است.

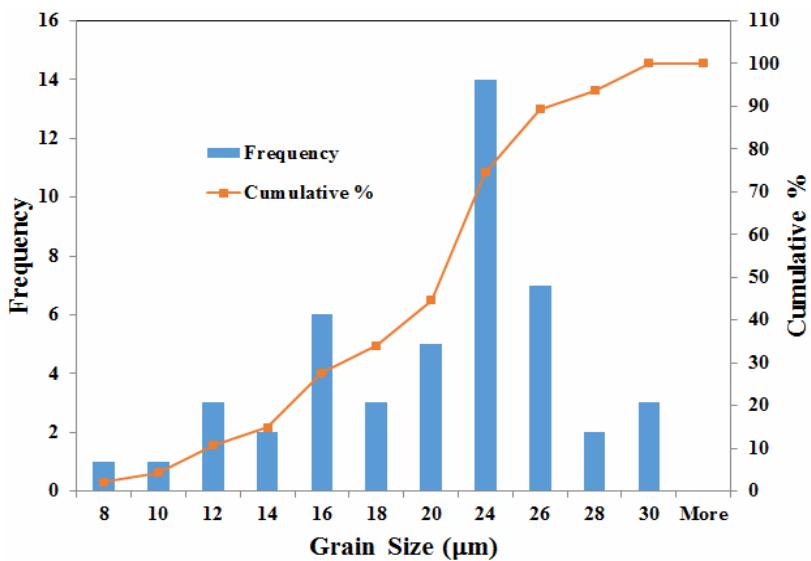
نقش داشته‌اند اما سهم اعظم این فرایند توسط تغییر شکل پلاستیک انجام گرفته است. نتیجه به دست آمده انتباطق بسیار زیادی با نتیجه تحقیقات دیگر که در زمینه زینتر مینزیا توسط SPS صورت گرفته است دارد. در تحقیق ژانگ^۴ و همکاران [۲۷] در تحقیق خود برای زینتر مینزیا در دمای 1420°C مقدار انرژی فعال‌سازی را $450/3$ کیلوژول بر مول گزارش کردند. مکانیزم اصلی زینتر در تحقیق آن‌ها تغییر شکل پلاستیک بیان شده است.

شکل (۵) ریزساختار نمونه‌ی تفجوشی شده در دمای 1200°C را نشان می‌دهد. اندازه دانه‌ها تقریباً یکدست و یکسان بوده و رشد غیر عادی در تصاویر دیده نمی‌شود. هیچ تخلخل و یا حفره‌ای بین دانه‌ها و یا در درون دانه‌ها مشاهده نمی‌شود. بیشتر شکست‌های مشاهده شده در ریزساختار از نوع درون دانه‌ای است. این امر احتمالاً می‌تواند به دلیل تغییر شکل پلاستیک شدید در خود دانه‌ها باشد. دلیل اصلی در شکست درون دانه‌ای می‌تواند بالاتر بودن استحکام مرزدانه نسبت به دانه‌ها باشد [۲۸]. این موضوع نیز می‌تواند نشان دهنده غالب بودن تغییر شکل پلاستیک در زینتر مینزیا باشد. زینتر مرحله‌ی آخر همواره با رشد سریع دانه‌های ماده همراه است. این مسئله به دلیل افزایش نیروی حرکتی با کاهش اندازه ذرات، رخ می‌دهد و حفظ ریزساختار را با مشکل مواجه می‌کند. هنگامی که در طی فرایند، دما افزایش پیدا می‌کند سینتیک رشد دانه نیز افزایش می‌یابد اما تراکم به خصوص در دانسیته‌های نزدیک به دانسیته‌ی تئوری، افزایش چندانی نخواهد داشت. در این مرحله کنترل

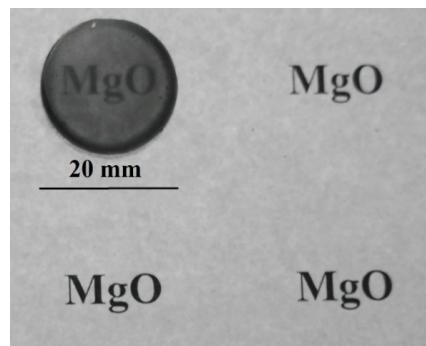
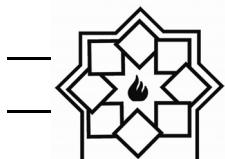
⁴ Zhang



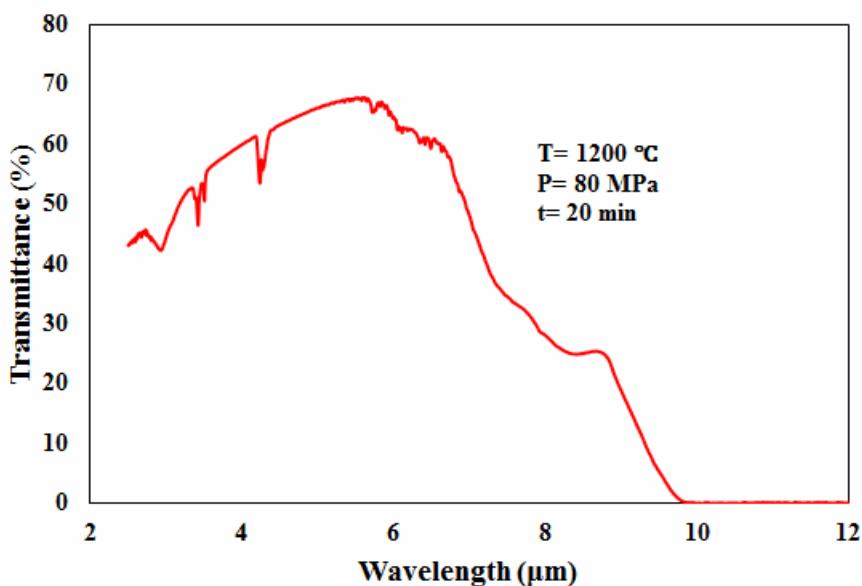
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست منیزیای زینتر شده در دمای 1200°C
به مدت ۲۰ دقیقه با فشار ۸۰ مگاپاسکال (Mg-1200-80-20)



شکل ۶- توزیع اندازه دانه، فراوانی و درصد تجمعی دانه‌های موجود در سطح شکست منیزیای زینتر شده
در دمای 1200°C به مدت ۲۰ دقیقه با فشار ۸۰ مگاپاسکال (Mg-1200-80-20)



شکل ۷- تصویر تهیه شده توسط دوربین عکاسی از منیزیای زینتر شده در دمای 1200°C
به مدت ۲۰ دقیقه با فشار ۸۰ مگاپاسکال (Mg-1200-80-20)



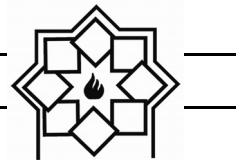
شکل ۸- عبور در ناحیه‌ی مادون قرمز از قرص منیزیای زینتر شده توسط SPS

گرافیتی در هنگام زینتر به سطح نمونه نفوذ کرده‌اند [۳۱].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق نانو پودر منیزیای خالص با استفاده از آسیاکاری مکانیکی آگلومره‌زدایی شد و سپس در فشار ثابت 80 MPa و نرخ حرارتی $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در بازه دمایی 1000 تا 1400°C در زمان 20 دقیقه با استفاده از دستگاه SPS زینتر شد. بررسی رشد دانه و دانسیته‌ی نمونه‌های زینتر شده

بیشترین مقدار عبور در حدود طول موج $5/64$ میکرومتر و در حدود 67 درصد، می‌باشد. به طور کلی در طول موج‌های $6/24$ تا حدود 3 میکرومتر و نیز در محدوده‌ی 6 تا $2/73$ میکرومتر پیک‌های جذبی بزرگی دیده می‌شود که مربوط به گروه هیدروکسیل جذب شده در سطح و یا آب ساختاری در بروسیت تشکیل شده در سطح قرص‌ها می‌باشد [۳۰]. همچنین افت عبور در طول موج‌های در حدود 7 میکرومتر به دلیل جذب گروه‌های کربناتی باشند که از لایه



- Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, pp. 769-773, 2010.
- [4] B.-N. Kim, K. Morita, J.-H. Lim, K. Hiraga, and H. Yoshida, "Effects of Preheating of Powder Before Spark Plasma Sintering of Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel," Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, pp. 2158-2160, 2010.
- [5] M. Stuer, Z. Zhao, U. Aschauer, and P. Bowen, "Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping," Journal of the European Ceramic Society, vol. 30, pp. 1335-1343, 2010.
- [6] L. An, A. Ito, and T. Goto, "Two-step pressure sintering of transparent lutetium oxide by spark plasma sintering," Journal of the European Ceramic Society, vol. 31, pp. 1597-1602, 2011.
- [7] T. Kato, G. Okada, and T. Yanagida, "Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with Mn^{2+} ," Journal of the Ceramic Society of Japan, vol. 124, pp. 559-563, 2016.
- [8] S. Cohen, B. Ratzker, M. Sokol, S. Kalabukhov, and N. Frage, "Polycrystalline transparent magnesium aluminate spinel processed by a combination of spark plasma sintering (SPS) and hot isostatic pressing (HIP)," Journal of the European Ceramic Society, vol. 38, pp. 5153-5159, 2018.
- [9] M. Sokol, B. Ratzker, S. Kalabukhov, M. P. Dariel, E. Galun, and N. Frage, "Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel Fabricated by Spark Plasma Sintering," Advanced Materials, p. 1706283, 2018.
- [10] R. Chaim, R. Marder, and C. Estournès, "Optically transparent ceramics by spark plasma sintering of oxide nanoparticles," Scripta Materialia, vol. 63, pp. 211-214, 2010.
- [11] M. Rubat du Merac, H.-J. Kleebe, M. M. Müller, and I. E. Reimanis, "Fifty Years

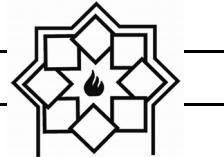
نشان داد با افزایش دما اندازه دانه‌ها و نیز دانسیته افزایش می‌یابد. دانسیته در دمای $1200^{\circ}C$ به حداقل مقدار خود رسید و بعد از آن افت بسیار جزئی در آن رخ داد که علت آن به هم پیوستن حفرات بود. همچنین اندازه دانه‌ها از دمای $1200^{\circ}C$ به بالا بسیار رشد داشته و بعد از $1300^{\circ}C$ نرخ رشد دانه افزایش بسیار زیادی داشته است. انرژی فعال‌سازی رشد دانه برابر با $452/2$ کیلوژول بر مول به دست آمد. این مقدار انرژی از انرژی لازم برای نفوذ یون‌های Mg^{2+} به مقدار $330/54$ و O^{2-} به مقدار $261/0.8$ کیلوژول بر مول مقدار بیشتری می‌باشد. بنابراین فرایند زینتر فقط از مکانیزم‌های نفوذی صورت نگرفته است و تغییر شکل پلاستیک نقش عمده‌ای در آن داشته است. بررسی نرخ چگالش نسبت به دما نشان داد بیشترین نرخ چگالش در دمای $1100^{\circ}C$ بود. بررسی طیف عبور در ناحیه‌ی مادون قرمز از قرص منیزیای زینتر شده نشان داد در دمای $1200^{\circ}C$ و زمان زینتر ۲۰ دقیقه بیشترین عبور در حدود 67 درصد در طول موج $5/64$ به دست آمد.

مراجع

- [1] S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo, F. Gu, D. Y. Tang, Z. L. Dong, G. E. B. Tan, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, and L. B. Kong, "Transparent ceramics: Processing, materials and applications," Progress in Solid State Chemistry, vol. 41, pp. 20-54, 2013.
- [2] K. Morita, B. N. Kim, K. Hiraga, and H. Yoshida, "Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing," Scripta Materialia, vol. 58, pp. 1114-1117, 2008.
- [3] D. Jiang and A. K. Mukherjee, "Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent Y_2O_3 - MgO Nanocomposite,"



- and M. Ghashang, "Effect of surfactants on the synthesis of Al_2O_3 - CeO_2 nanocomposite using a reverse microemulsion method," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 4933-4937, 2014.
- [20] E. F. Dolzhenkova, V. A. Belous, A. G. Doroshenko, I. A. Petrusha, V. F. Tkachenko, G. N. Tolmacheva, V. Z. Turkevich, and R. P. Yavetskii, "Effect of grain size on the strength of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ optical ceramics," *Inorganic Materials*, journal article vol. 47, p. 1160, 2011.
- [21] Braun, G. Falk, and R. Clasen, "Transparent Polycrystalline Alumina Ceramic with Sub-Micrometre Microstructure by Means of Electrophoretic Deposition," *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 37, pp. 293-297, 2006.
- [22] Q. Li, G.-P. Zhang, H. Wang, and L.-W. Lei, "Effect of pores on transmission properties of transparent ceramics," *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, vol. 5, pp. 673-676, 2011.
- [23] Q. Li, G. P. Zhang, Y. Liu, H. Wang, and L. W. Lei, "Effect of Microstructure on Transmission Properties of Polycrystalline Transparent Ceramics," *Materials Science Forum*, vol. 704-705, pp. 842-846, 2012.
- [24] J. M. Vieira and R. J. Brook, "Hot-Pressing of High-Purity Magnesium Oxide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, pp. 450-454, 1984.
- [25] S. K. DUTTA and R. M. SPRIGGS, "Grain Growth in Fully Dense ZnO ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, pp. 61-62, 1970.
- [26] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi and E. Taheri-Nassaj, "The Compaction, Sintering, and Mechanical Properties of Al_2O_3 - CeO_2 Composite Nanopowders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 3488-3493, 2011.
- of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 3341-3365, 2013.
- [12] B.-N. Kim, K. Hiraga, A. Jeong, C. Hu, T. S. Suzuki, J.-D. Yun, and Y. Sakka, "Transparent ZnAl_2O_4 ceramics fabricated by spark plasma sintering," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 122, pp. 784-787, 2014.
- [13] T. Kato, G. Okada, and T. Yanagida, "Dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with C," *Radiation Measurements*, vol. 92, pp. 93-98, 2016.
- [14] R. Shoja Razavi, M. Ahsanzadeh-Vadegani, M. Barekat, M. Naderi, S. H. Hashemi, and A. K. Mishra, "Effect of sintering temperature on microstructural and optical properties of transparent yttria ceramics fabricated by spark plasma sintering," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 7819-7823, 2016.
- [15] R. Chaim, Z. Shen, and M. Nygren, "Transparent nanocrystalline MgO by rapid and low-temperature spark plasma sintering," *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 2527-2531, 2004.
- [16] D. Chen, E. H. Jordan, and M. Gell, "Pressureless sintering of translucent MgO ceramics," *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 757-759, 2008.
- [17] M. Chen, J. He, Y. Zhang, Z. Ding, and J. Luo, "Densification and grain growth behaviour of high-purity MgO ceramics by hot-pressing," *Ceramics International*, vol. 43, pp. 1775-1780, 2017.
- [18] R. Chaim and M. Margulis, "Densification maps for spark plasma sintering of nanocrystalline MgO ceramics," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 407, pp. 180-187, 2005.
- [19] R. Pournajaf, S. A. Hassanzadeh-Tabrizi,



- [27] Y. Zhang, A. Song, D. Ma, X. Zhang, M. Ma, and R. Liu, "Sintering characteristics and grain growth behavior of MgO nanopowders by spark plasma sintering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 608, pp. 304-310, 2014.
- [28] C. Baudín and P. Pena, "Influence of stoichiometry on fracture behaviour of magnesium aluminate spinels at 1200°C", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, pp. 1501-1511, 1997.
- [29] M. I. MENDELSON, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, pp. 443-446, 1969.
- [30] M. Y. Nassar, T. Y. Mohamed, I. S. Ahmed, and I. Samir, "MgO nanostructure via a sol-gel combustion synthesis method using different fuels: An efficient nano-adsorbent for the removal of some anionic textile dyes," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225, pp. 730-740, 2017.
- [31] D. Jiang and A. K. Mukherjee, "Synthesis of Y_2O_3 -MgO nanopowder and infrared transmission of the sintered nanocomposite," in *Nanophotonic Materials V*, Proceedings Volume 7030, vol. 7030, 2008.

بررسی خواص رنگی نانورنگدانه آبی CoAl_2O_4 ساخته شده به روش همرسوبی و چاپ آن بر روی سرامیک

نوع مقاله: علمی پژوهشی

اعظم امینی^۱، محسن خواجه امینیان^{*۱}، رضا دهقان بنادکی^۱، محمد خواجه مهریزی^۲

^۱ آزمایشگاه نانورنگدانه‌ها و پوشش‌های سرامیکی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد
^۲ دانشکده نساجی، دانشگاه یزد، یزد

^{*} kh.aminian@yazd.ac.ir

چکیده:

نانو رنگدانه‌های CoAl_2O_4 با استفاده از کلرید کبالت و اکسید آلومینیوم به عنوان رنگدانه سرامیکی آبی به روش همرسوبی ساخته شد. محصول به دست آمده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینیه شد. سه نمونه تحت شرایط متفاوت ساخته شد و با استفاده از آسیاب سیارهای درون حلال پخش و همگن گردید. سپس به روش سیلک اسکرین بر روی سرامیک چاپ زده شد. پودر به دست آمده برای شناسایی فازی، رنگ‌سنجدی و ریزساختار تحت آزمون‌های SEM و XRD و رنگ‌سنجدی قرار گرفت. نتایج حاصل از آزمایش XRD نشان می‌دهد که نانو ذرات CoAl_2O_4 در هر سه نمونه مورد مطالعه تشکیل شده‌اند. نتایج توزیع اندازه ذرات و تصاویر SEM از پودرهای ساخته شده نشان می‌دهد با افزایش زمان آسیاب میانگین اندازه ذرات از ۴۱۳ نانومتر به ۱۸۱ نانومتر کاهش می‌یابد. همچنین سرامیک چاپ شده تحت آزمون‌های SEM و رنگ‌سنجدی قرار گرفت.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱ خرداد ۱۳۹۸
 پذیرش: ۱۲ آبان ۱۳۹۸

کلید واژه:

نانورنگدانه، آلومینیات کبالت، آبی، سرامیک، چاپ

رنگی CMYK است که به دلیل خواص نوری مؤثرش به طور وسیعی در صنایع سرامیک، شیشه، نقاشی و در لامپ‌های تلویزیون رنگی کاربرد دارد [۲]. منشأ اصلی رنگدانه‌های آبی سرامیکی در ترکیباتی مانند Co_2SiO_4 ، CoAl_2O_4 و $(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$ کبالت است. کارآیی رنگی رنگدانه‌های بر پایه کبالت وابستگی زیادی به پایداری حرارتی آن، قابلیت واکنش پذیری شیمیایی نسبت به

۱- مقدمه

نانو رنگدانه‌های معدنی ذراتی با اندازه تقریبی ۱۰۰ نانومتر هستند که اخیرا برای دکوراسیون چاپ کاشی‌های سرامیکی با استفاده از سیستم چهار رنگی (رنگ‌های آبی، قرمز، زرد و سیاه) توسعه یافته‌اند. تزیین سرامیک‌ها به وسیله چاپگر دیجیتال یک زمینه جدید از کاربرد آن‌ها است [۱]. نانو رنگدانه آبی آلومینیت کبالت یکی از اجزاء سیستم چهار



تحقیقات فلزات Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} و Al^{3+} جایگزین A در فرمول مذکور شده و به این وسیله پودرهایی با رنگ‌های متفاوت تولید شده است [۶-۹]. رنگدانه با ترکیب CoAl_2O_4 به طور گستردگی به عنوان رنگدانه آبی سرامیکی معدنی مورد استفاده قرار می‌گیرد و به آبی تنار (آبی فیروزه‌ای) معروف است [۱۰]. استفاده از رنگدانه‌هایی با ساختار اسپینل باعث افزایش استحکام مکانیکی، پایداری حرارتی، دمای سیتر پایین و سهولت وارد کردن یون‌های رنگی مختلف در شبکه می‌شود که در نتیجه می‌توان رنگدانه‌هایی با رنگ‌های مختلف ایجاد کرد [۱۱-۱۶]. از جمله روش‌های ساخت رنگدانه آلومینات کیالت عبارتند از واکنش رسوب شیمیایی، سل ژل، میکرومولسیون، حالت جامد، هیدروترمال، ژل پلیمری، روش احتراقی و رسوب هیدروژن [۱۷، ۱۸]. روش همرسوبی^۳ اصلی‌ترین و جزء اولین‌ها در میان روش‌های شیمیایی ساخت نانو ذرات است. بسیاری از ترکیباتی که با این روش در دماهای پایین ایجاد می‌شوند، حالت بی‌شکل دارند. بنابراین برای به دست آوردن محصولاتی با ساختار بلوری مناسب انجام فرآیندهای حرارتی ثانویه همچون کلسینه شدن یا باز پخت ضروری است. فرآیندهای حرارتی ثانویه می‌توانند منجر به کلوجهای شدن و کاهش کیفیت ذرات محصول شوند. از همین رو تهیه ذرات با روش همرسوبی به سختی مهیا می‌شود [۱۹]. هدف از پژوهش حاضر بررسی افزودن مواد شبکه ساز و گدازآور نظیر CaCO_3 , KNO_3 و NaOH به ساختار آلومینات کیالت جهت ساخت نانو رنگدانه آبی CoAl_2O_4 کمک به بهینه‌سازی ساختار کریستالی و اندازه ذرات آنها

ترکیبات لاب و همچنین به عدد همسایگی یون‌های Co^{2+} دارد. برای رسیدن به رنگ آبی همسایگی چهار وجهی نسبت به هشت وجهی ترجیح داده می‌شود [۴، ۵]. از دهه ۱۹۸۰، روش‌های شیمیایی تر برای تولید اسپینل CoAl_2O_4 خیلی ریز و در مقیاس نانو به کار گرفته شده است [۵]. روش‌های ساخت برای تعیین خواص نهایی رنگدانه‌هایی معدنی از جمله رنگ، اندازه ذره و پایداری حرارتی و شیمیایی اهمیت ویژه‌ای دارد [۳]. ساختارهای اسپینلی در سال‌های اخیر کاربردهای زیادی را در صنایع الکترونیکی، کاتالیزور و رنگ یافته‌اند. فرمول کلی این ساختارها به صورت $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$ بوده و بلورهای مکعبی شکل هستند. A نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه‌های تتراهرال^۱ قرار می‌گیرند و B نشان دهنده کاتیون‌هایی است که در جایگاه اکتاهرال^۲ قرار می‌گیرند. در هر واحد، چیدمان ۳۲ اتم اکسیژن به طوری است که ۶۴ جایگاه تتراهرال و ۳۲ جایگاه اکتاهرال تشکیل شده است. برای ساختار اسپینل AB_2O_4 سه ساختار مستقیم، معکوس و مخلوط وجود دارد. در حالت اسپینل مستقیم یون‌های A^{2+} مکان‌های چهارتایی و یون‌های B^{3+} مکان‌های هشتتایی در این شبکه را اشغال می‌کنند. در ساختار معکوس یون‌های A^{2+} در مکان‌های هشتتایی و B^{3+} در مکان‌های چهارتایی قرار گفته‌اند. و در ساختار مخلوط برخی از یون‌های B^{3+} جایگزین مکان‌های هشتتایی و برخی از یون‌های A^{2+} جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند [۲۹، ۳۰]. تحقیقات مختلفی جهت تولید نانو رنگدانه‌های اسپینلی AAI_2O_4 انجام شده است. در این

¹ Tetrahedral

² Octahedral

³ Co-precipitation



بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها، آنها تحت آزمون پراش پرتو X قرار گرفته و اندازه و شکل ذرات آنها با میکروسکوپ الکترونی روشنی بررسی شد. رنگ نمونه‌ها با استفاده از طیف بازتاب و آزمون رنگ‌سنجی با CIE L*a*b* درست شد. در ادامه از رنگدانه‌های ساخته شده جوهر ۲۵ درصد جرمی به دست آمد. برای تهیه جوهر از الكل به عنوان حلال استفاده می‌شود. حلال و رنگدانه‌های تولید شده با استفاده از آسیاب سیاره‌ای به مدت ۲-۴ ساعت با شدت ۴۵۰ دور بر دقیقه همگن شد و جوهرها به دست آمد. سپس با استفاده از دستگاه چاپ تخت جوهرها بر روی سرامیک چاپ زده شد. پس از چاپ رنگدانه بر روی سرامیک اندازه ذرات رنگدانه چاپ شده اندازه‌گیری شد و رنگ‌سنجی آنها تحت استاندارد CIE L*a*b* انجام گرفت.

جدول ۱ - مواد مصرفی جهت ساخت نمونه‌های رنگدانه

A ₃ (g)	A ₂ (g)	A ₁ (g)	نمونه
۱/۲۸	۱/۲۸	۱/۲۸	Al ₂ O ₃
۰/۷۰۸	۰/۷۰۸	۰/۷۰۸	CoCl ₂
-	۰/۰۵۹	-	CaCO ₃
۰/۰۵۹	-	-	KNO ₃
۰/۰۵۹	۰/۰۵۹	۰/۰۵۹	NaOH

۱-۲-۲ - تجهیزات و دستگاهها

برای بررسی ساختار بلوری از دستگاه X'PertPro (40 kV, 30 mA) استفاده CuK α ($\lambda = 1.5406\text{Å}$) با تابش VEGA3 TESCAN صورت گرفت. طیف بازتاب نوری و آزمون رنگ‌سنجی با دستگاه Xrite sp-64 Spectrophotometer انجام شد.

است، تا بتوان تحت شرایط بهتری در ساخت جوهر چاپ با طیف رنگی مناسب از این رنگدانه‌ها استفاده کرد. سپس اندازه ذرات رنگدانه‌ها و مشخصه‌های رنگ آنها بررسی شده و از رنگدانه‌ها به عنوان جوهر برای چاپ بر روی سرامیک استفاده شده است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲ - مواد

در این تحقیق از کلرید کبالت ۶ آبه، با خلوص ۹۹٪، اکسید آلومینیوم با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک، سدیم هیدروکسید با خلوص ۹۸٪ از شرکت مرک، نیترات پتاسیم و کربنات کلسیم با خلوص ۹۹٪ از شرکت سامچون برای ساخت آلومینات کبالت نانو ساختار استفاده شده است. الكل از مجتمع پتروشیمی شازند تهیه شده است.

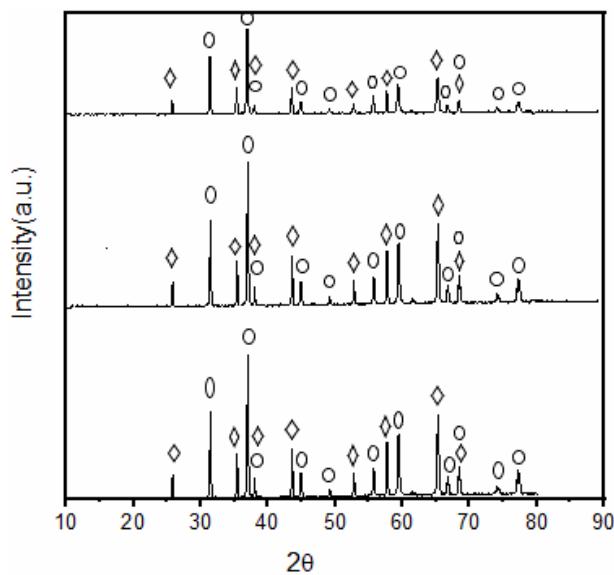
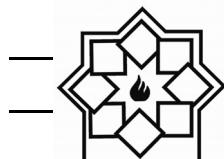
۲-۲ - روش کار

مراحل ساخت رنگدانه شامل توزین مواد اولیه، انحلال، مخلوط شدن، خشک شدن و پخت است. در ابتدا مواد اولیه براساس جدول ۱ آماده شد و نمونه‌ها به صورت A₁, A₂ و A₃ نامگذاری شدند. مقداری کلرید کبالت، آلومینا و سدیم هیدروکسید به ۱۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا کاملاً در آب حل شوند. محلول به دست آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد درون منتل قرار گرفت تا به صورت ژله‌ای درآمد. در ادامه هم خوردن محلول متوقف می‌شود و فرصت می‌دهیم تا محلول کاملاً خشک شود و پودر جامد صورتی رنگ به دست آید. پودر خشک شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد پخت شد و رنگدانه آبی به دست آمد. برای

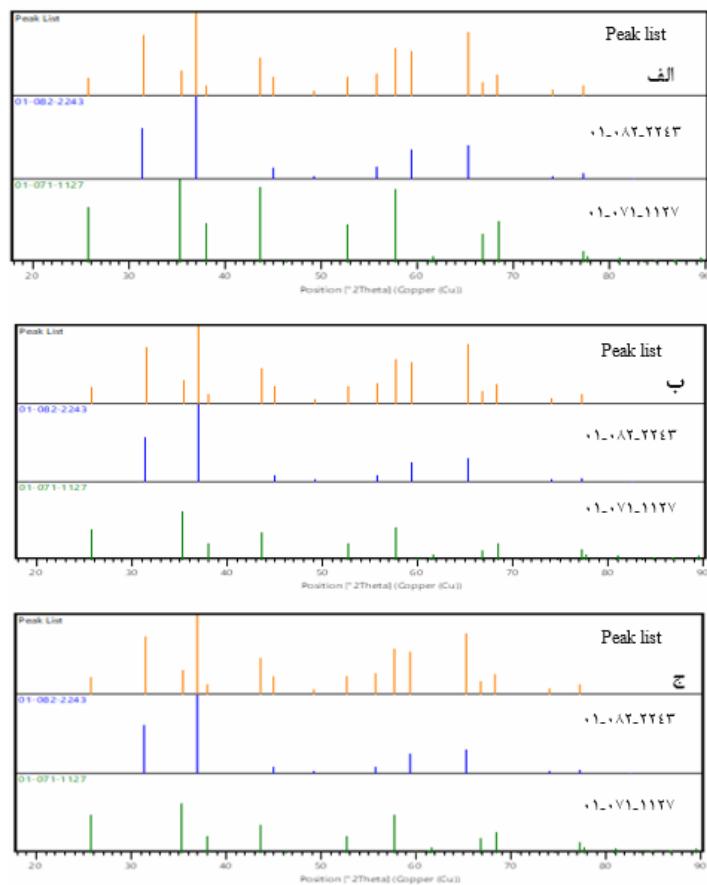


۳- نتایج و بحث

آلومینات کجالت این نمونه‌ها دارای ساختار مکعبی با ثابت‌های شبکه $a=8/101\text{\AA}$ ، $b=8/101\text{\AA}$ و $c=8/101\text{\AA}$ است. همچنین $\text{Alpha}=90^\circ$ و $\text{Beta}=90^\circ$ است. $\text{Gama}=120^\circ$ و زوایای فضایی $c=12/991\text{\AA}$ و $b=4/755\text{\AA}$ می‌باشد. طیف پراش پرتو X نمونه‌های A_1 ، A_2 و A_3 در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که ذرات CoAl_2O_4 در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل یافته‌اند [۲۰] و ورود CaCO_3 و KNO_3 در ترکیب تفاوت چندانی را بر نمودار XRD محصولات ایجاد نکرده است. همچنین نمودار XRD برای پودرهای پخت شده در دمای 1200°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت نشان می‌دهد، پودرهای از دو ساختار بلوری CoAl_2O_4 و Al_2O_3 تشکیل شده‌اند. به خوبی شناخته شده است که تشکیل بلور Al_2O_3 می‌تواند در درجه حرارت بالاتر از 900°C درجه سانتی‌گراد باشد و در 1100°C درجه سانتی‌گراد به پایان می‌رسد [۲۱ و ۲۲]. در طیف همه نمونه‌ها، هر چند درصد زیادی از ماده ساختار Al_2O_3 دارد، ولی همچنان حجم بالایی از ساختار آلومینات کجالت ترکیب دیده می‌شود که وارد ساختار آلومینات کجالت نشده است و ساختار جداگانه‌ای تشکیل داده است. ممکن است تشکیل Al_2O_3 به علت بیشتر بودن نسبت مولی Al_2O_3 (۱ مول) نسبت به CoCl_2 در ترکیب به عنوان پیش‌ماده باشد. به دلیل سمی بودن یون‌های کجالت در این تحقیق نسبت مولی کجالت کلرید کاهش یافته است. بلندترین قله‌ها مربوط به ساختار CoAl_2O_4 است و تمام قله‌های این ترکیب در نمودار XRD ظاهر شده‌اند. در طیف پراش پرتو X هر سه نمونه، اکسید آلومینیوم دارای ساختار هگزاگونال با ثابت‌های شبکه $a=4/755\text{\AA}$ می‌دهند.



شکل ۱ - نمودار XRD پودرهای حاصل، (الف) A₁ (ب) A₂ (ج) A₃
 CoAl_2O_4 ○ Al_2O_3 ◇



شکل ۲- تصاویر به دست آمده از آنالیزهای XRD برای مقایسه قله‌های مرجع و نمونه‌های (الف) A₁ (ب) A₂ (ج) A₃



درشت‌تر شده است. از آنجا که کلسیم به عنوان یک عنصر شبکه ساز می‌تواند به رشد و شکل‌گیری ساختار شبکه کمک کند، بزرگ‌تر شدن اندازه ذرات با توجه به افزودن کلسیم ممکن است به همین علت باشد [۲۶]. در نمونه A₃ نیترات پتاسیم به ترکیب اضافه شده است. نیترات پتاسیم می‌تواند به عنوان گدازآور مناسب برای شکل‌گیری ساختارهای اسپینل، دمای گداز را پایین آورده و از کلوخگی و بهم چسبیدگی بیش از حد ذرات (بلورک‌ها) به یکدیگر جلوگیری کرده و ذرات هم شکل‌تر و با میانگین اندازه کوچک‌تری را ارائه دهد [۲۶].

در شکل ۴ نمودار توزیع فراوانی تعداد ذرات بر حسب ابعاد آنها برای نمونه‌های A₁, A₂ و A₃ مشاهده می‌شود. آنالیز توزیع اندازه ذرات رنگدانه و جوهر با استفاده از برنامه‌ی Digimizer و از روی عمق نفوذ به صورت دستی انجام شده است. این نمودارها که بر حسب تعداد ذرات با اندازه مشخص هستند، با تحلیل SEM و به صورت هیستوگرام رسم شده‌اند. در تصویر الف مشاهده می‌شود ذرات با قطر ۱۰۰–۲۰۰ نانومتر حجم زیادی را اشغال کرده‌اند. متوسط اندازه ذرات این نمونه حدود ۲۳۷,۷ نانومتر است. در تصویر ب ذرات بین ۴۰۰–۶۰۰ نانومتر و در تصویر ج ذرات با قطر ۱۰۰–۲۰۰ نانومتر بیشترین حجم را اشغال کرده‌اند که با توجه به تصاویر SEM که در شکل ۲ آورده شده است. این مساله قابل پیش‌بینی بود. متوسط اندازه ذرات نمونه‌های A₂ و A₃ به ترتیب ۴۱۳ و ۱۸۱ نانومتر به دست آمد.

برای بررسی دقیق‌تر بلورک‌های به دست آمده، اندازه متوسط ذرات توسط رابطه (۱) (دبای شرر) محاسبه گردید. در آن D_C نشان دهنده متوسط اندازه بلور و منظور از β نیم پهنه‌ای قله ثبت شده در نمودار XRD است. K ضریب شکل^۱ نامیده می‌شود و مقدار آن معمولاً برابر ۰/۹ است و منظور از λ طول موج اشعه X است [۲۵].

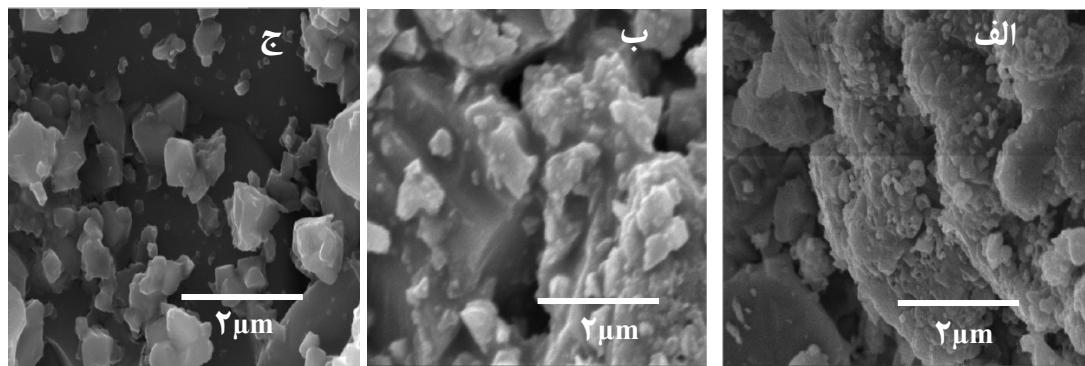
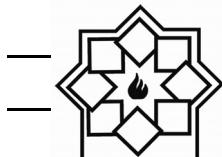
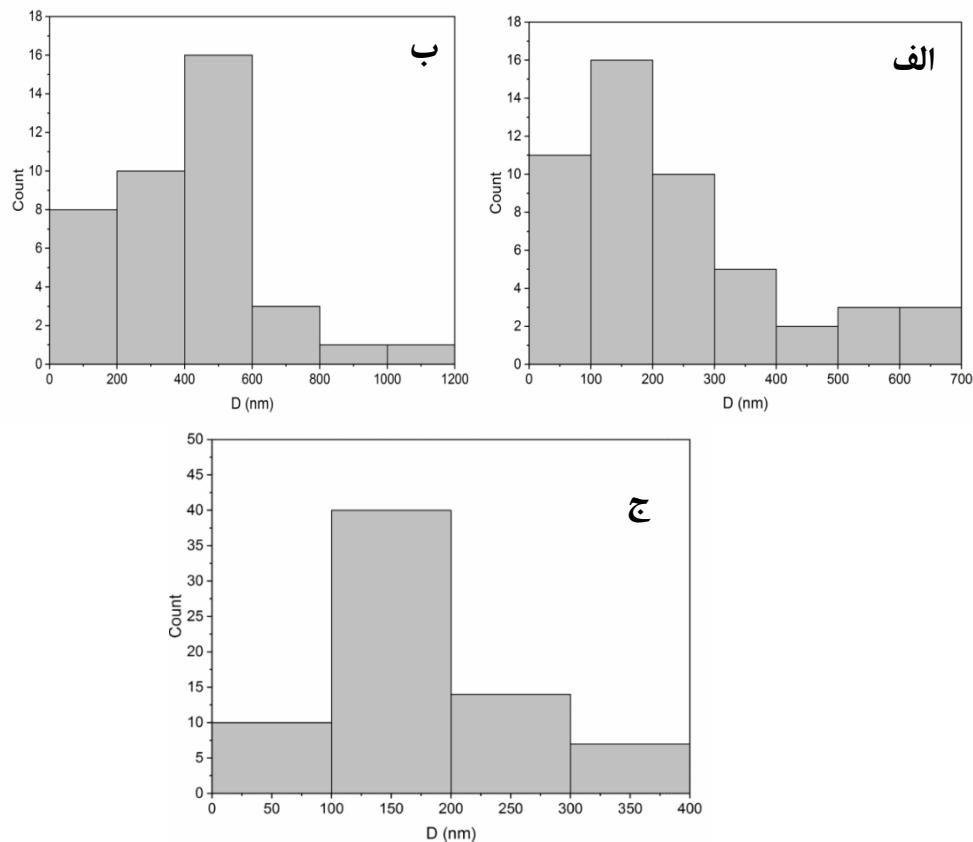
$$D_C = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

جدول ۲ - اندازه متوسط بلورک‌های حاصل از روش همسوبی (محاسبه شده توسط رابطه شرر)

نمونه	اندازه متوسط بلورک‌ها (nm)
A ₁	۳۸/۳۱
A ₂	۳۵/۱۴
A ₃	۲۶/۱۱

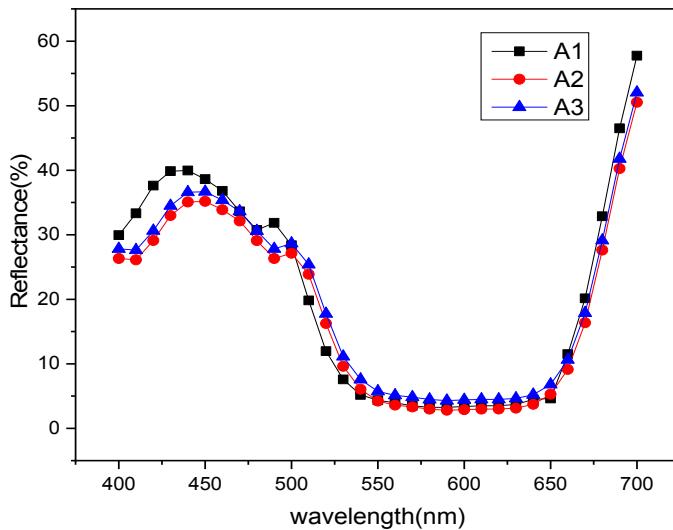
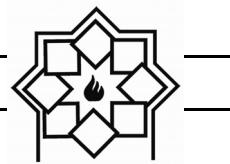
برای اطمینان از نانومتر بودن ذرات حاصل، آزمایش SEM بر روی پودرهای به دست آمده انجام گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. برای بررسی تصاویر بزرگ شد و با استفاده از نرم افزار Digimizer محدوده ذرات مشخص و اندازه‌گیری شدند. ذرات در محدوده‌های ۲۰۰ نانومتری تقسیم‌بندی شده‌اند. ذرات ۲۰۰ نانومتر با همین تصاویر قابل تشخیص هستند. شکل ۳-الف تصویر نمونه A₁ را نشان می‌دهد. شکل ۳-ب، ۳-ج به ترتیب تصویر نمونه‌های A₂ و A₃ را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در نمونه A₂ با افزودن کربنات کلسیم دانه‌بندی ذرات

^۱ Shape factor

شکل ۳- تصاویر SEM پودرهای حاصل سنتز شده، (الف) A₁ (ب) A₂ (ج) A₃شکل ۴- نمودار توزیع فراوانی تعداد ذرات بر حسب قطر آنها برای نمونه‌های (الف) A₁ (ب) A₂ (ج) A₃

رنگی نمونه‌ها در جدول ۳ ارائه شده است. رفتار بازتاب نمونه‌ها با داده‌های ارائه شده در جدول ۳ مطابقت خوبی دارد، چرا که علاوه بر بازتاب محسوس در ناحیه آبی طیف مرئی، انعکاس در محدوده فام قرمز ناحیه مرئی هم افزایش را نشان می‌دهد.

شکل ۵ طیف بازتاب نوری از سطح رنگدانه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای همه نمونه‌ها طیف در ناحیه مرئی ۴۹۰-۴۰۰ نانومتر بیشترین بازتاب را دارد که نشان دهنده‌ی آبی بودن نمونه‌های ساخته شده است. داده‌های پارامترهای



شکل ۵- طیف بازتاب مربوط به نانورنگدانه‌های ساخته شده

رنگ آبی خوبی برخوردار می‌باشد. همان‌طور که گفته شد در ساختار اسپینل مستقیم یون‌های دو ظرفیتی در جایگاه تتراهرال و یون‌های سه ظرفیتی در جایگاه اکتاهرال قرار می‌گیرند و رنگ، رنگدانه آبی می‌باشد. در حالت اسپینل معکوس یون‌های دو ظرفیتی مکان اکتاهرال و یون‌های سه ظرفیتی مکان تتراهرال در شبکه اسپینل را اشغال می‌کنند و رنگدانه از رنگ سبز برخوردار می‌شود. همچنین در ساختار مخلوط برخی از یون‌های دو ظرفیتی جایگزین مکان‌های هشت‌تایی و برخی از یون‌های سه ظرفیتی جایگزین مکان‌های چهارتایی از شبکه اسپینل می‌شوند و رنگدانه دارای رنگ آبی با دانه‌های سبز خواهد بود [۲۳ و ۲۴]. هر سه نمونه دارای b^* منفی نسبتاً بزرگی است. بنابراین با استناد به طیف‌های XRD (پراش پرتو X) هر سه نمونه می‌توان مشاهده کرد که ساختار اسپینل مستقیم آلومینات کمالت در هر سه نمونه تشکیل شده و یون‌های Co^{2+} در جایگاه تتراهرال و یون‌های Al^{3+} در جایگاه اکتاهرال خود قرار گرفته‌اند.

جهت تعیین کیفیت رنگ نانو رنگدانه‌های حاصل، مولفه‌های a^* و b^* با استفاده از آزمایش UV-Vis اندازه‌گیری شد. مولفه a^* نشان دهنده سبزی-قرمزی، مولفه b^* نشان دهنده سفید-سیاه بودن و مولفه a^* نشان دهنده آبی-زرد بودن محصول است. بدین معنی که هر چه میزان b^* منفی‌تر باشد، محصول دارای رنگ آبی بهتری است. با توجه به جدول ۳ می‌توان دریافت که نانو پودرهای حاصل دارای رنگ آبی مطلوبی هستند [۲۷، ۲۸]. همچنین بهترین راه بررسی کیفیت رنگ نانو رنگدانه، ارزیابی خلوص رنگی (c*) و فام (h) است که مطابق رابطه ۲ و ۳ تعیین می‌شود [۲۹].

$$c_{ab}^* = [(a^*)^2 + (b^*)]^1/2 \quad (2)$$

$$h_{ab} = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (3)$$

طیف رنگی نمونه‌ها با استفاده از استاندارد CIE $L^*a^*b^*$ اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از آزمون رنگ‌سنجی برای پودرهای حاصل در جدول ۳ آورده شده است و با توجه به جدول ۳ می‌توان دریافت که نانو رنگدانه‌های حاصل از



جدول ۳- پارامترهای رنگی مربوط به پودرهای ساخته شده

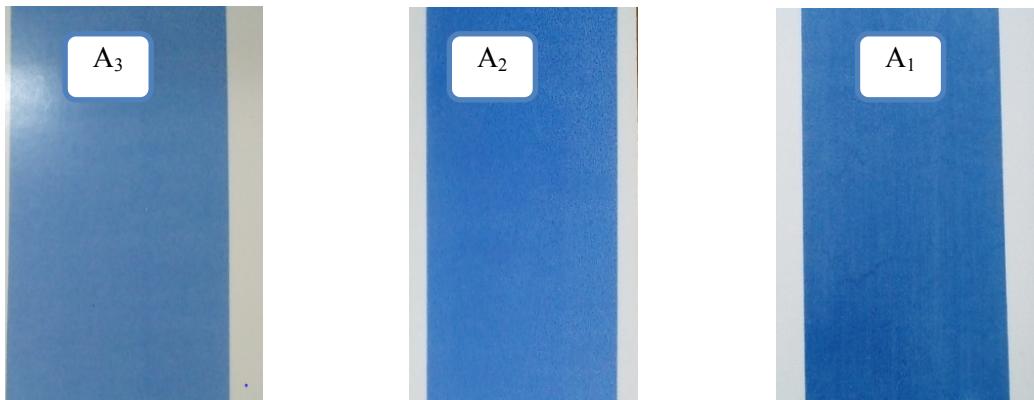
H	c*	b*	a*	L*	نمونه
۸۴/۳۲	۴۹/۷۴	-۴۹/۵	۴/۹۲	۳۸/۰۱	A ₁
۸۲/۳۱	۴۸/۹	-۴۸/۴۷	۶/۵۴	۳۴/۹۹	A ₂
۸۶/۵۹	۳۶/۶	-۳۶	۲/۱۴	۳۰/۱	A ₃

۷-الف، ۷-ب، ۷-ج و ۷-د به ترتیب تصویر سطح نمونه‌های رنگ شده با نانو رنگدانه‌های A₁, A₂, A₃ و نمونه بدون پوشش را نشان می‌دهد. میانگین اندازه رنگدانه‌ها برای نمونه‌های A₁, A₂, A₃ به ترتیب ۵۰۰, ۱۱۵ و ۹۳ نانومتر می‌باشد. کاهش اندازه ذرات رنگدانه چاپ شده بر روی سطح سرامیک نسبت به رنگدانه‌های اولیه ساخته شده به دلیل فرآیند آسیاب‌کاری صورت گرفته است. زیرا در فرآیند آسیاب‌کاری ذرات رنگدانه به علت برخورد شدید با گلوله‌ها و با یکدیگر، شکسته و ریزتر می‌شوند و به مقیاس نانو جوهرهای سرامیکی می‌رسند.

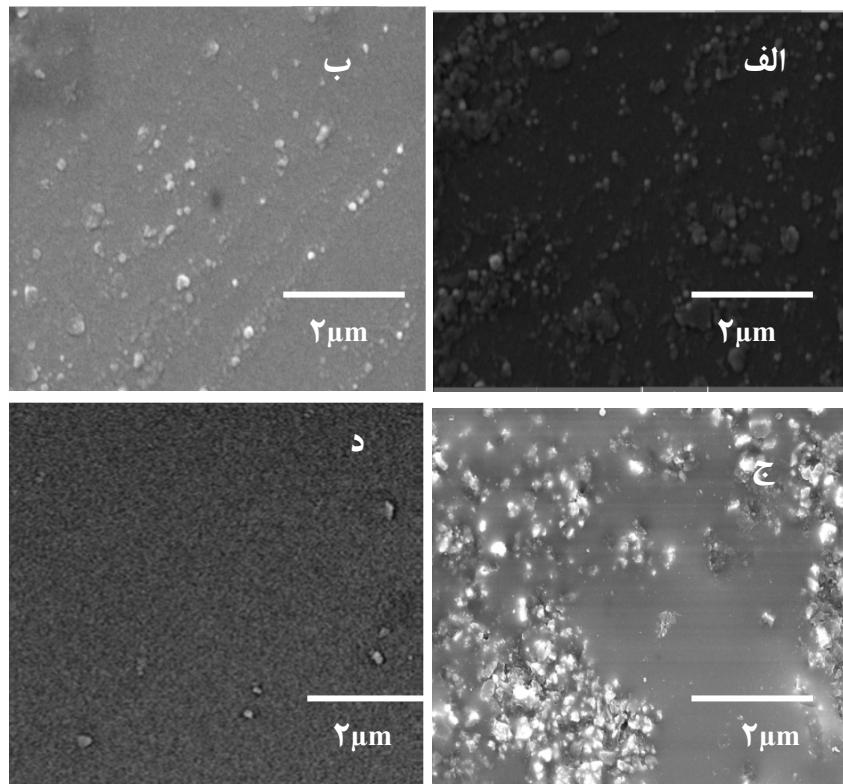
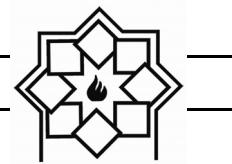
۱-۳- همگن سازی رنگدانه‌ها درون حلال و چاپ بر روی سرامیک

از رنگدانه‌های به دست آمده جوهرهای ۲۵ درصد جرمی ساخته شد و به روش سیلیک اسکرین بر روی سرامیک چاپ و تحت شرایط تولید در دمای ۱۱۳۰ درجه در کوره خط تولید به مدت ۴۵ دقیقه پخت شد. در شکل ۶ تصاویر نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک نشان داده شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک در شکل ۷ مشاهده می‌شود. شکل



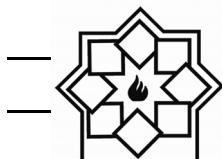
شکل ۶- تصاویر نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک



شکل ۷- تصاویر SEM نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک، (الف) A_1 (ب) A_2 (ج) A_3 (د) بدون پوشش

پودری کاهش داشته است اما این مسئله قابل قبول و در محدوده زاویه آبی می‌باشد. به نظر می‌رسد افزودن کربنات کلسیم و نیترات پتاسیم باعث افزایش مقاومت دمایی رنگدانه شده است. بنابراین هنگام برهمکنش ذرات رنگدانه با ساختار لعاب مقاومت بیشتری داشته و ماهیت رنگی خود را حفظ نموده‌اند. نیترات پتاسیم به عنوان یک گدازآور هنگامی که به ترکیب اضافه می‌شود، یک ساختار بلوری مستحکم و دارای مقاومت بیشتری را بوجود می‌آورد که به راحتی نمی‌توان اختلالی در ساختار آن بوجود آورد. این نتیجه در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. چرا که با وجود آنکه ذرات ریزتر شده و اندازه ذرات کاهش یافته، با پوشش‌دهی روی لعاب، لعاب نتوانسته است در دمای بالا وارد ساختار شود و ماهیت رنگی خود را حفظ کرده‌اند [۲۶]. شکل ۸

در جدول ۴ مشخصه‌های رنگی نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک نشان داده شده است. از جدول ۴ مشاهده می‌شود که مشخصه L^* برای همه نمونه‌ها نسبت به رنگدانه آن افزایش یافته است که ممکن است به دلیل وجود لایه انگوب و لعاب روی سطح باشد [۳۰]. مشخصه b^* برای همه نمونه‌ها نسبت به رنگدانه‌های آن کاهش یافته است. در برخی از پژوهش‌ها نشان داده شده است که کاهش اندازه ذرات در فرایند آسیاب‌کاری می‌تواند باعث تغییر ساختار بلوری ذرات و کاهش مشخصه رنگی $*$ شود [۳۱]. همچنین کاهش اندازه ذرات باعث افزایش سطح مؤثر ذرات و واکنش با محیط لعاب در دمای بالا می‌شود. با توجه به جدول ۴ مشاهده می‌شود خلوص رنگ آبی برای تمام نمونه‌ها در سرامیک چاپ شده نسبت به نمونه‌های



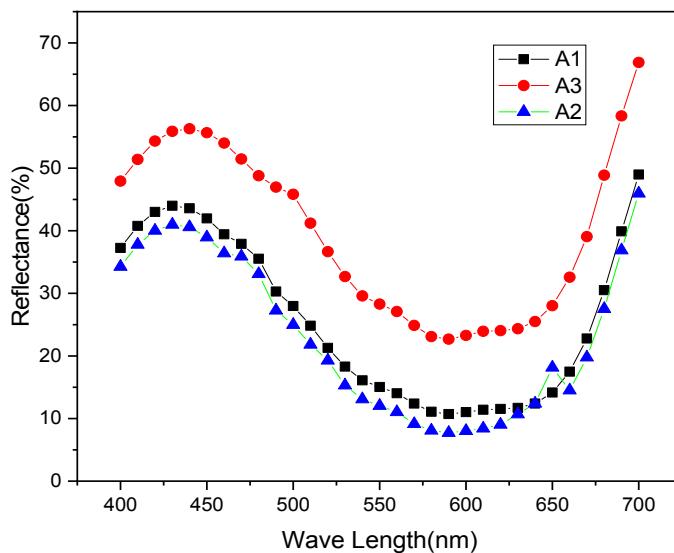
سرامیک نشان داده شده است. نتایج ارائه شده در شکل ۹ نشان می‌دهد نمونه A₁ بیشترین میانگین توزیع اندازه ذرات آن در محدوده ۱۵۰۰-۵۰۰ نانومتر، نمونه A₂ در محدوده ۱۵۰-۵۰ نانومتر و نمونه A₃ در محدوده ۱۰۰-۵۰ نانومتر می‌باشد. علاوه بر این، نمونه سرامیک A₃ هم دارای بیشترین مقدار نانوذرات رنگدانه در ساختار خود می‌باشد.

طیف بازتاب نوری از سطح رنگدانه‌های چاپ شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای همه نمونه‌ها طیف در ناحیه مرئی ۴۹۰-۴۰۰ نانومتر بیشترین بازتاب را دارد که نشان دهنده‌ی آبی بودن نمونه‌های ساخته شده است. همچنین با نتایج رنگ‌سنجی که در جدول ۴ آمده است همخوانی دارند.

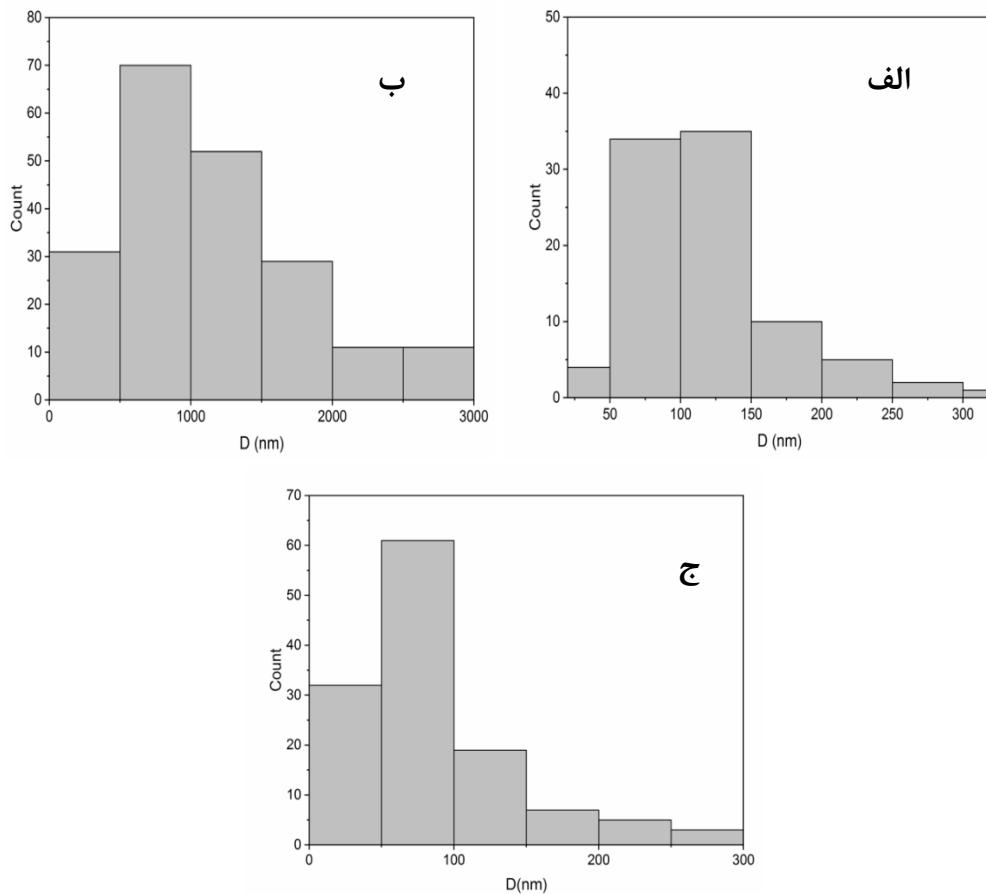
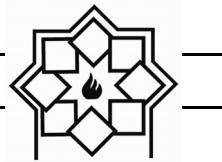
در شکل ۹ نمودار توزیع فراوانی ذرات چاپ شده بر روی

جدول ۴- پارامترهای رنگی مربوط به نانو رنگدانه‌های چاپ شده بر روی سرامیک

h	c*	b*	a*	L*	نمونه
۷۸/۳	۱۴/۸	-۱۴/۵	-۳	۳۹/۹	A ₁
۷۷/۸۲	۲۰/۴۹	-۲۰/۰۳	-۴/۳۲	۳۵/۸۲	A ₂
۸۶/۲۵	۲۶/۱۶	-۲۶/۱۱	-۱/۷۱	۶۲/۹۶	A ₃



شکل ۸- طیف بازتاب مربوط به نانو رنگدانه‌های چاپ شده

شکل ۹- نمودار توزیع فراوانی نمونه‌های چاپ شده بر روی سرامیک (الف) (ب) (ج) A₁, A₂, A₃

آزمون‌ها مشخص شد، عناصر قلیایی و قلیایی خاکی به ساختار شبکه کریستالی کبالت آلومینا در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد بسیار کمک کرده و می‌توانند به شکل دھی و کنترل پذیری رشد ذرات نیز کمک کنند. در نمونه A₃ و A₁ کنترل بر رشد اندازه ذرات بهتر صورت گرفته است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه A₁ مقدار ۲۳۷/۷ نانومتر و برای نمونه A₂ مقدار ۱۸۱ نانومتر است. اما در نمونه A₃ افزودن کربنات کلسیم باعث رشد ذرات به مقدار ۴۱۳ نانومتر شده است. این پدیده می‌تواند به این دلیل باشد که کربنات کلسیم دمای گداز شبکه‌ی کریستالی را کاهش می‌دهد. در

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش سه نانورنگدانه A₁, A₂ و A₃ آلومینات کبالت ساخته شده است. نتایج به دست آمده از آنالیز XRD برای سه نمونه ساخته شده نشان می‌دهد که ذرات آلومینات کبالت در تمام شرایط مورد مطالعه تشکیل شده‌اند و پودرها از دو ساختار بلوری آلومینات کبالت و اکسید آلمینیوم تشکیل شده است. بیشترین و بلندترین قله‌ها مربوط به ساختار آلومینات کبالت است. میانگین اندازه ذرات برای نمونه‌های A₁, A₂ و A₃ به ترتیب برابر ۲۳۷/۷، ۴۱۳/۷ و ۱۸۱ نانومتر را نشان می‌دهد. پس از ساخت نمونه‌ها و انجام



- [4] I. S. Ahmed, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A.* 71(2008), 616-620.
- [5] W. Li, J. Li, J. Guo, Synthesis and characterization of nanocrystalline CoAl_2O_4 spinel powder by low temperature combustion. *J. Euro. Ceram. Soc.* 23 (2003), 2289-2295.
- [6] K. E. Sickafus, J. M. Wills, Structure of spinel. *Am. Ceram. Soc.* 82(1999), 3279–92.
- [7] J. K. Burdett, G. L. Price, S. L. Price, Role of the crystalfield theory in determining the structures of spinels. *Am. Chem. Soc.* 104 (1982), 104: 92–95.
- [8] S. Chokkaram, R. Srinivasan, D. R. Milbrun, B. H. Davis, Conversion of 2-octanol over nickel-alumina, cobaltalumina, and alumina catalysts. *Mol. Catal. A Chem.* 121(1997), 157-169.
- [9] B. Bashirzade, S. H. Jazayeri, M. A. Faghihi Sani, Z. Nemati, The synthesis of brown pigment based on Fe, Zn and Cr spinel. *Prog. Color Colorants Coat.* 2(1387), 49-56.
- [10] R. K. Mason, “Use of cobalt colors in glazes”, *Am. Ceram. Soc Bull.*, 40, 5-6, 1961.
- [11] K. E. Sickafus and J. M. Wills, “Structure of spinel”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82[12]3279–92, 1999.
- [12] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, G. S. Armatas, P. J. Pomonis, “Surface properties, textural features and catalytic performance for $\text{NO}+\text{CO}$ abatement of spinels MAl_2O_4 ($\text{M}= \text{Mg, Co and Zn}$) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method”, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 6969- 79, 2007.
- [13] V. Sepelak and, K. D. Becker, “Comparison of the cation inversion parameter of the nanoscale milled spinel ferrites with that of the quenched bulk materials”, *Mat. Sci. Eng. A*, 375–377, 861–4, 2004
- [14] G. Lorenzi, G. Baldi, D. F. Benedetto, V.

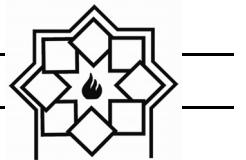
نمونه A_3 با افزودن نیترات پتاسیم دمای گذار پایین آمده و از کلوخگی و بهم چسبیدگی ذرات جلوگیری شده است. با توجه به تصاویر SEM ذرات رنگدانه و حالت چاپ شده می‌توان دریافت که ذرات رنگدانه در حالت چاپ شده کوچک‌تر شده است که این امر ممکن است به علت فرآیند آسیاب کاری باشد. چرا که آسیاب باعث کاهش اندازه ذرات و تغییر شکل ذرات می‌شود. بنابر نتایج به دست آمده کنترل در تشکیل ساختار اسپینل مستقیم برای تمامی نمونه‌ها صورت گرفته و طیف رنگی آبی حاصل شده است. همچنین پارامترهای رنگ‌سنجی برای سه نمونه نشان می‌دهد رنگدانه‌های به دست آمده از رنگ آبی برخوردار هستند.

۵- تشکر و قدردانی

از شرکت کاشی مسعود و مهندس عباس اسماعیلی به دلیل همکاری در بخش صنعت و آقای حجت امراهی برای گرفتن تصاویر SEM تشکر و قدردانی می‌نماییم. همچنین از بسیج علمی، پژوهشی و فناوری یزد برای تأمین برخی هزینه‌های آزمایشگاهی سپاسگزاری می‌کنیم.

مراجع

- [1] P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, Colour performance of ceramic nano-pigments, *Dyes pigm.* 80 (2009), 226-232.
- [2] Zh. Chen, E. Shi, Hydrothermal synthesis and optical property of nano-sized CoAl_2O_4 pigment. *Mater. Lett.* 55(2001), 281-284.
- [3] I. S. Ahmed, S. A. Shama, M. M. Moustafa, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and spectral characterization of $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ as new nano-coloring agent of ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A.* 74(2009), 665-672.



- U. Halenius, 'Blue Spinel Crystals in the $MgAl_2O_4$ - $CoAl_2O_4$ Series: Part I. Flux Growth and Chemical Characterization', *Am. Mineral.*, 97(2012), 1828-1833.
- [25] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *Chem. Educ.* 32(1955), 228-235.
- [26] S. Ahmed, H. A. Dessouki, A. A. Ali, Synthesis and characterization of new nano-particles as blue ceramic pigment. *Spectrochim. Acta Part A.* 71(2008), 616-620.
- [27] N. Ouahdi, S. Guillemet, J. J. Demai, B. Durand, L. E. Rakho, R. Moussa, A. Samdi, Investigation of the reactivity of $AlCl_3$ and $CoCl_2$ toward molten alkali-metal nitrates in order to synthesize $CoAl_2O_4$. *Mater. Lett.* 59(2005), 334-340.
- [28] A. E. Lavat, C. Wagner, J. E. Tasca, Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: A combined study by XRD, FTIR and UV-visible. *Ceram. Int.* 34(2008), 2147-2153.
- [29] M. Khajeh Aminian, T. Azizi, R. Dehghan, M. Hakimi, Synthesis and Characterization of $CoAl_2O_4$ Nano Pigments by Polyol Method. *Prog. Color Colorants Coat.* 10(2017), 231-238.
- [30] G. L. Güngör, A. Kara, M. Blosi, D. Gardini, G. Guarini, C. Zanelli, M. Dondi, Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution. *Ceram. Int.* 41(2015), 6498-6506.
- [31] دکتر محمد عباسیان، "صنعت لعاب سازی و رنگ‌های آن" انتشارات گوتبرگ.
- V, P. Lattanzi and M. Romanelli, "Spectroscopic study of a Ni-bearing gahnite pigment", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 26, 317-21, 2006.
- [15] A. L. Fernández and L. Pablo, "Formation and the colour development in cobalt spinel pigments", *Pigm. Res. Tech.*, 31[6]:350-6, 2002.
- [16] M. Llusrar, A. Fore's, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena and G. Monro's, "Colour analysis of some colbat-based blue pigments", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 21, 1121-30, 2001.
- [17] C. wang, Sh. Liu, L. Liu, X. Bai, Synthesis of cobaltaluminate spinels via glycine chelated precursors. *Mater. Chem. Physics.* 96(2006), 361-370.
- [18] H. Cui, M. Zayat, D. Levy, Sol-gel synthesis of nanoscaled spinels using propylene oxide as a gelation agent. *J. Sol-Gel. Sci. Tech.* 35 (2005), 175-181.
- [19] D. M. A. Melo, J. D. Cunha, J. D. G. Fernandes, M. I. Bernardi, M. A. F. Melo, A. E. Martinelli, Evaluation of $CoAl_2O_4$ as ceramic pigments. *Mater. Res. Bull.* 38(2003), 1559-1664.
- [20] N. Ouahdi, S. Guillemet, B. Durand, R. E. Ouatib, L. E. Rakho, R. Moussab, A. Samdi, Synthesis of $CoAl_2O_4$ by double decomposition reaction between $LiAlO_2$ and molten $KCoCl_3$. *Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008), 1987-1994.
- [21] S. Abe, H. Yamane, H. Yoshida, Synthesis and photoluminescence of Ca-(Sn,Ti)-Si-O compounds. *Mater. Res. Bull.* 45(2010), 367-372.
- [22] A. Babaei Darani, M. Khajeh Aminian, S. Ardestiri, H. Zare, Synthesis and Study the Structural Characteristics of Cr_2O_3 , $CoCr_2O_4$ and Al_2O_3 - $2Cr_2O_3$ Ceramic Nano Pigments by Hydrothermal Method, *J. color Sci. Technol.* 12 (1397) 271-280.
- [23] J. Popović, E. Tkalc̄ec, B. Gržeta, S. Kurajica, B. Rakvin, 'Inverse Spinel Structure of Co-Doped Gahnite', *Am. Mineral.*, 94(2009), 771-776.
- [24] V. D'Ippolito, G. B. Andreozzi, F. Bosi,

مطالعه اثر پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) بر خواص ساختاری و فتوکاتالیستی نانوذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6)

نوع مقاله: علمی پژوهشی

نادر قبادی^۱، سید علی حسینی مرادی^۲، ناصر میری^{۳*}^۱ گروه فیزیک دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ایران^۲ گروه فیزیک دانشجوی دکتری فیزیک، دانشگاه ملایر^۳ کارشناس ارشد دانشگاه تربیت مدرس* physicphotonic@yahoo.com**چکیده:**

در این پژوهش نانوذرات بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6) توسط روش هیدروترمال سنتر شد و اصلاح سطح آن به منظور افزایش خاصیت فتوکاتالیستی توسط پالادیوم (Pd) و هیدروکسی اپتایت (Hap) صورت گرفت. نمونه $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ از دو جزء فعال در نور مرئی (Hap) و جاذب هیدروکسی اپتایت (Hap) تشکیل شده است. فعالیت نمونه $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ برای تخریب آلانید فنول بالاتر از نمونه‌هایی است که تنها یک جزء فعال در نور مرئی (Bi_2WO_6) دارد. در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، Hap ، Bi_2WO_6 ، $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، Bi_2WO_6 به وسیله طیف‌بینی بازتاب پختی (DRS)، پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) و تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد. همچنین خواص فتوکاتالیستی نمونه‌ها در تخریب آلانیدگی فنول مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه آزمایش‌های فتوکاتالیستی انجام شده، نشان داد که فتوکاتالیست $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ تحت تابش نور مرئی عملکرد بسیار مطلوبی دارد. همچنین نتایج نشان داد که سرعت تخریب فتوکاتالیستی نمونه $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ نسبت به نمونه Bi_2WO_6 بهبود چشمگیری داشته است. این بهبود عملکرد به دلیل عوامل مختلفی از جمله افزایش سطح ویژه، جداسازی مؤثر الکترون‌ها و خفره‌ها، اندازه مناسب شکاف انرژی و همچنین افزایش زمان جذب آلانید به وسیله هیدروکسی اپتایت می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۱۹ اسفند ۱۳۹۷

پذيرش: ۱۲ آبان ۱۳۹۸

كلید واژه:

بیسموت تنگستات (Bi_2WO_6)، خواص ساختاری، خواص فتوکاتالیستی، پالادیوم، هیدروکسی اپتایت

در سراسر جهان است. از این رو در دهه گذشته اجراء محیط‌زیست و زدودن آلودگی از آن، یکی از اولویت‌های جهانی بوده است. یکی از روش‌های از بین بردن آلودگی‌ها استفاده از نانو فتوکاتالیست‌ها است.

۱- مقدمه

در طول دهه‌های اخیر اهمیت اقتصادی و فناورانه فتوکاتالیست‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است [۱]. آلودگی آب و هوا یکی از مشکلات اصلی محیط‌زیست



روش اول: گسترش پاسخدهی TiO_2 به ناحیه نور مرئی با استفاده از آلایش با یک ماده غیر فلزی یا فلز واسطه مانند TiO_2-S [۳]، TiO_2-Fe [۴] و TiO_2-N [۵].

روش دوم: استفاده از فتوکاتالیست‌هایی که در ناحیه نور مرئی فعال هستند مانند اکسیدهای ساده و سولفیدها مانند CdS [۶] و Cu_2O [۷]، اکسیدهای پیچیده $BiVO_4$ [۸]، $NiTaO_4$ [۹]، Bi_2WO_6 [۱۰] و Bi_2WO_6 [۱۱] و سولفیدهای سه تایی $[۱۲]$.

اولین فتوکاتالیست معرفی شده، تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) است. تاکنون به طور دقیق مشخص نشده است که اولین بار در چه زمانی از تیتانیوم دی اکسید برای انجام واکنش‌های شیمیایی استفاده شده است. در سال ۱۹۳۸ از تیتانیوم دی اکسید به عنوان کاتالیستی که در حضور نور فعال می‌شد، در صنعت رنگ سازی استفاده شد، اما در گزارش‌های ارائه شده واژه فتوکاتالیست به کار نرفت و تیتانیوم دی اکسید به عنوان حساس کننده نوری معرفی شد [۱۳]. امروزه فعالیت‌های تحقیقاتی فراوانی در جابجایی اثر فتوکاتالیستی به سمت نور مرئی متمرکز است [۱۴]. Bi_2MO_6 ($M = W, Mo, Cr$) ساده‌ترین عضو از خانواده آریویلوس (*Aurivillius*) است که فرمول کلی آن‌ها به $Bi_2A_{n-1}B_nO_{3n+3}$ است (A=Ca, Sr, Ba, Fe, B=Ti, Nb, Ta, Mo, W, Pb, K, Na صورت n بیسموت ۱۵) [۱۵]. تنگستات نیمه‌رسانای نوع n با شکاف انرژی بین ۲/۶-۲/۹ الکترون ولت می‌باشد (۵۵). مقدار شکاف انرژی گزارش شده با توجه به مورفولوژی‌های مختلف آن متفاوت می‌باشد. بیشترین شکاف انرژی مشاهده شده ۲/۹ الکtron ولت می‌باشد که مربوط به ساختار ارتورومبیک آن می‌باشد (۵۶) و

بهبود عملکرد فتوکاتالیست‌ها به شدت به فناوری وابسته است. به عنوان مثال تولید فتوکاتالیست‌های نانوذره‌ای، بازده کاتالیستی مواد خاص را به طور چشمگیری افزایش داده است و تنوع کاربردهای آن‌ها توسعه یافته است [۲]. از فتوکاتالیست‌ها در تولید سطوح ضد بخار، ضد میکروب و خودتمیزشوندگی گرفته تا تصفیه آب و هوا و نیز تولید هیدروژن به کمک انرژی خورشیدی استفاده می‌شود. همه این کاربردها راه خود را به سوی تجاری شدن باز کرده‌اند. به هر حال تحقیقات گسترده‌ای برای بهینه‌سازی بیشتر این فناوری و گسترش طیف کاربردهای بالقوه آن ادامه دارد. هنگامی که فتوکاتالیست‌ها در معرض طول موج مناسبی از نور قرار بگیرند، واکنش‌های شیمیایی (مانند تجزیه مولکول‌های آلی) را آغاز کرده و یا سرعت می‌بخشند. نانوذرات با توجه به سطح بزرگشان در مقایسه با ذرات بزرگ‌تر یا مواد توده‌ای، به طور قابل توجهی واکنش‌پذیری بیشتری نشان می‌دهند.

تا به امروز، نیمه‌رسانای تیتانیوم دی اکسید به عنوان یک فتوکاتالیست برای تجزیه بسیاری از ترکیبات آلی شناخته شده است. متأسفانه به دلیل شکاف انرژی بزرگ TiO_2 که حدود $3/2 \text{ eV}$ می‌باشد، این ماده به تههایی در محدوده فرابنفش و فرابنفش نزدیک برانگیخته می‌شود، که تنها حدود ۴٪ از طیف نور خورشید را در بر می‌گیرد. به منظور استفاده مؤثر از نور خورشید در ناحیه مرئی ($\lambda > 400\text{nm}$) که بزرگ‌ترین ناحیه طیف خورشید را شامل می‌شود، توجه ویژه به فتوکاتالیست‌هایی شده که در ناحیه نور مرئی فعال هستند. به طور کلی دو روش برای تولید فتوکاتالیست‌های فعال در نور مرئی بررسی شده است.



۲-۲- سنتز پالادیوم / بیسموت تنگستات (Pd/Bi₂WO₆)

در ابتدا ۱/۲ گرم Bi₂WO₆ را در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول یکنواختی حاصل شود. سپس ۰/۳۲ گرم تترا آمونیوم پالادیوم کلراید (Pd(NH₃)₄)Cl₂.H₂O را با ۱/۹۵ میلی لیتر هیدروژن کلرید مخلوط کرده و سریع به محلول تهیه شده قبلی اضافه شد تا محلول به رنگ سفید درآید. در ادامه محلول به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شده، سپس رسوب به دست آمده با آب دیونیزه شسته و در دمای ۹۰ °C در فشار یک اتمسفر خشک شد. رسوب خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ °C کلسینه شد.

۳-۲- سنتز هیدروکسی اپتایت / بیسموت تنگستات (Hap/Bi₂WO₆)

ابتدا ۱/۲ گرم Bi₂WO₆ با ۰/۰۷ گرم هیدروکسی اپتایت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس محلول را با آب دیونیزه ۳ بار شسته و در دمای ۹۰ °C و فشار یک اتمسفر خشک شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۵۰۰ °C کلسینه شد.

۴-۲- سنتز هیدروکسی اپتایت / پالادیوم / بیسموت تنگستات (HAP/ Pd/ Bi₂WO₆)

برای تهیه کامپوزیت Hap/Pd/Bi₂WO₆ از روش رسوبی- تهشیبی استفاده شد. ابتدا ۱/۲ گرم Bi₂WO₆ با ۰/۰۷ گرم هیدروکسی اپتایت در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر

۵۷). این ماده یک نیمه رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم است [۱۶]. در یک نیمه رسانا با شکاف انرژی غیرمستقیم، بازتر کیب الکترون- حفره بسیار آهسته‌تر انجام می‌شود [۱۷].

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد مورد نیاز برای سنتز بیسموت تنگستات (Bi₂WO₆)، پالادیوم / بیسموت تنگستات (Pd/Bi₂WO₆)، هیدروکسی اپتایت / بیسموت تنگستات (Hap/Bi₂WO₆) و هیدروکسی اپتایت / پالادیوم / بیسموت تنگستات (Hap/Pd/Bi₂WO₆) شامل بیسموت نیترات (Bi(NO₃)₃.2H₂O)، سدیم تنگستات (Na₂WO₄)، اسید نیتریک (HNO₃) ۵٪، تترا آمونیوم پالادیوم کلراید (Pd(NH₃)₄)Cl₂.H₂O، هیدروژن کلرید (HCl) ۹۹٪، هیدروکسی اپتایت ۰/۹٪، بودند که همگی از شرکت مرک خردباری شدند.

۲-۱- سنتز نانو ذرات بیسموت تنگستات (Bi₂WO₆)

برای سنتز Bi₂WO₆ گل مانند، از روش هیدروترمال استفاده شد. در ابتدا ۰/۰ گرم Bi(NO₃)₃.2H₂O به ۳۰ میلی لیتر اسید نیتریک ۳/۵۶ مولار اضافه شد. در ادامه ۲۰ میلی لیتر از محلول ۰/۰۵ مولار سدیم تنگستات را قطره قطره به محلول قبلی اضافه کرده و pH محلول تهیه شده روی ۱ تنظیم و به مدت ۱۲ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شد.

رسوب به دست آمده از مرحله‌ی قبل را به اتوکلاو منتقل کرده و در دمای ۱۶۰ °C به مدت ۲۰ ساعت حرارت داده شد. سپس رسوب داخل اتوکلاو را در دمای محیط سرد کرده و با آب دیونیزه دو الی سه بار شستشو داده و سپس در دمای ۸۰ °C خشک شد.



(لامپ مرئی ۲۵۰ وات) قرار گرفت. نمونه برداری هر ۱۵ دقیقه انجام شد و هر بار به میزان ۴/۵ میلی لیتر نمونه برداشته شد.

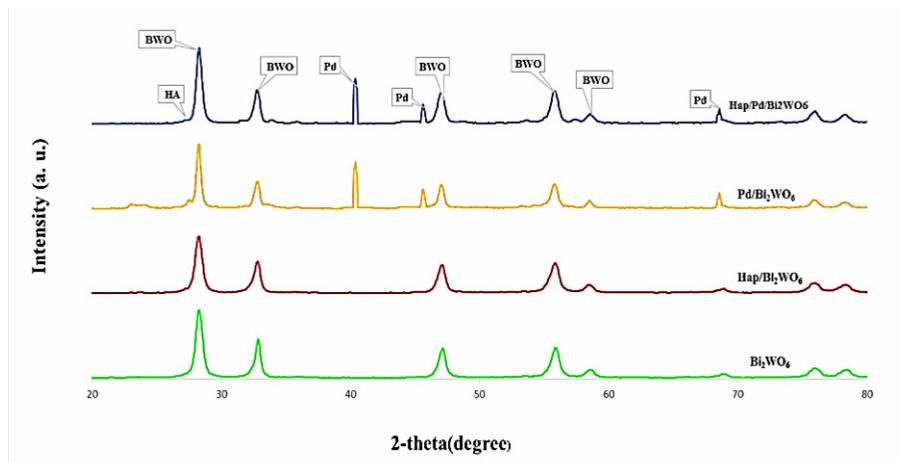
۳- بحث

الگوی XRD نانوذرات Bi_2WO_6 سنتز شده به روش هیدروترمال و همچنین نمونه‌های $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ در شکل ۱ نشان داده شده است. نمونه‌ی Bi_2WO_6 پنج پراش را نشان می‌دهد، که قوی‌ترین پراش در $2\theta = 28^\circ$ و پراش‌های دیگر به ترتیب در $38/0.7^\circ$, $46/84^\circ$, $40/11^\circ$, $46/65^\circ$ و $59/48^\circ$ است. ساختار کریستالی (بلوری) Bi_2WO_6 اورتورومیک است (JCPDS No. 73-1126). در نمونه $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ علاوه بر پیک‌های مشخصه Bi_2WO_6 پیک‌های موجود در $2\theta = 27/74^\circ$ به Hap اختصاص یافته است.

حل شد. این محلول به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس $0/۳۲$ گرم تترا آمونیوم پالادیوم کلراید را با $۱/۹۵$ میلی لیتر هیدروژن کلرید محلوط کرده و سریع به محلول قبل اضافه شد تا محلول به رنگ سفید درآید. محلول به مدت ۲۰ ساعت روی همزن مغناطیسی گذاشته شد. سپس رسوب به دست آمده با آب دیونیزه شسته و در دمای 90°C در فشار یک اتمسفر خشک شد. رسوب خشک شده به مدت ۳ ساعت در دمای 500°C کلسینه شد.

۴-۵- آزمایش‌های فتوکاتالیستی

برای بررسی عملکرد فتوکاتالیستی، تخریب آلیندہ‌فنول توسط نانوذرات $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, Bi_2WO_6 و $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ تحت نور مرئی مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا واکنش به مدت یک ساعت در تاریکی برای رسیدن به تعادل جذب-واجدب قرار داده شد. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی لیتر از محلول آلیندہ فنول با غلظت 10 ppm به راکتور شیشه‌ای انتقال یافت و به مدت ۱۸۰ دقیقه تحت نور مرئی



شکل ۱- الگوی XRD نمونه‌های $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, Bi_2WO_6

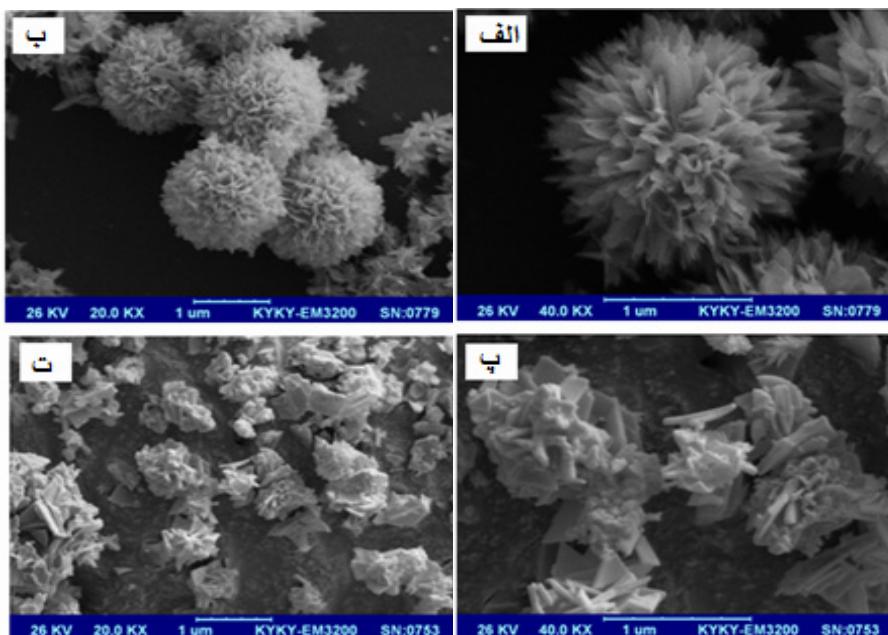


و $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونه Bi_2WO_6 که دارای تنها یک جزء فعال در نور مرئی است، بیشتر می‌باشد. مقادیر شکاف انرژی نمونه‌های سنتز شده با رسم $(\alpha h\nu)^{1/2}$ در مقابل $h\nu$ به دست آمد (2.9 eV برای Bi_2WO_6 , 2.8 eV برای $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و 2.7 eV برای $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$). مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های Hap و Pd به Bi_2WO_6 کاهش پیدا کرده که می‌تواند باعث افزایش فعالیت فوتوكاتالیستی در نمونه‌های کامپوزیتی شود. بنابراین در مقایسه با فوتوكاتالیست Bi_2WO_6 با یک جزء فعال در نور مرئی، انتظار می‌رود عملکرد فوتوكاتالیستی نمونه‌های $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ بهتر باشد.

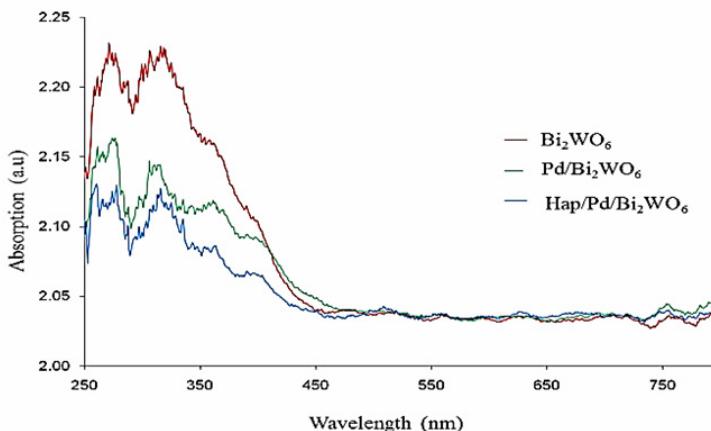
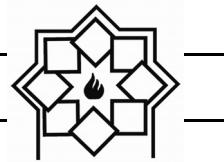
میزان تخریب بر اساس تعییرات غلظت فنول در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه از طریق طیف (UV-Vis) بررسی شد. شکل ۴ کاهش پیک جذبی فنول در فرآیند تخریب فوتوكاتالیستی توسط فوتوكاتالیست $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ را نشان می‌دهد.

مورفولوژی و اندازه ذرات Bi_2WO_6 سنتز شده به روش هیدروترمال توسط تصاویر SEM تعیین می‌شود (شکل ۲). (شکل ۲ الف و ب) نشان می‌دهد که Bi_2WO_6 تهیه شده یک ماده متخلخل به شکل گل با قطر $30 \text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر است که قطر میله‌ها $2 \text{ }\mu\text{m}$ می‌باشد. (شکل ۲ ت و پ) نشان می‌دهد که Hap بر روی سطح کامپوزیت قرار گرفته است بدون این که تغییر خاصی در ساختار کامپوزیت ایجاد کند. چنین ساختاری نسبت سطح به حجم بالای دارد و به همین دلیل برای کاربردهای فوتوكاتالیستی مناسب است. چرا که سطح ویژه بالا سبب کوتاه شدن مسیر رسیدن الکترون و حفره ایجاد شده به سطح و همچنین افزایش سرعت واکنش‌های فوتوكاتروشیمیایی می‌گردد.

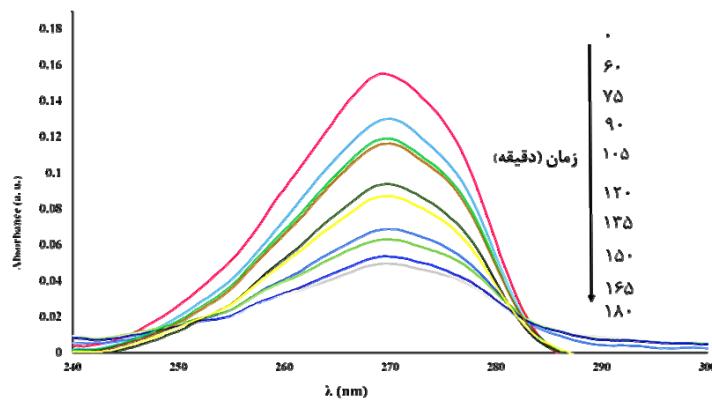
نمودارهای حاصل از داده‌های DRS نمونه‌های Bi_2WO_6 , $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ در شکل ۳ قابل مشاهده است. با مقایسه نمودارهای شکل ۳ می‌توان به این نکته پی برد که شکاف انرژی برای نمونه‌های $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$



شکل ۲ - تصاویر SEM: (الف و ب) Bi_2WO_6 , (پ) $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و (ت) $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$.



شکل ۳- طیف DRS نمونه‌های $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، Bi_2WO_6



شکل ۴- کاهش پیک جذبی فنول با گذشت زمان توسط $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$

نمودار $\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان واکنش تخریب آلینده‌فنول توسط فتوکاتالیست‌های، $\text{Hap}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ، $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ و $\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ رسم شده است (شکل ۵). خطی بودن نمودارها، سینتیک شبه درجه اول را تأیید می‌کنند.

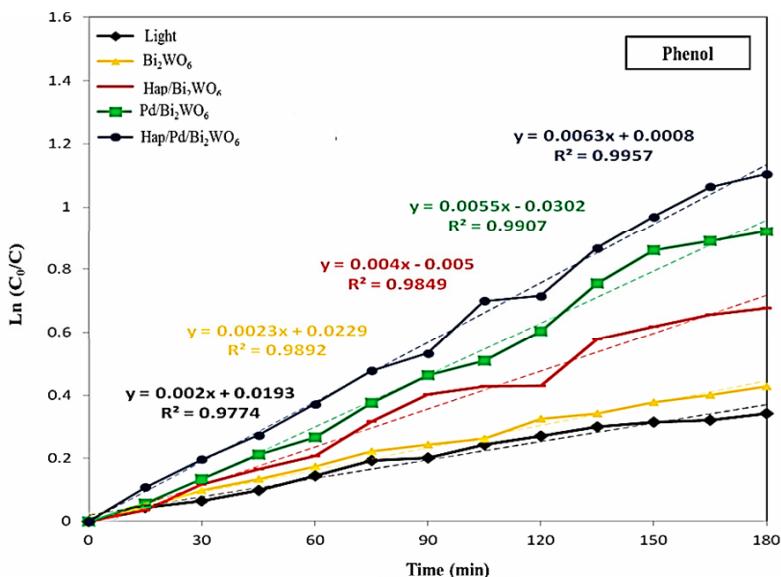
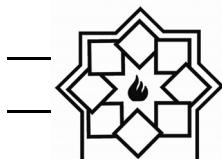
همچنین مقایسه این نمودار نشان می‌دهد خاصیت فتوکاتالیستی نمونه $\text{Hap}/\text{Pd}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ در یک مدت زمان ثابت از نمونه‌های دیگر بیشتر می‌باشد. همان‌طور که اشاره شد شبیه این نمودارها میزان ثابت سرعت واکنش تخریب را نشان می‌دهد.

سینتیک تخریب فتوکاتالیستی آلینده‌ها عموماً از مدل سینتیکی لانگمویر تبعیت می‌کند. بر اساس این مکانیسم سرعت واکنش (r)، متناسب با سطح اشغال شده کاتالیست (θ)، ثابت سرعت (k) و غلظت (C) می‌باشد.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

در غلظت‌های پایین، معادله سینتیکی لانگمویر به صورت شبه درجه اول در می‌آید (معادله (۲)):

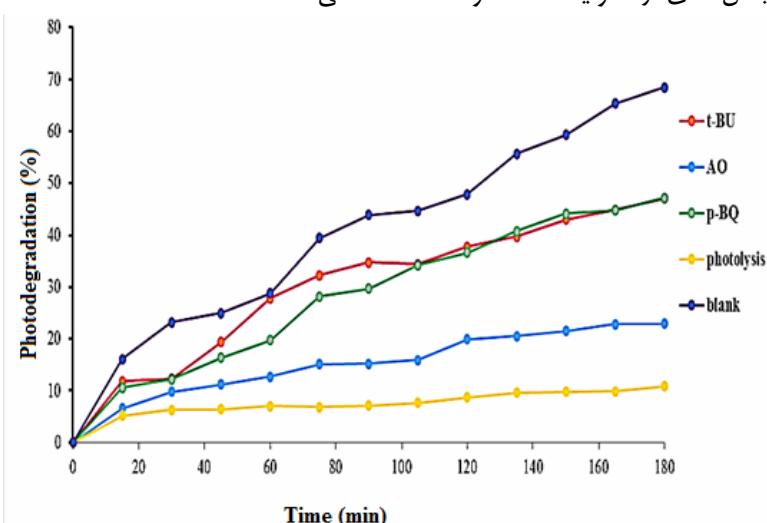
$$\ln(C/C_0) = kt \quad (2)$$



شکل ۵- تعیین ثابت سرعت تخریب فنول توسط فوتوكاتالیست‌های مختلف.

فوتوکاتالیست باعث می‌شود درصد تخریب فنول تحت تأثیر قرار گیرد. به این ترتیب گونه‌های فعال تشکیل شده‌ای که با فنول واکنش داده و سبب تخریب آن‌ها می‌شوند در حضور این تله‌ها به دام افتاده و دیگر آلینده مورد نظر را تخریب نمی‌کنند و یا درصد تخریب را کاهش می‌دهند.

شکل ۶ ضمن مشخص کردن میزان تأثیر گونه‌های فعال، میزان سهم فوتولیز و جذب سطحی را نیز در مکانیسم تخریب احتمالی فنول در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه توسط Hap/Pd/Bi₂WO₆ مشخص می‌کند. استفاده از ترکیباتی به عنوان تله برای به دام انداختن الکترون‌ها و حفره‌ها و همچنین رادیکال‌های آزاد تولید شده توسط

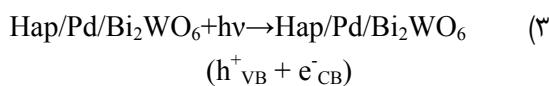


شکل ۶- نمودار درصد بی‌رنگ شدن ۱۰۰ ml ۱۰ ppm فنول در شرایط مختلف: استفاده از نور بدون کاتالیست و با استفاده از ۱/۰ گرم کاتالیست و ۱/۰ گرم t-Bu و AO و (photolysis)



منفی گروه فسفات می‌تواند از طریق نیروی الکتروستاتیک به حفره‌ها متصل شود و به طور چشمگیری باز ترکیب الکترون-حفره را کاهش دهد.

واکنش اکسایش فتوشیمیایی با جذب فوتون‌های مرئی-فرابینفس توسط ذرات $\text{Hap}/\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ آغاز می‌شود که باعث برانگیختگی الکترونی می‌گردد. با برانگیختگی الکترونی زوج الکترون-حفره ایجاد می‌شود.



پتانسیل اکسایشی بالای حفرات تولید شده، مساحت سطح بالا و قدرت جذب قوی در فوتوكاتالیست منجر به اکسایش مستقیم آلاینده‌های آلی نظیر رنگ به حد واسطه‌های فعال می‌شود (معادله ۴).



رادیکال‌های فعال هیدروکسیل نیز از راه‌های مختلفی تولید می‌شوند. یکی از این راه‌ها تجزیه آب (معادله ۵) است. راه دیگر تولید آن، واکنش حفره با OH^- است (معادله ۶). رادیکال‌های هیدروکسیل یک اکسیده بسیار قوی با پتانسیل اکسایش 3.06 eV الکترون ولت هستند که به صورت غیرگزینشی عمل می‌کنند.



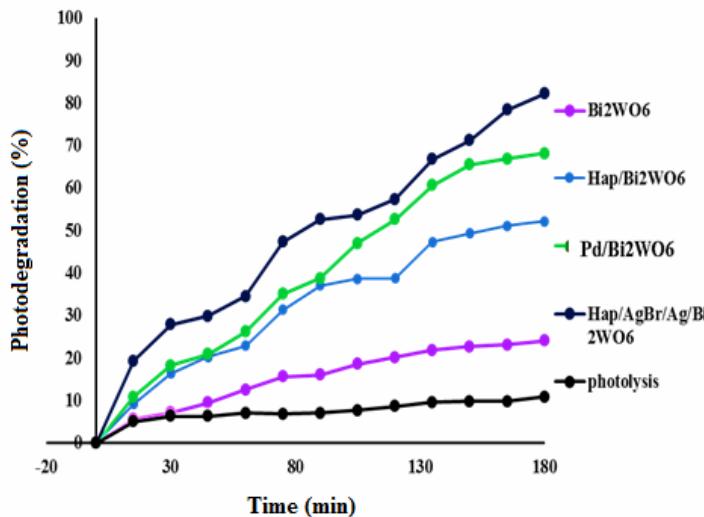
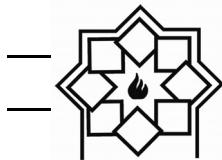
در شکل ۷ تخریب آلاینده‌فنول به وسیله نمونه‌های $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{Hap/Bi}_2\text{WO}_6$, Bi_2WO_6 و Bi_2WO_6 نشان داده شده است. نتایج نشان داد که تخریب آلاینده در غیاب فوتوكاتالیست تحت تابش نور مرئی به صورت جرئی صورت گرفته است.

آمونیوم اگزالت (AO) به عنوان تلهٔ حفره تشکیل شده از برخورد نور با فوتوكاتالیست (h^+), ترشیو بوتیل الکل ($t\text{-Bu}$) به عنوان تلهٔ رادیکال فعال هیدروکسیل (OH^-) و پارا بنزوکینون (p-BQ) به عنوان تلهٔ رادیکال سوپر اکسید (O_2^\bullet) شناخته شده‌اند. مطابق شکل ۶ تخریب آلاینده در حضور ترشیو بوتیل الکل و آمونیوم اگزالت کاهش چشمگیری دارد، در صورتی که در حضور پارا بنزوکینون این مقدار تغییری نمی‌کند. این مسئله نشان می‌دهد مکانیزم تخریب فنول توسط $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ به طور عمدۀ از طریق حفرات و رادیکال‌های هیدروکسیل پیش می‌رود. همچنین مقدار تخریب آلاینده از طریق فوتولیز نشان می‌دهد که آلاینده مورد بررسی به مقدار بسیار جزئی توسط تابش نور مرئی از بین می‌رود.

فوتوكاتالیست $\text{Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ بدون Hap توانایی کمی در جذب آلاینده فنول دارد در حالی که فوتوكاتالیست پوشیده شده با Hap به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کووالانسی بین گروه هیدروکسیل آلاینده‌ها و Hap در فوتوكاتالیست $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ توانایی جذب بسیار زیادی دارد. برای اثبات این گفته آزمایشی بدون تابش نور مرئی تحت شرایط واکنش یکسان برای آلاینده‌فنول با فوتوكاتالیست $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ طراحی شد که نتایج آن در شکل ۶ قابل مشاهده می‌باشد.

مقدار آلاینده جذب شده روی فوتوكاتالیست $\text{Hap/Pd/Bi}_2\text{WO}_6$ به میزان $23/1\%$ مقدار اولیه آلاینده‌فنول به دست آمد.

دلیل دیگر افزایش فعالیت فوتوكاتالیست پوشیده شده با Hap ممکن است مربوط به آنیون فسفات Hap باشد. بار



شکل ۷- درصد تخریب محلول ۰ ۰ ppm فنول در تاریکی، در حضور نور بدون فتوکاتالیست و در حضور نور مرئی با استفاده از ۱ g / ۰ از کاتالیست‌های مختلف.

پالادیوم در سیستم‌های Pd/ Bi₂WO₆ و Pd/ Bi₂WO₆ به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل Hap/ Bi₂WO₆ کمک می‌کند. حفره‌های نوار ظرفیت Bi₂WO₆ لازم به ذکر است که Hap در سیستم فتوکاتالیستی / Hap/ Bi₂WO₆ به صورت جاذب عمل نموده و باعث می‌شود Pd/Bi₂WO₆ آلینده‌مدت زمان بیشتری در تماس با سطح فتوکاتالیست قرار گرفته و به این دلیل باعث تخریب بیشتر آلینده می‌گردد. بنابراین استفاده از یک جاذب (Hap) به صورت Bi₂WO₆ همزمان و کارآمد می‌تواند حفره‌های نوار ظرفیت Bi₂WO₆ را با قدرت اکسیداسیون قوی، و الکترون‌های نوار هدایت را با قدرت کاهش قوی در دسترس آلینده قرار دهد. در نتیجه با توجه به دلایل ذکر شده باعث می‌شود فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ بیشترین درصد تخریب آلینده را در Hap/ Bi₂WO₆, Bi₂WO₆، Pd/Bi₂WO₆ داشته باشد [۲۰].

پایداری نانو فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ جهت

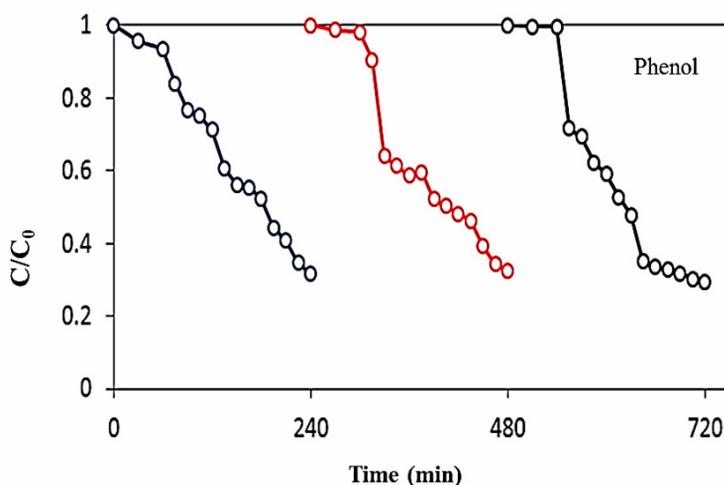
با دقت به شکل ۷ می‌توان پی بردن که درصد تخریب آلینده‌فنول به ترتیب توسط فتوکاتالیست‌های Bi₂WO₆, Hap/ Pd/ Bi₂WO₆, Pd/ Bi₂WO₆ افزایش پیدا کرده است، که به صورت زیر قابل شرح می‌باشد.

الکترون‌های نوار هدایت از Bi₂WO₆ به راحتی به فلز پالادیوم جریان پیدا می‌کنند (Bi₂WO₆ → Pd). دلیل این امر این است که نوار هدایت یا سطح فرمی Bi₂WO₆ بالاتر از فلز پالادیوم است، که با مطالعات قبلی در انتقال الکترون از نیمه‌رسانا (مانند TiO₂) به فلز (نقره و طلا) سازگاری دارد [۱۸-۲۰]. این فرآیند انتقال الکترون سریع‌تر از بازترکیب الکترون-حفره بین نوارهای هدایت و ظرفیت در Bi₂WO₆ می‌باشد. بنابراین می‌توان مقدار زیادی از الکترون‌های نوار هدایت Bi₂WO₆ را در فلز پالادیوم ذخیره کرد. این امر فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر Pd/Bi₂WO₆ از نمونه خالص Bi₂WO₆ را به خوبی توضیح می‌دهد. در این فرآیند فلز



فتوکاتالیستی به کار رفت. شکل ۸ تأیید می‌کند که نمونه Hap/Pd/Bi₂WO₆ در طول فرآیند فتوکاتالیستی از پایداری خوبی برخوردار است چرا که پس از ۳ بار استفاده متوالی بیش از ۹۵٪ فعالیت اولیه خود را حفظ کرده است. در نتیجه این ماده قابلیت استفاده مجدد به عنوان فتوکاتالیست را دارد.

تخرب آلینده‌فنول تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. نمونه Hap/Pd/Bi₂WO₆ پس از این که در حضور نور یک دوره ۱۸۰ دقیقه‌ای تخریب آلینده‌فنول را به صورت جداگانه طی کرد، جمع آوری شده و به آسانی توسط شستشوی ساده بازیابی شد. پس از خشک شدن مجدداً در دو دوره ۱۸۰ دقیقه‌ای دیگر برای فرآیند تخریب



شکل ۸- بازیابی فتوکاتالیست فنول.

Pd/Bi₂WO₆ برای ۲/۹ eV، Bi₂WO₆ ۲/۸ eV و Hap/Pd/Bi₂WO₆ ۲/۷ eV به دست آمد. مقدار شکاف انرژی با اضافه کردن نمونه‌های Hap و Pd به Bi₂WO₆ کاهش پیدا کرد.

فتوکاتالیست Pd/Bi₂WO₆ بدون Hap توانایی کمی در جذب آلینده‌فنول از خود نشان داد در حالی که فتوکاتالیست پوشیده شده با Hap به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی و کووالانسی بین گروه هیدروکسیل آلینده و Hap در فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ توانایی جذب بسیار بالاتری از خود نشان داد. درصد تخریب آلینده‌فنول به ترتیب توسط فتوکاتالیست‌های Bi₂WO₆.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش خواص ساختاری نمونه‌های Bi₂WO₆، Hap/Pd/Bi₂WO₆، Hap/Bi₂WO₆، Pd/Bi₂WO₆ و سیله طیفبینی بازتاب پخشی (DRS)، پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد ساختار کریستالی Bi₂WO₆ اورتورومیبیک است. نتایج DRS نشان داد که شکاف انرژی برای نمونه‌های Pd/Bi₂WO₆ و Hap/Pd/Bi₂WO₆ تقریباً برابر است و این مقدار برای نمونه Bi₂WO₆ که دارای تنها یک جزء فعال در نور مرئی است، بیشتر می‌باشد. مقادیر شکاف انرژی



- [4] Yu JC, Ho W, Yu J, Yip H, Wong PK, Zhao J, "Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania", Environmental science & technology, 39:1175-1179, (2005).
- [5] Zhu J, Ren J, Huo Y, Bian Z, Li H, "Nanocrystalline Fe/TiO₂ Visible Photocatalyst with a Mesoporous Structure Prepared via a Nonhydrolytic Sol– Gel Route" The Journal of Physical Chemistry C, 111: 18965-18969, (2007).
- [6] Shangguan, W., & Yoshida, A. (2002). Photocatalytic hydrogen evolution from water on nanocomposites incorporating cadmium sulfide into the interlayer. The Journal of Physical Chemistry B, 106(47), 12227-12230.
- [7] Kondo, J. (1998). Cu₂O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. Chemical Communications, (3), 357-358.
- [8] Kudo, A., Omori, K., & Kato, H. (1999). A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. Journal of the American Chemical Society, 121(49), 11459-11467.
- [9] Zou, Z., Ye, J., Sayama, K., & Arakawa, H. (2011). Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. In Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group (pp. 293-295).
- [10] Zhou, L., Wang, W., & Zhang, L. (2007). Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi₂MO₆ (M= W, Mo) photocatalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 268(1-2), 195-200.
- [11] Zhang, L., Wang, W., Zhou, L., & Xu, H. (2007). Bi₂WO₆ nano-and microstructures: shape control and

Hap/ Pd/ Bi₂WO₆ و Hap/ Bi₂WO₆ Pd/Bi₂WO₆ افزایش پیدا کرد. فلز پالادیوم در نمونه‌های Hap/Pd/Bi₂WO₆ به انتقال بار سطحی و دستیابی به جدایی کامل حفره‌های نوار ظرفیت Bi₂WO₆ کمک کرد. لازم به ذکر است که Hap در سیستم فتوکاتالیستی Hap/Pd/Bi₂WO₆ به صورت جاذب عمل نمود و باعث شد آلینده‌مدت زمان بیشتری در تماس با سطح فتوکاتالیست قرار گرفته و به این دلیل باعث تخریب بیشتر آلینده گردید. فتوکاتالیست Hap/Pd/Bi₂WO₆ بیشترین درصد تخریب آلینده را در بین فتوکاتالیست‌های Hap/Bi₂WO₆, Hap/ Bi₂WO₆ ,Bi₂WO₆ از خود نشان داد. نمونه Hap/Pd/Bi₂WO₆ در طول فرآیند فتوکاتالیستی از پایداری خوبی برخوردار بود و پس از ۳ بار استفاده متوالی بیش از ۹۵ % فعالیت اولیه خود را حفظ کرد. در نتیجه این ماده قابلیت استفاده مجدد به عنوان فتوکاتالیست را دارد.

مراجع

- [1] MR. Hoffmann, ST.Martin, W.Chi, DW. Bahnemann "Environmental applications of semiconductor photocatalysis" Chemical reviews, Vol 95:69-96,pp.95
- [2] JM. Coronado, F. Fresno, MD. Hernández-Alonso, Portela, R. "Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications", Springer International Publishing AG. Green Energy and Technology, 197: 287- 309, (2013).
- [3] Asahi, R. Y. O. J. I., Morikawa, T. A. K. E. S. H. I., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. science, 293(5528), 269-271.



size on the Fermi level equilibration. Journal of the American Chemical Society, 126(15), 4943-4950.

associated visible-light-driven photocatalytic activities. Small, 3(9), 1618-1625.

- [12] Fu, H., Pan, C., Yao, W., & Zhu, Y. (2005). Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. The Journal of Physical Chemistry B, 109(47), 22432-22439.
- [13] <http://edu.nano.ir/paper/70>.
- [14] Chaturvedi, S., & Dave, P. N. (2013). Environmental application of photocatalysis. In Materials Science Forum (Vol. 734, pp. 273-294). Trans Tech Publications Ltd.
- [15] Sánchez B, Muñoz-Vicente M, Sánchez-Muñoz M, Portela R, Suárez S, Hernández-Alonso MD, Canela MC, "Indoor Environment Improvement by Using a Safer Photocatalytic System", The Second International Conference on Building Energy and Environment, 656-663, (2012).
- [16] Wang H, Zhang, L, Chen Z, Huanli J, Liu S, Wang Z. & Wang, X, "Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances", Chemical Society Reviews, 43(15), 5234-5244, (2014).
- [17] Utkin V, Roginskaya YE, Voronkova V, Yanovskii V, Venevtsev YN, "Dielectric properties, electrical conductivity, and relaxation phenomena in ferroelectric Bi₂WO₆", physica status solidi (a), 59:75-82, (1980).
- [18] Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T., & Tanaka, K. (2006). All-solid-state Z-scheme in CdS–Au–TiO₂ three-component nanojunction system. Nature materials, 5(10), 782-786.
- [19] Hirakawa, T., & Kamat, P. V. (2005). Charge separation and catalytic activity of Ag@ TiO₂ core– shell composite clusters under UV– irradiation. Journal of the American Chemical Society, 127(11), 3928-3934.
- [20] Subramanian, V., Wolf, E. E., & Kamat, P. V. (2004). Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle

سنتز میکروپودر نیمه هادی Ag_2O_2 به روش الکتروولیز پلاسمای و مشخصه‌یابی اپتیکی آن

نوع مقاله: علمی پژوهشی

مسعود رضوانی جلال^{۱*}، سعید ابراهیمی^۱، حسین حجتی^۱، جواد رضوانی جلال^۲^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر^۲ گروه مهندسی برق، دانشگاه صنعتی همدان، همدان

* rezvanjalal@malayeru.ac.ir

چکیده:

الکتروولیز پلاسمای از روش‌های نوین سنتز و فرآوری مواد است که در آن از برهه‌مکش پلاسمای محلول استفاده می‌گردد. در این مقاله، از یک چیدمان ساده تخلیه الکتریکی پین-بے-الکتروولیت با محلول آبی نیترات نقره در هوای معمولی استفاده شد. مشاهدات تجربی نشان داد که به محض شروع تخلیه الکتریکی و تشکیل پلاسمای هوا بین بین فلزی و سطح محلول، ماده سیاه رنگی در محل تماس پلاسمای- محلول شروع به تشکیل می‌کند و به تدریج سراسر الکتروولیت را فراگرفته و در نهایت در کف ظرف تنهشین شده و جداسازی می‌گردد. آنالیز XRD نشان داد که ماده سنتز شده Ag_2O_2 است. از تصاویر FESEM مشخص شد که این پودر شامل ذرات میکرومتری است. طیف جذبی فرابنفش-مرئی فروسرخ نزدیک (UV-VIS-MIR) این نمونه نشان داد که یک نیمه هادی با گاف انرژی ۷/۹۰-۹۴۵۷ است.

اطلاعات مقاله:

دريافت: ۲۴ شهریور ۱۳۹۸
پذيرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

كليد و اثره:

الکتروولیز پلاسمای، گاف انرژی،
 Ag_2O_2 نیترات نقره

۱- مقدمه

الکتروشیمیایی را آغاز کند از طریق کanal پلاسمای محلول هدایت می‌گردد. البته الکتروپلاسمای فقط کار رسانش الکتریکی را انجام نمی‌دهد بلکه به واسطه الکترون‌ها، یون‌ها، ذرات خنثی و رادیکال‌های آزادی که دارد قادر به انجام واکنش‌های پلاسمای-الکتروشیمی در سطح مشترک پلاسمای- محلول نیز می‌باشد [۳ و ۴]. الکتروولیز پلاسمای دارای چندین مزیّت نسبت به الکتروولیز معمولی است [۵]:
(۱) نیازی به الکترودهای گران قیمت فلزی همچون پلاتین و

اخیراً روش‌هایی موسوم به الکتروولیز پلاسمای و استفاده از آن در سنتز و فرآوری مواد و نانومواد در گزارش‌های علمی دیده می‌شود که در آنها یکی از (و یا حتی هر دوی) الکترودهای فلزی الکتروولیز معمولی با ستونی از پلاسمای گازی جایگزین شده است [۶ و ۷]. جریان الکتریکی در این نوع الکتروولیز به جای اینکه از الکترودهای جامد (و معمولاً فلزی) وارد محلول الکتروولیتی شود و واکنش‌های



توسط گروه مینگدو [۸] با موفقیت انجام گردید. با استفاده از محلول آبی AgNO_3 و HAuCl_4 در الکترولیز پلاسمای کاتدی آرگون، نانوذرات نقره و طلا توسط ونگ و همکارانش [۱۰و۹] سنتز شد و از آنها در کاربردهای ضدباکتری و نیز آشکارسازی پروتئین تروپونین قلب استفاده گردید. با به کارگیری محلول آبی کلرید آهن توسط همین گروه، سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 نیز عملی شد و در تصویربرداری MRI استفاده گردید [۱۱]. با استفاده از چیدمان الکترولیز پلاسمای ساده و دوگانه گاز هلیوم و محلول‌های متنوعی مانند نیترات نقره، تتراکلرید هیدرید طلا، کلرید آهن (III) و (II) و حتی محلول آبی نمک طعام با آندهای فلزی مختلف، سنتز نانوذرات نقره، طلا و فریت آهن از سوی شیرائی و همکارانش [۱۳و۱۲] گزارش شد. سنتز نانولوله‌های TiO_2 از الکترولیز پلاسمای آرگون کاتدی و فویل تیتانیوم آندی به همراه محلول آبی شامل اسید هیدروفلوئوریک در سطح آند نیز توسط اسلامی و همکاران [۱۴] گزارش شد. این گزارش‌ها در کنار مقالات بسیار زیاد و جدیدی که در مراجع به چشم می‌خورد حاکی از آن است که استفاده از الکترولیز پلاسمای سنتز مواد از جذابیت ویژه‌ای از سوی پژوهش‌های گران برخوردار است و هنوز هم سوال‌ها و پژوهش‌های زیادی در این حوزه وجود دارد.

همانطور که اشاره شد در اکثر الکترولیزهای پلاسمای گازهای بی اثری همچون آرگون و هلیوم برای سنتز استفاده شده است. به تازگی، با استفاده از یک چیدمان ساده الکترولیز پلاسمای در هوای معمولی و محلول آبی نیترات نقره، میکروپودرات بلوری Ag_2O_2 توسط نویسنده‌گان مقاله حاضر تهیه شد و درصد ناخالصی موجود در آن به دست آمد

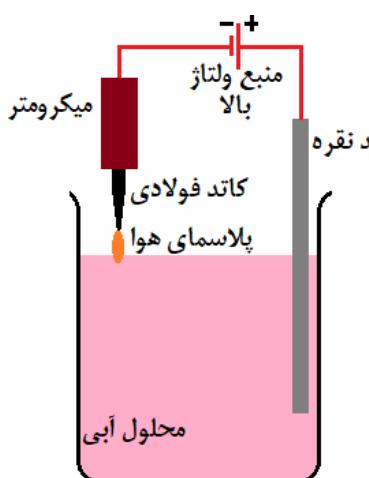
... ندارد و به سادگی با استفاده از هر گاز دلخواهی و صرفاً با ایجاد تخلیه الکتریکی در آن می‌توان یک مسیر رسانا در نقش الکترود (کاتد یا آند) ایجاد کرده و فرآیند الکترولیز را کلید زد، (۲) با تغییر نوع، درصد و فشار گازهای بالای محلول به راحتی می‌توان الکترودهای متنوع پلاسمایی ایجاد کرد، (۳) با کم و زیاد کردن ولتاژ تخلیه الکتریکی و شکل موج و فرکانس آن به آسانی می‌توان اشکال مختلفی از پلاسمای مانند تخلیه الکتریکی تابان، کرون، قوس الکتریکی، سد دی الکتریکی^۱، میکروموج، رادیوفرکانس و ... که هر کدام محتوای الکترونی و یونی مختلفی دارند ایجاد کرده و واکنش آنها با محلول را مورد بررسی قرار داد، و (۴) با تغییر قطبش پلاسمای می‌توان الکترولیز پلاسمای آندی یا کاتدی که هر کدام فیزیک خاص خود و محصولات منحصر به فرد خود را دارد ترتیب داد.

گزارش‌های فراوانی از سنتز نانوذرات و یا مواد غیر نانو با روش الکترولیز پلاسمای در مراجع دیده می‌شود که به چند نمونه از آنها اشاره می‌گردد. نانوذرات نقره و طلا با استفاده از محلول اسیدی رقیق و آندهای نقره و طلا و به کارگیری میکروپلاسمای آرگون در فشار جو (در نقش کاتد) توسط سانکاران و همکارانش [۶] به دست آمد. همچنین، با استفاده از محلول آبی نیترات نقره به عنوان الکترولیت و نیز آندی از جنس فویل پلاتین در الکترولیز پلاسمای آرگون فشار جو، سنتز موفق نانوذرات نقره و استعمال آنها در تقویت پراکندگی رامان از سوی آنها گزارش شد [۷]. سنتز نانوذرات اکسید مس (Cu_2O) از طریق الکترولیز پلاسمای آرگون و محلول آبی NaCl-NaOH-NaNO_3 و آند مسی

¹ Dielectric Barrier Discharge (DBD)



محلول (در فاصله کمتر از ۱ mm و ولتاژ $\sim 1.5 \text{ kV}$) پودر سیاه رنگی در نقطه تماس پلاسمای محلول شکل گرفت و به مرور در کل ظرف پخش و در کف آن تنهشین شد. pH محلول از مقدار ۴ به مقدار ۲ در انتهای آزمایش (که تا ۲ ساعت به طول می‌انجامد) کاهش یافت. این پودر سیاه رنگ توسط دستگاه سانتریفیوژ جدا و چندین بار با آب دوبار تقطیر شسته شد.



شکل ۱- طرح واره الکترولیز پلاسمای کاتدی استفاده شده در این مقاله.

برای شناسایی فاز بلوری پودر سنتز شده و ساختمان بلوری آن از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. به منظور مشاهده جزئیات میکروسکوپی محصول از تصویربرداری SEM استفاده شد. آنالیز اتمی EDS برای تعیین عناصر سازنده پودر به کار گرفته شد. از طیف سنجی جذبی فرابنفش-مرئی-فروسرخ نزدیک (UV-Vis-NIR) برای مشخصه‌یابی اپتیکی محصول استفاده شد. از طیف سنجی FTIR نیز برای اطمینان بیشتر از صحت شناسایی پودر بهره گرفته شد.

[۱۵]. در این مقاله، میکروپودر Ag_2O_2 مورد طیف‌سنجی فرانفس، مرئی، فروسرخ قرار می‌گیرد و گاف انرژی آن به دست آمده و با سایر روش‌های سنتز مقایسه می‌گردد.

۲- چیدمان آزمایشگاهی الکترولیز پلاسمای

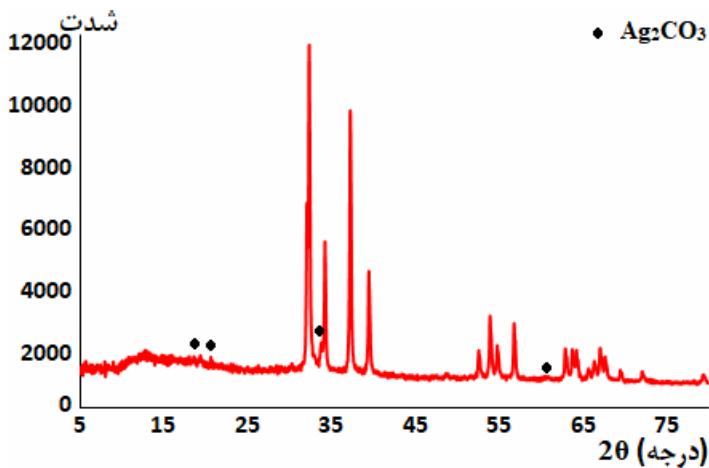
برای انجام آزمایش از یک چیدمان الکترولیز پلاسمای ساده استفاده می‌شود [۱۵]. محلول مورد نظر در داخل یک بشر ریخته شده و یک ورقه نازک نقره به پهنای 0.5 cm و یک میخ فولادی به قطر 2 mm ، به ترتیب، به عنوان آند و کاتد انتخاب می‌گردد. قسمتی از آند در داخل محلول فرو برده می‌شود ولی کاتد خارج از محلول و در فاصله کمتر از 1 mm از سطح آن (که با یک پیچ میکرومتری قابل تنظیم است) قرار می‌گیرد. انتهای دیگر الکترودها نیز به یک منبع تغذیه ولتاژ بالا متصل می‌گردد. با روشن کردن منبع تغذیه و افزایش آرام آرام ولتاژ آن هوا بین نوک کاتد میخی و سطح محلول دچار تخلیه الکتریکی شده و تبدیل به پلاسمای هوا می‌شود. به محض تشکیل پلاسمما، ماده‌ای (که جنس آن به محلول استفاده شده بستگی دارد) در محل تماس پلاسمای محلول تشکیل می‌شود. در شکل ۱ طرح واره‌ای از این آزمایش نشان داده شده است.

برای انجام آزمایش الکترولیز پلاسمای محلول آبی AgNO_3 استفاده شد. بدین منظور غلظت دلخواهی (در اینجا 0.3 مولار) از این نمک تهیه و در بشر ریخته شد. جو بالای محلول نیز هوا معمولی در فشار و دمای متعارف آزمایشگاهی انتخاب شد. به محض روشن شدن دستگاه و برقراری تخلیه الکتریکی پایدار بین نوک کاتد و سطح



۳- نتایج و بحث

الگوی XRD محصول در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- الگوی XRD پودر سیاه به دست آمده از آزمایش.

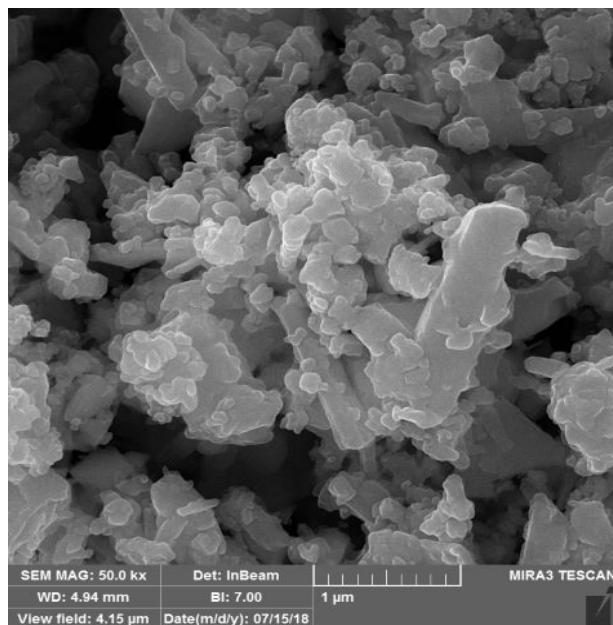
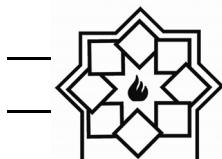
شده است.

برای مشاهده مورفولوژی پودر سنتز شده از آن تصویر FESEM گرفته شد که در شکل ۳ نشان داده شده است. این تصویر میکروسکوپی به خوبی نشان می‌دهد که پودر حاصل حاوی کلخه‌های ریز و درشت میکرومتری و زیر FESEM میکرومتری از بلورهای Ag_2O_2 است. تصویر Ag_2O_2 میکرومتری را بیان می‌دارد که محصول آزمایش یک پودر میکرومتری بوده و بنابراین نمی‌توان از آن انتظار بروز خواص نانومتری (مانند اثرات وابسته به اندازه همچون رنگ، گاف انرژی، نقطه ذوب و ...) که مختص نانوپودر تک‌بخش^۳ است) را داشت. با این اوصاف معلوم می‌شود که خواص میکروپودر Ag_2O_2 سنتز شده باید همان خواص کپهای^۴ آن باشد.

از نتایج XRD مشخص شد که تمام پیک‌های پراشی ظاهر شده در شکل ۲ (بجز قله‌های ریزی که در شکل مشخص شده‌اند) همگی به سوپر اکسید نقره، Ag_2O_2 ، با شماره کارت ۵۱-۰۹۴۵ مربوط هستند. این بلور دارای فاز تک میل ساده با ثوابت شبکه‌ای $a=5.85 \text{ \AA}$ ، $b=3.48 \text{ \AA}$ و $c=5.50 \text{ \AA}$ و زوایای یاخته بسیط^۲، $\alpha=90^\circ$ ، $\beta=107.51^\circ$ و $\gamma=90^\circ$ درجه می‌باشد. پیک‌های پراشی ریز دیگری هم در XRD دیده می‌شوند (مشخص شده با علامت "♦") که متعلق به Ag_2O_2 نیستند. مقایسه آنها با الگوهای استاندارد XRD نشان می‌دهد که مربوط به Ag_2CO_3 هستند. این بدان معناست که در کنار محصول اصلی Ag_2O_2 مقداری اندکی از ناخالصی Ag_2CO_3 (که ناشی از دی اکسید کربن موجود در هوا و محلول است) نیز در الکترولیز پلاسمای تولید

³ Monodisperse
⁴ Bulk

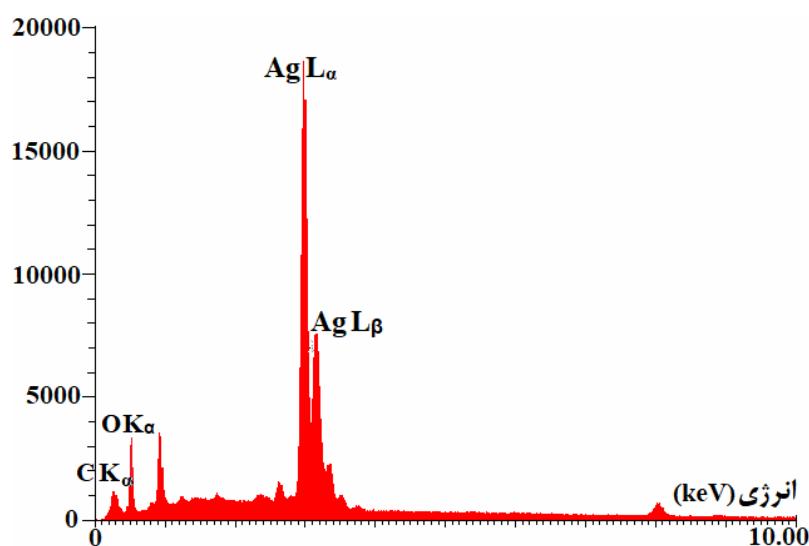
² Primitive unit cell



شکل ۳- تصویر FESEM از پودر Ag_2O_2 به دست آمده از الکترولیز پلاسمای.

که نمودار آن در شکل ۴ و داده های آن در جدول ۱ آورده شده است.

برای اطمینان بیشتر از فرمول شیمیایی محصول به دست آمده، توزیع عنصری پودر سیاه با آنالیز EDS به دست آمد



شکل ۴- طیف EDS پودر سنتز شده.

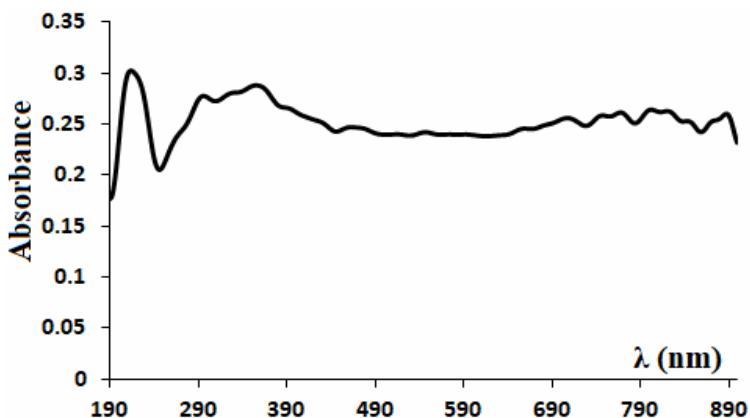
جدول ۱- نتایج آنالیز EDS

C	O	Ag	عنصر
۱۱,۸۱	۵۹,۸۱	۲۸,۳۸	درصد اتمی



استفاده می‌شود. این بدان معناست که آنالیز عنصری انجام شده فقط تایید می‌کند که نمونه مورد نظر دارای نقره، اکسیژن و کربن است. این نتیجه با آنالیز XRD که پیش‌بینی می‌کند ماده به دست آمده Ag_2O_2 است و درصد کمی از CO_3 در آن وجود دارد کاملاً همخوانی دارد. برای تخمین میزان ناخالصی Ag_2CO_3 در محصول اصلی می‌توان از آنالیز حرارتی استفاده کرد. در آنالیز حرارتی، نمونه مورد نظر به آرامی از یک دما تا دمای مطلوب گرم می‌شود و تغییر جرم ایجاد شده در آن (که ناشی از تجزیه شیمیایی و فرار گازهای آزاده شده است) ثبت می‌گردد. در حین گرم شدن گاز CO_2 آزاد می‌کند و کاهش وزن می‌یابد و از این رو به راحتی می‌توان درصد کربنات نقره در محصول اصلی را پیدا کرد. آنالیز حرارتی گزارش شده در مرجع [۱۵] نشان می‌دهد که پودر سیاه سنتز شده حاوی کربنات نقره به میزان ۶/۲۱٪ درصد مولی است.

از داده‌های EDS به خوبی مشهود است که پودر سنتز شده حاوی نقره و اکسیژن بوده و مقدار کمی نیز کربن دارد. البته به ظاهر درصد اتمی اکسیژن (~۶۰٪) حدود دو برابر بیشتر از درصد اتمی نقره (~۲۸٪) است و ممکن این شبه ایجاد شود که پودر به دست آمده Ag_2O_2 نباشد. بیشتر بودن درصد اکسیژن به نقره را می‌توان به حضور ناخالصی کربنات نقره مرتبط کرد به این صورت که چون نسبت اکسیژن به نقره آن (۳/۲) از پراکسید نقره (۲/۲) بیشتر است انتظار می‌رود که درصد اکسیژن در محصول نهایی قدری بیشتر از درصد نقره باشد. البته این موضوع نمی‌تواند توجیه درستی برای علت دو برابر بودن درصد اکسیژن به نقره باشد زیرا حتی اگر همه محصول هم کربنات نقره بود باید درصد اتمی اکسیژن ۱/۵ EDS برابر نقره می‌شد. در جواب باید گفت که آنالیز عنصری DRS نسبت به عناصر سبک مانند کربن و اکسیژن حساسیت و دقیق‌تری دارد و عموماً داده‌های آن به صورت کیفی



شکل ۵- طیف UV-Vis از پودر به دست آمده در چیدمان DRS.

به منظور مشخصه یابی اپتیکی، از میکروپودر سنتز شده طیف جذبی UV-Vis با روش پودری^۱ در بازه

^۱ Dispersive Reflection Spectroscopy

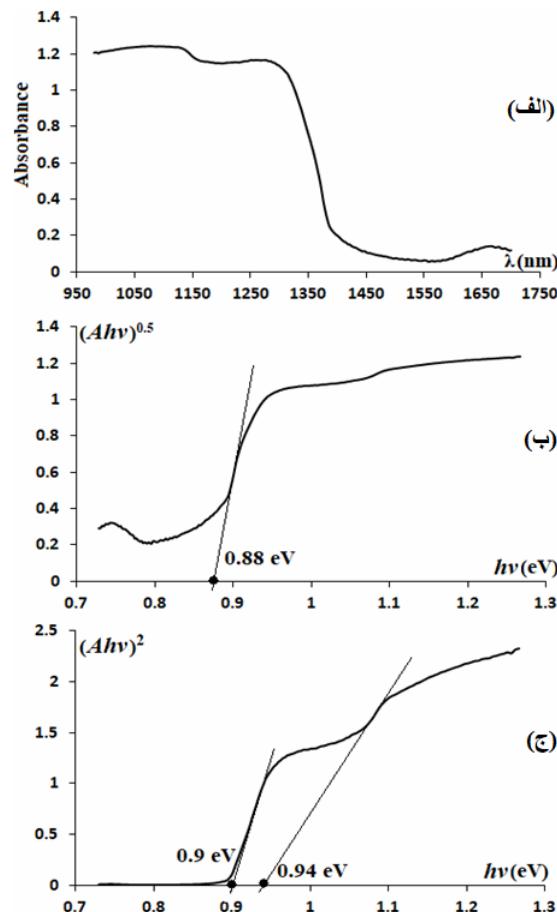


است ولی در طول موج‌های بلندر شفاف می‌باشد. این نوع جذب مختص مواد نیمه هادی است. اکسید نقره Ag_2O_2 یک نیمه هادی نوع n بوده و طبق گزارش‌های تجربی عنوان شده در مراجع، لایه‌های نازک میکرومتری از آن (تهیه شده به روش الکترورسوب و یا رسوب لیزری) دارای گاف انرژی $eV = 0.93 - 1.1$ می‌باشند [۱۶-۱۷]. شبیه‌سازی‌ها نیز مقدار گاف $eV = 1.6 - 1.2$ را برای این ماده پیش‌بینی می‌کنند [۱۸-۱۹]. مقالات تجربی دیگری (بر اساس فرآیندهای شیمیایی) هم در مراجع به چشم می‌خورد که مقادیر متفاوتی (مثلًا $eV = 0.85 - 2.85$) را برای گاف انرژی Ag_2O_2 گزارش کرده‌اند [۲۰]. در مورد مستقیم و یا غیر مستقیم بودن گاف انرژی Ag_2O_2 نیز نتیجه مطمئنی در مراجع ارائه نشده است. برای مثال در مرجع [۱۶] گفته شده است که این ماده دارای گاف انرژی مستقیم با اندازه $eV = 1.1$ است، در حالی که شبیه‌سازی ارائه شده در مرجع [۱۸] این مقدار از گاف را (البته با مقدار 1.2 eV) به گذار غیر مستقیم Ag_2O_2 نسبت داده است. برای اینکه بتوان از طیف جذبی شکل ۶-الف گاف انرژی را به دست آورد و نوع صحیح گذار را هم مشخص کرد باید از فرمول "تاك" استفاده شود [۲۱]. طبق این فرمول، ضریب جذب نوری یک نیمه هادی برای فوتون‌هایی با انرژی بیشتر از گاف به صورت زیر فرمول‌بندی می‌شود:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (1)$$

که در آن α ضریب جذب، h ثابت پلانک، ν فرکانس نور فروندی، E_g گاف انرژی و B نیز یک ثابت عددی است. m هم ضریب گذار است و برای گاف مستقیم و غیر مستقیم مجاز به ترتیب مقادیر 0.5 و 2 را به خود می‌گیرد. با

واضح است که ماده سنتز شده مشخصه جذبی خاصی در این بازه طیفی ندارد. برای کسب اطلاعات بیشتر، طیف جذبی فروسرخ نزدیک (NIR) این ماده در بازه طول موجی $1700 - 950 \text{ nm}$ نیز گرفته شد. بدین منظور میکروپودر Ag_2O_2 در آب پخش گردید و به هم زده شد و طیف آن قبل از اینکه ته نشین شود به دست آمد. در شکل ۶-الف این طیف نشان داده شده است.



شکل ۶- (الف) طیف جذبی NIR از Ag_2O_2 سنتز شده؛
(ب) نمودار ASF برای محاسبه گاف انرژی با فرض گذار غیر مستقیم و (ج) با فرض گذار مستقیم.

از این طیف کاملاً مشخص است که ماده سنتز شده دارای جذب پله‌ای تیز برای طول موج‌های کوتاه‌تر از $\sim 1350 \text{ nm}$



الکترولیز پلاسمایی مقاومتی حاضر دارای گاف مستقیم با انرژی 0.94 eV است. البته این گاف اندکی از مقادیر تجربی به دست آمده در مراجع (یعنی $0.93 - 1.1 \text{ eV}$) کمتر است [۱۶ و ۱۷]. شاید بتوان علت آن را به میکروپودری بودن محصول در برابر نانومتری بودن دانه های گزارش شده در مراجع نسبت داد. به عبارت دیگر، آنچه که درباره گاف انرژی Ag_2O_2 در مراجع گزارش شده است برای شکل نانوذره ای آنهاست و چون در مقیاس نانو اثرات جبس کوانتومی بروز پیدا می کند انتظار می رود که این مقادیر از گاف انرژی حالت کپه ای بیشتر باشد. از طرف دیگر، Ag_2O_2 سنتز شده در مقاومتی حاضر یک میکروپودر بوده و عاری از اثرات نانوفیزیک است. پس این نتیجه منطقی است که گاف آن همان مقدار حالت کپه ای را داشته باشد و از مقادیر گزارش شده در مراجع کمتر باشد. البته این امکان هم وجود دارد که وجود ناخالصی Ag_2CO_3 و ایجاد ترازهای ناخالصی در داخل گاف انرژی Ag_2O_2 باعث باریک شدن گاف آن شده باشد.

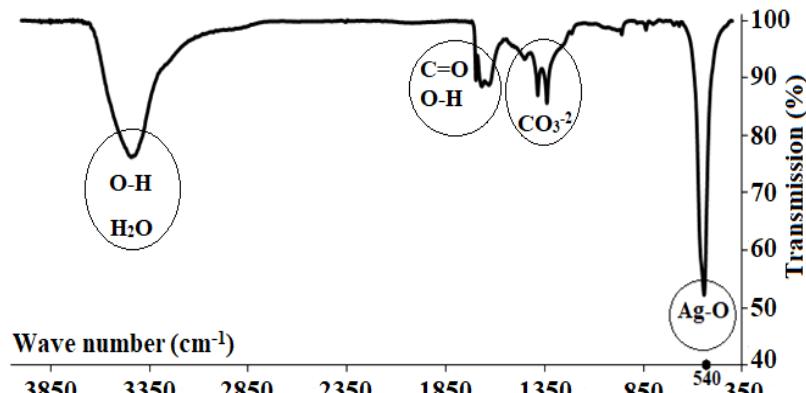
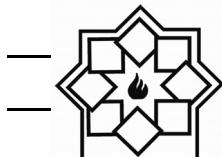
طیف سنجی فروسرخ Ag_2O_2 سنتز شده در شکل ۷ آمده است. از آنجا که این محصول به شکل پودری است پس بهتر است که طیف FTIR آن با استفاده از تکنیک قرص KBr به دست آید. نمک KBr در ناحیه فروسرخ کاملاً شفاف است. در مواردی که نمونه مورد نظر پودری باشد (مثل Ag_2O_2 سنتز شده در این مقاله) بهتر است که مقداری از آن با مقادیر زیادی از برمید پتانسیم مخلوط شده و قرص نازکی از آنها تهیه شود و سپس اقدام به طیف سنجی FTIR گردد.

به کارگیری روش "برازش طیف جذبی" (با نماد اختصاری ASF^۱) می توان به جای ضریب جذب α در رابطه (۱) مستقیماً از طیف جذبی^۲ استفاده کرد و گاف انرژی و نوع گذار را تعیین نمود [۲۲]. بدین منظور، رابطه تاک بر حسب طیف جذبی به شکل زیر در می آید:

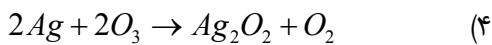
$$(Ahv)^{\frac{1}{m}} = C(hv - E_g) \quad (2)$$

که در آن C یک ثابت عددی است. حال اگر طیف جذبی در این رابطه قرار داده شود و بر حسب انرژی فوتون فرودی، hv ، رسم شود با ترسیم یک خط راست مماسی در صاف ترین قسمت نمودار و تقاطع آن با محور انرژی می توان گاف اپتیکی را به دست آورد. نمودار $(Ahv)^{1/m}$ (بر حسب انرژی فوتون برای گذار غیر مستقیم (با $m=2$) و گذار مستقیم (با $m=0.5$) و نیز ترسیم خط مماس بر آنها، به ترتیب، در شکل های ۶-ب و ۶-ج به وضوح مشخص است که فرض مستقیم بودن گاف (یعنی $m=0.5$) نمودار خطی بسیار بهتر و کامل تری نسبت به فرض غیر مستقیم بودن آن (یعنی $m=2$) دارد. این نمودار دارای دو ناحیه کاملاً خطی است که ترسیم مماس در آنها گاف انرژی $0.94 \text{ eV} - 0.9 \text{ eV}$ را به دست خواهد داد. فرض غیر مستقیم بودن گذار مقداری برابر با 0.88 eV برای گاف انرژی پیشنهاد می کند که همخوانی خوبی با مقادیر تجربی گزارش شده در مراجع ندارد و از این رو با اطمینان خوبی می توان ادعا کرد که فرض غیر مستقیم بودن گاف انرژی Ag_2O_2 منتفی است. با این تفاسیر باید گفت که میکروپودر Ag_2O_2 تولید شده با

¹ Absorption Spectrum Fitting
² Absorbance

شکل ۷- طیف عبوری FTIR از میکروپودر Ag_2O_2 .

ولی به نظر می‌آید وقتی که یک گاز واکنش دهنده (مانند اکسیژن و یا هوا) در کانال پلاسمای حضور داشته باشد این واکنش ساده احیاء انجام نمی‌شود و واکنش در مسیری پیش می‌رود که منجر به تولید Ag_2O_2 گردد. از آنجا که در تخلیه الکتریکی هوا رادیکال‌های زیادی مانند O_3 , H_2O_2 و ... تولید می‌شود انتظار می‌رود که مسیری غیر از واکنش (۳) در این الکتروولیز غالب باشد. برای مثال همانطور که در مرجع [۲۳] نیز اشاره شده است نقره در حضور O_3 طبق واکنش زیر به Ag_2O_2 تبدیل می‌شود:



البته تحقیق صحت این واکنش و واکنش‌های مشابه نیاز به مطالعات بیشتری دارد و در جای دیگری بررسی خواهد شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله از یک دستگاه الکتروولیز پلاسمای ساده با چیدمان پین-به-الکتروولیت کاتدی در هوای معمولی و

جذب قوی در 540 cm^{-1} مربوط به ارتعاش $\text{Ag}-\text{O}$ بوده و تایید دیگری بر این واقعیت است که ماده سنتز شده Ag_2O_2 می‌باشد. جذب در ناحیه $1450-1350 \text{ cm}^{-1}$ نیز به ارتعاشات یون کربنات CO_3^{2-} مربوط است و از وجود ناخالصی Ag_2CO_3 در نمونه خبر می‌دهد. جذب‌های پهن در 3500 cm^{-1} و 1700 cm^{-1} هم از پیوندهای $\text{O}-\text{H}$ نشأت می‌گیرند که حاکی از وجود قدری رطوبت در پودر می‌باشد. قله باریک و تیزی هم در 1700 cm^{-1} دیده می‌شود که از پیوندهای دوگانه $\text{C}=\text{O}$ نشأت می‌گیرد و دلیل دیگری بر وجود کربنات نقره در محصول می‌باشد [۲۰-۲۱].

حال که محصول آزمایش به درستی شناسایی شد به تشخیص واکنش‌های پلاسمما-الکتروشیمیایی رخداده در الکتروولیز پرداخته می‌شود. همانطور که در مراجع [۱۲-۹] ذکر شده است استفاده از چیدمان مشابه با شکل ۱ ولی در گازهای بی اثری مانند آرگون و هلیوم، محصول آزمایش خالص خواهد بود و نه Ag_2O_2 . در این گزارش‌ها ادعا شده است که الکترون‌های وارد شده به محلول از کانال پلاسمما از طریق واکنش احیای زیر باعث آزاد سازی نقره می‌شوند:



- [4] P. Rumbach, D. M. Bartels, R. M. Sankaran, D. B. Go, "The solvation of electrons by an atmospheric-pressure plasma", *Nature Communication*, Vol. 6, pp. 1–6, 2015.
- [5] P. J. Bruggeman, M. J. Kushner, B. R. Locke, J. G. E. Gardeniers, W. G. Graham, D. B. Graves and et al, "Plasma–liquid interactions: a review and roadmap", *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 25, pp. 1-59, 2016.
- [6] C. Richmonds, R. M. Sankaran, "Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations", *Applied Physics Letters*, Vol. 93, pp. 1-3, 2008.
- [7] Fang-Chia Chang, C. Richmonds, R. M. Sankaran, "Microplasma-assisted growth of colloidal Ag nanoparticles for point-of-use surface-enhanced Raman scattering application", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, Vol. 28, pp. 5-8, 2010.
- [8] C. Ming Du, M. Dan Xiao, "Cu₂O nanoparticles synthesis by microplasma", *Scientific Reports*, Vol. 4, pp. 1-5, 2014.
- [9] R. Wang, S. Zuo, W. Zhu, S. Wu, W. Nian, J. Zhang, J. Fang, "Microplasma-assisted growth of colloidal silver nanoparticles for enhanced antibacterial activity", *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 11, pp. 44–51, 2014.
- [10] R. Wang, S. Zuo, D. Wu, J. Zhang, W. Zhu, K. H. Becker, J. Fang, "Microplasma-assisted synthesis of colloidal gold nanoparticles and their use in the detection of cardiac troponin I (cTn-I)", *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 12, pp. 380–391, 2015.
- [11] R. Wang, S. Zuo, W. Zhu, J. Zhang, J. Fang, "Rapid synthesis of aqueous-phase magnetite nanoparticles by atmospheric pressure non-thermal microplasma and their application in magnetic resonance imaging", *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 11, pp. 448–454, 2014.

محلول آبی نیترات نقره استفاده شد. مشاهده شد که به محض شروع الکتروولیز، پودر سیاه رنگی در محل برهمنکش پلاسمای محلول تولید می‌شود. آنالیزهای XRD، FTIR و UV-Vis-NIR، EDS، FESEM این ماده Ag_2O_2 می‌باشد. طیف‌سنجی مرئی-فروسرخ نزدیک میکروپودر Ag_2O_2 نشان داد که یک نیمه هادی با گاف انرژی مستقیم به مقدار ۰,۹۴ eV است. این گاف در مقایسه با مقادیر گزارش شده در مراجع برای لایه‌های نازک Ag_2O_2 (با مقدار ۰,۹۳–۱,۱ eV) اندکی کمتر است. شاید بتوان اندازه نانومتری دانه‌های این لایه‌های نازک و بروز اثرات کوانتمومی را دلیل بیشتر بودن گاف انرژی در آنها و یا وجود ناخالصی Ag_2CO_3 را دلیل باریک تر بودن گاف به دست آمده در این مقاله دانست. از آنجا که گاف Ag_2O_2 کوچک است (در مقایسه با گاف انرژی سیلیکون به مقدار ۱,۱1 eV) پس جزء نیمه هادی های گاف-باریک قلمداد می‌شود و می‌تواند نامزد خوبی برای آشکارسازهای فروسرخ و حوزه ترمومالتريک باشد.

مراجع

- [1] G. Saito, T. Akiyam, "Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2015, pp. 1-21, 2015.
- [2] P. Bruggeman, C. Leys, "Non-thermal plasmas in and in contact with liquids", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 42, pp. 1-28, 2009.
- [3] P. Rumbach, M. Witzke, R. M. Sankaran, D. B. Go, "Decoupling interfacial reactions between plasmas and liquids: Charge transfer vs plasma neutral reactions", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, pp. 6264–16267, 2013.



- [20] A. Sobhani-Nasab, M. Behpour, "Synthesis and characterization of AgO nanostructures by precipitation method and its photocatalyst application", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 27, pp. 1191-1196, 2016.
- [21] J. Tauc, A. Menth, "States in the gap", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 569, pp. 8-10, 1972.
- [22] N. Ghobadi, "Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure", International Nano Letters, Vol. 3, pp. 1-4, 2013.
- [23] F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini, "A green synthesis of colloidal silver nanoparticles and their reaction with ozone", European Chemical Bulletin, Vol. 2, pp. 700-705, 2013.
- [12] N. Shirai, S. Uchida, F. Tochikubo, "Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 53, pp. 1-5, 2014.
- [13] N. Shirai, T. Yoshida, S. Uchida, F. Tochikubo, "Synthesis of magnetic nanoparticles by atmospheric-pressure glow discharge plasma-assisted electrolysis", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, pp. 1-7, 2017.
- [14] Z. Dehghani Mahmoudabadi, E. Eslami, "Synthesis of TiO₂ nanotubes by atmospheric microplasma electrochemistry: Fabrication, characterization and TiO₂ oxide film properties", Electrochimica Acta, Vol. 245, pp. 715-723, 2017.
- [15] M. Rezvani Jalal, H. Hojjati, J. Rezvani Jalal, S. Ebrahimi, "Synthesis of Ag₂O₂ microparticles combined with Ag₂CO₃ nanoparticles by a pin-to-solution electrical discharge in atmospheric air", Materials Letters, Vol. 251, pp. 218-221, 2019.
- [16] B. E. Breyfogle, C. Jen Hung, M. G. Shumsky, J. A. Switzer, "Electrodeposition of Silver (II) Oxide Films", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 143, pp. 2741-2746, 1996.
- [17] N. Ravi Chandra Raju, K. Jagadeesh Kumar, A. Subrahmanyam, "Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: Effect of oxygen pressure during growth", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 42, pp. 1-6, 2009.
- [18] J. P. Allen, D. O. Scanlon, G. W. Watson, "Electronic structure of mixed-valence silver oxide AgO from hybrid density-functional theory", Physical Review B, Vol. 81, pp. 1-4, 2010.
- [19] J. P. Allen, D. O. Scanlon, G. W. Watson, "Electronic structures of silver oxides", Physical Review B, Vol. 84, pp. 1-14, 2011.

سنتر نانو ذرات کاربید زیرکنیم به روش سل-ژل و تعیین مشخصه‌های پودر تولیدی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ابوالحسن نجفی^{*}، غلامرضا خاج، سید حسین موسوی‌زاده

گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه، ساوه، ایران

^{*} najaifi@iau-saveh.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، نانو ذرات کاربید زیرکونیوم به روش سل-ژل در سیستم الکلی سنتر شد. سل در سیستم سه جزئی آلكوکسید - آب- الکل بر پایه‌ی فراپایند شیمیایی سل - ژل تحت شرطی اسیدی و در محدوده $pH=5$ تهیه گردید. زیرکنیم پروپوکساید، فورفوریل الکل به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. پس از فرایند هیدرولیز و تشکیل ژل، پودر اولیه تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و ذرات نانومتری ZrC تشکیل شد. اثر پارامترهای pH و دما در فرایند سنتر این نانو پودرها مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی خواص محصول از آنالیزهای DLS - XRD- FTIR DLS, DTA/TG -

استفاده گردید. تنایح در مورد سل نشان داد که با کنترل pH در محدوده ۵، ذرات پیش سازنده حاوی Zr را در اندازه‌های زیر ۱۰ نانومتر می‌توان سنتر کرد. در داده‌های FTIR پیوندهای Zr-C و Zr-O به ترتیب در محدوده ۵۰ و ۵۰-۵۵ cm^{-1} شناسایی شدند. آنالیز DTA/TG نشان داد که جوانه‌های اولیه ذرات ZrC در محدوده دمایی ۱۳۰ °C تشکیل شده است که الگوی پراش اشعه ایکس این موضوع را تایید می‌کند. تصاویر ریزساختاری SEM نشان داد که ذرات کاربید زیرکنیم در محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است و توزیع اندازه ذرات در محدوده باریک و یکنواخت صورت گرفته است.

اطلاعات مقاله:

دربافت: ۹ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

کلید واژه:

سنتر، کاربید زیرکونیم، سل-ژل، نانو ذرات

می‌باشند. کاربیدها همچنین استحکام دما بالای بسیار مناسبی دارند. کاربیدها خصوصاً کاربیدهای دیرگداز هر روز اهمیت بیشتری در صنعت پیدا می‌کنند و علت این امر خواص مطلوب آن‌ها از قبیل استحکام بالا، سختی زیاد، مقاومت به خوردگی خوب و دیرگدازی است که می‌توان از آن‌ها در کاربردهای متفاوتی استفاده نمود[۲]. کاربید

کاربیدهای سرامیکی به دلیل خواص بسی نظیری مانند مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا و خواص مکانیکی خوب، در دهه‌های اخیر، کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند[۱]. این مواد به علت نقطه ذوب بالا، پایداری فازی و مقاومت به شوک حرارتی همواره مورد توجه

۱- مقدمه



زیرکنیم پروپوکساید، استیک اسید و ساکاروز به عنوان منبع کربن ستنتر شد [۱۶]. شیخ و همکارانش، کامپوزیت کاربید زیرکنیا / کاربید سیلیس را از طریق استفاده از مواد اولیه زیرکنیم پروپوکساید و محلول TEOS در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد از طریق واکنش کربوترمیک ستنتر کردند [۱۷].

هایتنگ و همکاران، کامپوزیت ZrC/C را توسط روش سل-ژل تهیه نمودند. این محصول از طریق واکنش مواد اولیه ZrO₂ و کربن در دمای بالا تشکیل شد [۱۸]. لیانگ و همکارانش نانوکامپوزیت SiC-ZrC را از طریق فرآیند سل-ژل ستنتر کردند. سل‌های اولیه به ترتیب برای تهیه زیرکونیا و zirconium oxychloride tetraethoxysilane شده و ساکارز به عنوان منبع کربن اضافه شد. سپس در دمای ۱۵۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت تحت خلاء حرارت داده شدند.

قطر متوسط ذرات ۱۸۰ نانومتر به دست آمد [۱۹].

با بررسی منابع مشخص گردید که ستنتر نانوذرات کاربید زیرکنیم به روش سل-ژل با استفاده از پارامترهای pH و دما و کنترل آن درجین فرایند صورت نگرفته است بنابراین در این پژوهش برای اولین بار در حوزه ستنتر نانو مواد به روش سل-ژل با شرایط فوق، نانوذرات کاربید زیرکنیم ستنتر گردید. این فرایند با استفاده از مواد اولیه آلوکوکسیدی و افروندنی‌های مناسب جهت کنترل pH صورت پذیرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- مواد اولیه

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل زیرکنیم پروپوکساید (Sigma-Aldrich Ag Germany) به عنوان منبع

زیرکونیم به دلیل نقطه ذوب بالا، پایداری فاز جامد و مقاومت خوب در برابر شوک‌های حرارتی از پتانسیل زیادی برای کار در شرایط دما بالا برخوردار می‌باشد. از طرف دیگر به دلیل سختی زیاد و مقاومت به سایش بالایی که دارد قابلیت کاربرد در ابزارهای برشی و مقاوم به سایش را نیز دارد [۳]. اخیراً تکنیک‌های مختلفی نظیر احیاء کربوترمال، ستنتر خوداحراقی دما بالا و رسوب شیمیایی فاز بخار برای تولید این مواد توسعه یافته‌اند [۴ و ۵]. امروزه تلاش‌های زیادی برای گسترش مواد جدید به ویژه مواد نانوساختار انجام شده است. این مواد، خواص نوری، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. ذرات نانومتری، می‌توانند در محدوده وسیعی از کاربردها از فتونیک و الکترونیک گرفته تا حسگرهای بیولوژیکی و پژوهشی به کار گرفته شوند [۶-۸]. روش‌های زیادی، از جمله فرآیند سل-ژل، رسوب شیمیایی از فاز بخار، آلیاژسازی مکانیکی، روش پلاسمما و روش‌های الکتروشیمیایی از روش‌های معمول برای تولید نانو ذرات هستند [۹-۱۰]. در بین روش‌های شیمیایی، روش سل-ژل به دلیل سهولت روش، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تنوع محصولات تولیدی؛ متداول‌ترین روش تولید نانوذرات است [۱۱-۱۳]. پارامترهای مختلفی جهت ستنتر نانو ذرات مواد به روش سل-ژل مطرح گردیده است، که از مهمترین آنها می‌توان به پارامتر pH اشاره نمود. به عنوان مثال در ستنتر ذرات کاربیدی SiC و B₄C جهت کنترل اندازه ذرات در داخل سل از پارامتر pH استفاده گردیده است [۱۵ و ۱۶].

در پژوهشی که مایکل و همکارانش انجام دادند نانوذرات ZrC را با روش سل-ژل از طریق استفاده از مواد اولیه



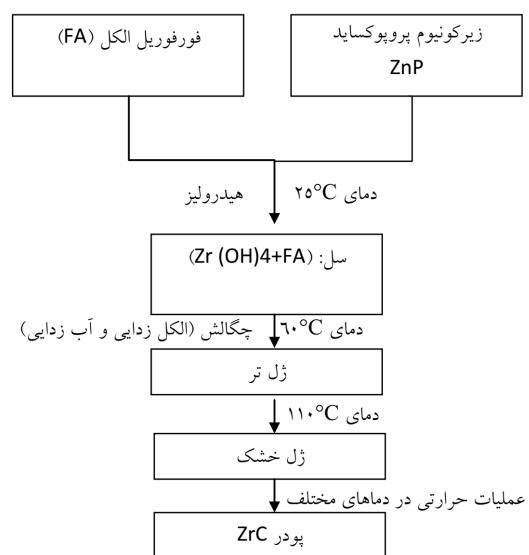
اینکه ژل تهیه شد به مدت ۲۴ ساعت ژل در دمای 110°C خشک شد و در آخر ژل خشک شده تحت جریان گاز آرگون با فلوئی 100 میلی لیتر بر دقیقه در کوره تحت عملیات حرارتی در دماهای 1200 ، 1320 و 1380°C و زمان نگهداری 1 ساعت قرار گرفت.

۲-۲- روش‌های شناسایی و آنالیز مواد

برای شناسایی فازهای موجود در ذرات پودری سنتز شده تحت شرایط مختلف، از دستگاه XRD شرکت PHILIPS مدل PW1800 استفاده شد. به منظور بررسی مورفولوژی تعیین شکل ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی WEGA/TESCAN مدل XMU استفاده شد. برای شناسایی پیوندۀای موجود بر روی سطح ذرات سنتز شده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) دستگاه مدل VECTOR 33 استفاده شد. جهت بررسی استحاله‌های فازی و تغییرات وزنی پودر سنتز شده از آنالیز هم‌زمان گرما سنجی روبشی افتراقی (STA)، دستگاه 409 PCSTA ساخت شرکت NETSCH مورد استفاده قرار گرفت. سرعت گرمایش نمونه در این آزمایش $10^{\circ}/\text{min}$ است. برای بررسی اندازه ذرات و یا آگلومره‌های احتمالی در محلول از پراش نوری دینامیک (DLS) استفاده شد. این روش توزیع اندازه و میانگین اندازه ذرات را براساس شاعر هیدرو‌دینامیک مشخص می‌کند. برای این کار از دستگاه Malvern DTS، ver4.20) استفاده گردید. به منظور اندازه گیری بار سطحی و در نهایت پایداری ذرات و منومرهای تشکیل شده داخل محلول از آزمایش اندازه گیری پتانسیل سطحی (شارژ سطحی) استفاده شد. بدین منظور از دستگاه (Malvern DTS) استفاده گردید.

زیرکنیم، فورفوریل الکل (Merck Ag Germany) به عنوان منبع اصلی کربن، پروپانول (Merck Ag Germany) به عنوان حلال زیرکنیم پروپوکساید و آب مقطّر به عنوان عامل هیدرولیز کننده می‌باشد.

شکل ۱ مراحل انجام کار را نشان می‌دهد.



شکل ۱- روندnamای مراحل انجام کار

همان طور که ملاحظه می‌شود ابتدا 60 ml زیرکنیم پروپوکساید همراه با 60 ml آب مقطّر و 30 ml پروپانول تهییه گردید. سپس فورفوریل الکل به نسبت 1 به 1 به محلول فوق اضافه شد. محلول تحت سیستم برگشت پذیر^۱ برروی یک همزن مغناطیسی کاملاً هموژن و یکنواخت گردید. در این مدت pH محلول در حین یکنواخت سازی سل با اضافه کردن مقادیر لازم کاتالیزور کاملاً کنترل شد. در ادامه با افزایش دما (60°C) ذرات به هم پیوسته و تشکیل ذرات ژل با پیوند (=Zr-O-Zr=) می‌دهند. بعد از

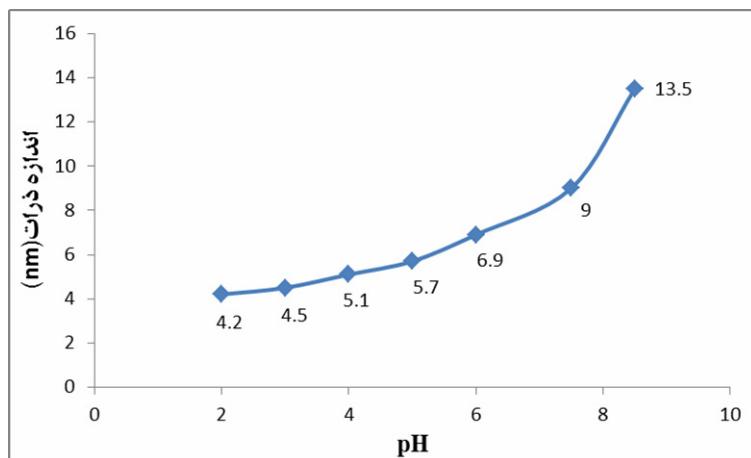
^۱ reflux



۳- نتایج و بحث

۱-۳- مشخصه‌یابی سل

شکل ۲ اثر تغییرات pH بر اندازه ذرات پیش سازنده داخل سل را نشان می‌دهد.

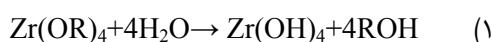


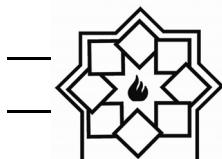
شکل ۲- اثر تغییرات pH بر اندازه ذرات پیش سازنده داخل سل

همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌گردد اولاً ذرات پیش سازنده در داخل سل به صورت کاملاً یکنواخت و هموزن پراکنده شده‌اند و همچنین این نمودار گزارش می‌کند که اندازه ذرات موجود در داخل سل زیر ۱۰ نانومتر می‌باشد. جهت بررسی پایداری ذرات پیش سازنده در داخل سل از روش تعیین بالالکتریکی سطح ذرات داخل سل استفاده گردید. شکل (۴) اثر pH بر پایداری ذرات داخل سل را نشان می‌دهد.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود پتانسیل زتا با تغییر میزان pH تغییر می‌کند و مشاهده می‌شود که در محیط اسیدی با افزایش pH میزان بال الکتریکی در اطراف ذرات کمتر شده و پایداری آنها کمتر می‌شود (به دلیل کاهش ضخامت لایه مضاعف و عدم فعال‌سازی مکانیزم دفع الکترواستاتیک) در نتیجه پدیده آگلومراسیون در بین ذرات اتفاق می‌افتد و

همان طور که ملاحظه می‌شود در محدوده pH اسیدی اندازه ذرات تشکیل شده کمتر از محدوده pH های بازی می‌باشد به طوری که در pH های کمتر از ۵ اندازه ذرات بسیار ریز بوده و تغییرات آن از شروع فرایند سترن تا قبل از نقطه تشکیل ژل ناچیز می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان به غلظت پایین OH^- در این محدوده از pH نسبت داد که در نهایت منجر به توقف رشد ذرات در اندازه زیر ۱۰ نانومتر می‌شود. با افزایش pH اندازه ذرات پیش سازنده افزایش می‌یابد زیرا در pH های بازی غلظت یون‌های OH^- افزایش می‌یابد و سرعت هیدرولیز مطابق واکنش (۱) افزایش می‌یابد و غلظت ذرات هیدروکسید Zr(OH)_4 افزایش می‌یابد.



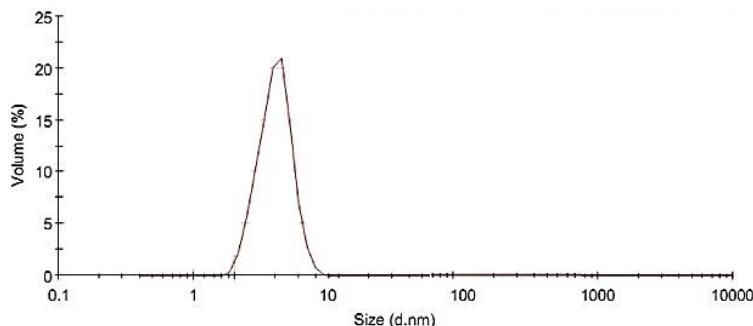


پیک‌هایی در عده‌های موج 50.5 و 56.0 cm^{-1} دیده می‌شوند که این پیوندها را می‌توان به اتصال عنصر زیرکنیم به عناصر کربن و اکسیژن نسبت داد و در عدد موج‌های بیشتر از 60.0 cm^{-1} پیوندهای حامل کربن که در پیش سازنده کربنی این فرایند وجود دارد گزارش گردیده است [۲۱]. شکل ۶ منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی (A) و تغییرات وزنی (B) را برای پودر تهیه شده در دماهای مختلف، نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌گردد، در محدوده دمایی 100°C یک پیک گرمگیر در منحنی آنالیز حرارتی افتراقی (A) مشاهده می‌شود. که این امر را می‌توان به خروج آب‌های آزاد و ساختاری موجود در پودر نسبت داد.

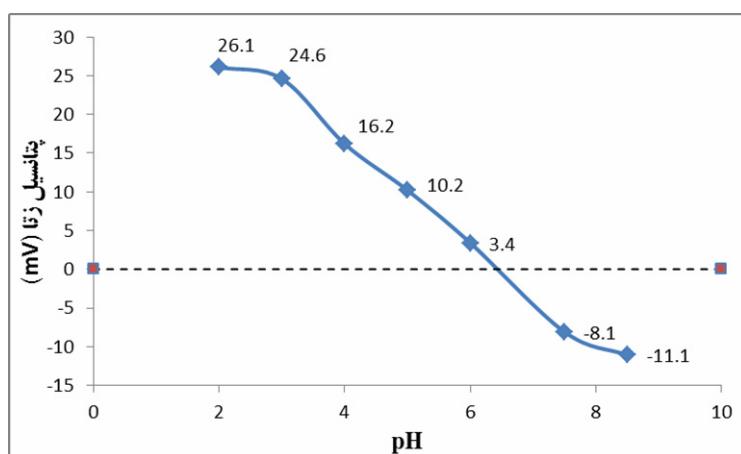
ذرات درشت می‌شوند و احتمال رسوب آنها بیشتر می‌شود [۲۰]؛ در شرایط بازی پتانسیل زتا از نظر قدر مطلق مقدارش بالا بوده و یک سیستم کلئیدی پایدار تشکیل می‌دهد با این تفاوت مطابق به شکل ۲ اندازه ذرات افزایش چشمگیری داشته و برای سنتر نانو ذرات ZrC مناسب نیست، بنابراین جهت ادامه فرایند سنتر محدوده pH اسیدی را انتخاب شد.

۲-۳- مشخصه‌یابی پودر

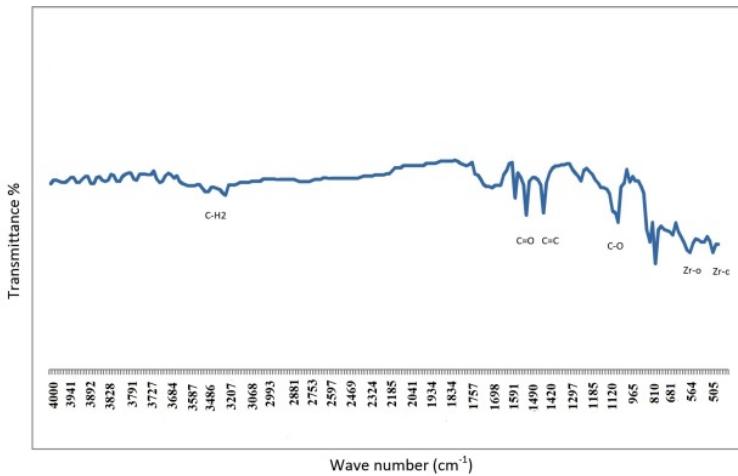
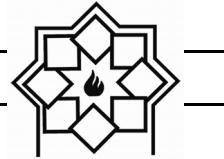
جهت بررسی و شناسایی پیوندهای موجود در سطح پودر سنتز شده، از طیف FTIR استفاده گردید. شکل ۵ طیف FTIR از نمونه سنتز شده در شرایط $\text{pH}=5$ در دمای 200°C را نشان می‌دهد همانگونه که مشاهده می‌شود



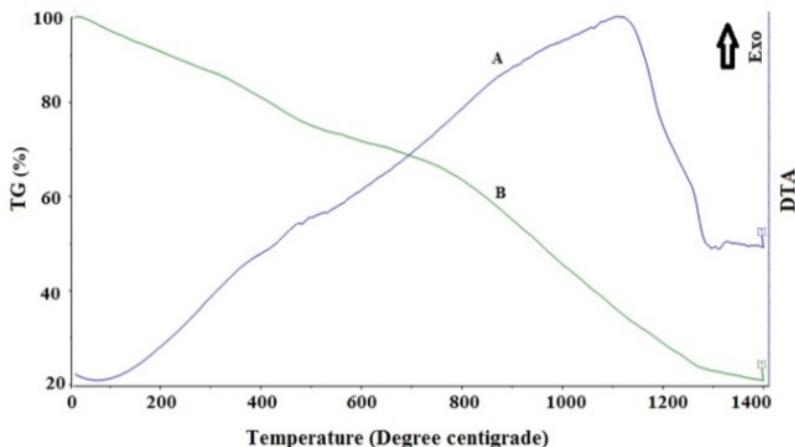
شکل ۳- منحنی توزیع اندازه ذرات پیش سازنده در داخل سل در $\text{pH}=5$



شکل ۴- اثر pH بر پایداری ذرات داخل سل



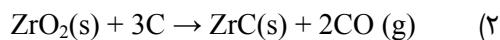
شکل ۵- طیف FTIR از نمونه پودری حاصل از فرایند عملیات حرارتی در دمای 200°C و $\text{pH}=5$



شکل ۶- منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی و تغییرات وزنی نمونه در دماهای مختلف مربوط به ژل نهایی در شرایط $\text{pH}=5$

در تمامی محدوده‌ی دمایی از دمای محیط تا 1400°C کاهش وزن تقریباً یکسانی وجود دارد. شکل ۷ الگوی XRD پودر عملیات حرارتی شده را در دماهای 1200°C ، 1320°C و 1380°C و زمان نگهداری ۱ ساعت نشان می‌دهد. شکل ۷(الف) نشان می‌دهد که در دمای 1200°C ذرات کاربید زیرکنیم تشکیل نگردیده است و هنوز ترکیبات اولیه حاوی کربن و زیرکونیا هیچ واکنش شیمیایی انجام نداده‌اند. اما با افزایش دما تا 1320°C در شکل ۷(ب) جوانه‌های اولیه کاربید زیرکنیم شروع به تشکیل کرده‌اند که

در ادامه تا دمای 1100°C مواد فرار موجود در پودر حاصل که شامل آب‌های پیوندی و مواد آلی هستند زدوده و تجزیه می‌شوند. در محدوده دمایی 1131°C یک استحاله‌ی گرمائیر مشاهده می‌شود که بیانگر واکنش احیای کربوتermal بین زیرکنیا و کربن موجود در پودر مزبور می‌باشد و نشان می‌دهد فاز کاربید زیرکونیم ایجاد گردیده است [۲۲] (واکنش ۲).



چنانچه از روی منحنی تغییرات وزنی (B) مشاهده می‌شود،



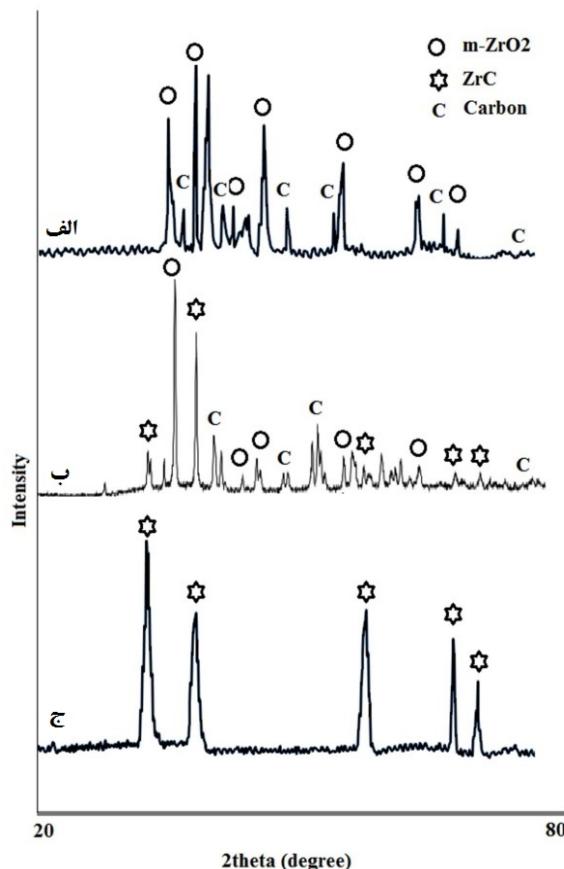
با استفاده از معادله شر (Scherer) و نرمافزار اکسپرت (Expert)، اندازه‌ی بلورک‌های پودر محاسبه گردید. از رابطه شر برای محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌ها استفاده گردید (معادله‌ی (۳))

$$t=0.9\lambda/B\cos\theta_B \quad (3)$$

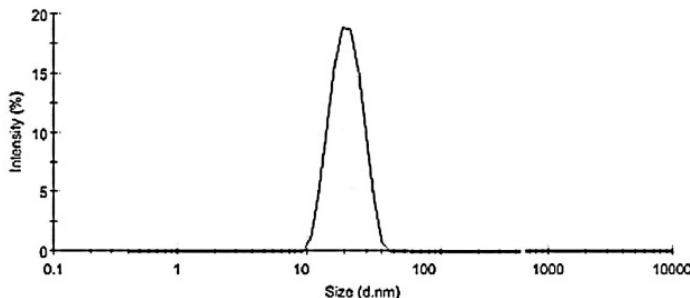
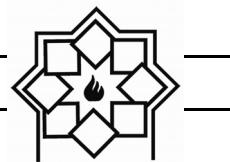
که t اندازه بلورک، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان، λ طول موج پرتو X تابشی که برابر است با $1/54$ آنگستروم (\AA) و θ_B زاویه‌ی برآگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. ملاحظه می‌شود که در دمای 1320°C اندازه کریستالیت‌های به دست آمده در حدود 12 nm گزارش شده است.

اندازه‌ی ذرات پودر با استفاده از روش پراکنش دینامیک نور (DLS) محاسبه گردید (شکل ۸). چنانچه مشخص است، میانگین اندازه ذرات پودر زیر 50 nm می‌باشد و توزیع ذرات در محدوده باریک و کاملاً یکنواخت می‌باشد. شکل‌های (۹) الف و ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه حرارت داده شده در دمای 1380°C و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود؛ اولاً ذرات سنتز شده دارای مورفولوژی یکنواخت با توزیع اندازه ذرات باریک می‌باشد، ثانیاً محدوده اندازه ذرات کاربید زیرکنیم سنتز شده زیر 50 نانومتر می‌باشد.

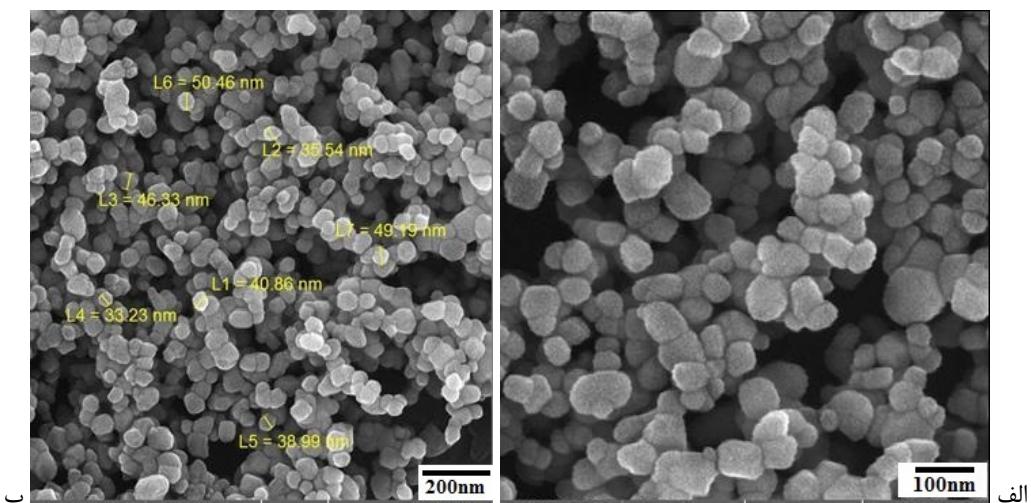
به طور هم زمان مواد اولیه هم در ترکیب پودر وجود دارند؛ در ادامه با افزایش دما تا 1380°C ، مواد اولیه باقی مانده از طریق واکنش‌های کربوترمال به کاربید زیرکنیم تبدیل می‌شود که این موضوع در الگوی XRD (شکل ۷(ج)) مشاهده می‌گردد (براساس کد مرجع: JCPDS-27-0997).



شکل ۷- الگوی XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای‌های (الف) 1200°C ، (ب) 1320°C و (ج) 1380°C



شکل ۸- توزیع اندازه پودر به روش پراکنش دینامیک نور را برای پودر سنتز شده در دمای 1380°C



شکل ۹- (الف و ب)- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات نانومتری کاربید زیرکنیم سنتز شده در دمای 1380°C و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت

را در ابعاد مولکولی اثبات می‌کند به طوری که در طیف FTIR پودر سنتز شده، پیوندهای Zr-C و Zr-O به ترتیب در عده‌های موج 560 cm^{-1} و 505 cm^{-1} تشکیل می‌شوند.

- نتایج XRD نشان داد که جوانه‌های ذرات پودر ZrC در محدوده‌ی دمایی 1320°C تشكیل و در دمای 1380°C رشد و تکمیل می‌گردند.

- نتایج پراش اشعه X، موید تشکیل فاز کاربیدزیرکنیم در دمای 1380°C و زمان نگهداری ۱ ساعت می‌باشد؛ و بلورک‌های به دست آمده در عدد 12 nm حاصل شد.

۴- نتیجه‌گیری

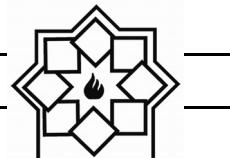
- پارامتر pH مهمترین فاکتور در تعیین اندازه ذرات Zr(OH)₄ در داخل سل می‌باشد؛ به طوریکه در محدوده pH های کمتر از ۵ اندازه ذرات بسیار ریز بوده و تغییرات آن از شروع فرایند سنتز تا قبل از نقطه تشکیل ژل ناچیز می‌باشد و در pH های بالاتر از ۵، اندازه ذرات پیش سازنده رشد چشمگیری داشته و کنترل اندازه ذرات دشوار است. بنابراین pH برابر ۵ به عنوان مقدار بهینه جهت سنتز ذرات کاربیدزیرکنیم انتخاب شد.
- بررسی‌های پیوندی از پودر خام وجود اختلاط مواد اولیه



- [9] K. J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 2001.
- [10] K. D. Kim, T. J. Lee, H. T. Kim, "Optimal Conditions For Synthesis of TiO₂ Nanoparticles in Semi-batch Reactor", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* Vol. 224, pp 1-9, 2003.
- [11] C. Brinker, G. Scherer, "Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press, ISBN 0121349705, 1990.
- [12] J. D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications", CRC press, 2000.
- [13] Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, "Sol-gel synthesis and characterization of B4C nanopowder", *Ceramics International*, Vol. 44, pp.21386- 21394, 2018.
- [14] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, N. Ehsani, "Effect of APC addition on stability of nanosize precursors in sol-gel processing of SiC nanopowder", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, pp. 692- 697, 2010.
- [15] Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, N. Ehsani., "Effect of APC addition on precursors properties during synthesis of B4C nano powder by a sol-gel process", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 9164- 9170, 2011.,
- [16] M. Doll'e, D. Gosset, "Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 2061–2067, 2007.
- [17] S. M. El-Sheikh, Z. I. Zaki, Y. M. Z. Ahmed, "In situ synthesis of ZrC/SiC nanocomposite via carbothermic reduction of binary xerogel", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 613, pp. 379-386, 2014.
- [18] H. Wu, T. Zhang, Y. Li," Fabrication of biomorphic ZrC/C ceramics by sol-gel and carbothermal reduction processing", *Journal of Ceramics International*, Vol. 41, pp.13034–13041, 2015.
- تصویر ریز ساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که اولاً مورفولوژی پودرهای کاربیدزیرکنیم سنتز شده در دمای ۱۳۸۰°C یکنواخت می باشد و ثانیا میانگین اندازه پودرهای سنتز شده بسیار ریز دانه و در ابعاد نانومتری (زیر ۵۰ نانومتر) می باشند.

مراجع

- [1] A. W. Weimer, "Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing", Chapman & Hall, 1997.
- [2] R. Freer, "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", Kluwer Academic Publisher, 1990.
- [3] R. Taylor, S. Coulombe, T. Otanicar, P. Phelan, A. Gunawan, W. Lv, G. Rosengarten, R. Prasher, and H. Tyagi , "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids", *Journal of Applied Physics* Vol. 113, pp. 011301, 2013.
- [4] H. Cui, Y. Feng, W. Ren, T. Zeng, H. Lv, Y. Pan, "Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles", *Recent Patents on Nanotechnology*, Vol. 3, pp. 32-41, 2009.
- [5] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", *Chemical Reviews*, Vol. 104, pp. 3893-3946, 2004.
- [6] L. Qi, "Synthesis of Inorganic Nanostructures in Reverse Micelles", *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Taylor & Francis, pp. 6183-6207, 2006.
- [7] J.H. Bang, K.S. Suslick, "Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials", *Advanced Materials*, Vol. 22, pp. 1039-1059, 2010.
- [8] K. E. Drexler, "Engines of Creation: The Coming era of Nanotechnology", Doubleday/Anchor Press, New York, NY, USA, 1986.



- [19] M. Liang, F. Li, X. Ma, "Syntheses of ZrC-SiC nanopowder via sol-gel method", Ceramics International, Vol. 42, pp 1345–1351, 2016.
- [20] S. Seog, C. H. Kim, "Preparation of monodispersed spherical silicon carbide by the sol-gel method", Journal of Materials Science, 28, pp 3277–3282, 1993.
- [21] J-X Wang, D-W Ni, S-M Dong, G Yang, Y-F Gao, Y-M Kan, X-W Chen, Yan-Peng Cao and X-Y Zhang, "Synthesis of nanocrystallized zirconium carbide based on an aqueous solution-derived precursor", Royal Society of Chemistry, Vol. 7, pp 22722-22727, 2017.
- [22] Da, F. Long, J. Wang, W Xing, Y Wang, F. Zhang, W. Wang, Z. Fu, "Preparation of nano-sized zirconium carbide powders through a novel active dilution self-propagating high temperature synthesis method", Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., Vol. 30, pp 729–734, 2015.

ارزیابی سمیت سلولی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت فلوئور آپاتیت-شیشه زیست فعال 45S5

نوع مقاله: علمی پژوهشی

فاطمه میرجلیلی^۱، صاحبعلی منافی^{۲*}، ریحانه رشادی^۳

^۱ گروه مهندسی مواد سرامیک، واحد میبد، دانشگاه آزاد اسلامی، میبد، ایران
^۲ گروه مهندسی مواد سرامیک، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران
^۳ گروه مهندسی بیومتریال، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران

* ali_manafi2005@yahoo.com

چکیده:

هدف از این پژوهش، ساخت و مشخصه‌یابی پودر نانوکامپوزیتی از شیشه زیست فعال 45S5/فلوئور آپاتیت (FA) می‌باشد. نانوکامپوزیت‌ها حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی فلوئور آپاتیت با روش سل-زل سنتر شدن. از آنالیزهای XRD و FTIR جهت مشخصه‌یابی و ارزیابی نانوکامپوزیت‌های تولید شده، استفاده شدند. نتایج بدست‌آمده از آنالیزهای XRD و FTIR نشان‌دهنده ستبر موققیت‌آمیز نانوکامپوزیت‌های 45S5/FA با خلوص فازی بالا است. نتایج استحکام فشاری افزایش استحکام تا نمونه حاوی ۱۵٪ FA را نشان داد. چهت بررسی سمیت سلولی از آزمون MTT-2,5-(4,5-Dimethylthiazol-2-Yl)-Bromide (Diphenyltetrazolium Bromide) بهره گرفته شد نتایج این بخش نشان‌دهنده عدم سمیت سلولی نمونه‌ها، کاهش میزان زندگانی پس از هفت روز بود. کمترین میزان زندگانی مربوط به نمونه فلوئور آپاتیت خالص بود.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ آبان ۱۳۹۸
 پذیرش: ۱۷ دی ۱۳۹۸

کلید واژه:

نانوکامپوزیت، شیشه زیست فعال 45S5 سل-زل، استحکام فشاری.

۱- مقدمه

نقشه نظر جامعه بیماری‌های استخوانی بار اقتصادی مستقیمی بر خانواده و جامعه می‌گذارد. به علاوه به دلیل کاهش مشارکت نیروی کار تاثیر غیرمستقیمی بر اقتصاد جامعه خواهد گذاشت [۱]. با توجه به بار قابل توجهی که از بیماری‌های استخوانی منتج می‌شود و همچنین شیوع بالای این مشکلات توجه بیشتری نسبت به پیشگیری و توسعه

اثرات بیماری‌های استخوان، نه تنها خود افراد آسیب‌دیده و خانواده‌ها را تحت تاثیر قرار میدهد بلکه جامعه را بطور وسیعی تحت تاثیر قرار می‌دهد. از یک چشم انداز اختلالات استخوانی می‌تواند منتج به محدودیت در فعالیت‌های روزانه و همچنین تحرک شود و کیفیت زندگی را کاهش دهد. از



سال ۱۹۵۰ جهت تهیه شیشه‌های چند جزئی به کار رفت. این روش، یک روش سنتز شیمیایی است که شامل آلکوکسیدهای قابل هیدرولیز می‌باشد. این روش در تهیه کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی بسیار مؤثر شناخته شده است. سرامیک‌های کلسیم فسفاتی بدون تشکیل لایه فیبروز با بافت میزبان ادغام می‌شوند. مطالعات نشان می‌دهد که این سرامیک‌ها، زیست فعال، زیست‌سازگار بوده و خاصیت هدایت استخوانی دارند. هیدروکسی آپاتیت فاز اصلی غیرمعدنی بدن انسان است و بطور گستردگی برای جایگزینی استخوان و یا به عنوان ماده ترمیمی استخوان و یا دندان استفاده شده است [۱۶-۱۳]. با توجه به طبیعت شیمیایی، هیدروکسی آپاتیت ماده‌ای است که عناصر دیگر می‌توانند بجای گروه‌های مختلف آن جایگزین شوند و بیشتر این جانشین‌ها عبارت از کربنات، فلوراید و کلراید برای گروه‌های هیدروکسیل در HA، هیدروکسی آپاتیت شامل فلورین یا فلور هیدروکسی آپاتیت (Ca₅(PO₄)₃(OH) I-XFX FHA) به گونه‌ای F بطور جزئی جانشین OH در HA شده است و به عنوان یک بیومواد برای ایمپلنت‌های استخوان و دندان معرفی می‌شود. استخوان انسان شامل حدود ۱٪ وزنی فلور است که به عنوان عاملی مؤثر برای مهار پوسیدگی شناخته شده است. تحقیقات نشان داده است که مقدار کمی از فلور می‌تواند روند تشکیل استخوان را افزایش دهد [۱۹-۱۷]. تحقیقات نشان داد فلورئور آپاتیت (FA) در مقایسه با هیدروکسی آپاتیت خواص بیولوژیکی مشابه یا بهتری از خود نشان می‌دهد. جانشینی یون فلوراید در هیدروکسی آپاتیت منجر به افزایش کریستالیته و کاهش انجلاحل پذیری، رسوب بهتر

روش‌های درمانی موثرتر در این جهت مورد نیاز است. بر طبق تعریف موسسه ملی سلامت آمریکا، هر ماده یا ترکیبی از مواد به غیر از دارو که به صورت طبیعی یا مصنوعی برای هر بازه زمانی می‌تواند جایگزین یا عامل افزایش هر بافت، ارگان یا عملکردی از بدن به طور کامل یا جزئی، به منظور بهبود کیفیت زندگی هر فرد شود، بیومواد گفته می‌شود [۲]. اصطلاح بیوکامپوزیت اشاره به موادی دارد که در مهندسی زیستی به کار گرفته می‌شود [۵-۳]. شیشه‌های زیست فعال از جمله بیومواد سخت و غیرمتخلخلی هستند که معمولاً از ترکیب اکسید سدیم، اکسید کلسیم و دی‌اکسید سیلیکون تشکیل شده‌اند. در چند دهه گذشته سرامیک‌ها به دلیل زیست‌سازگاری و پایداری شیمیایی عالی در بدن انسان بطور گستردگی توسعه یافته‌اند. بیوسرامیک‌ها عناصر سمی در بدن آزاد نمی‌کنند، حتی اگر برای مدت طولانی در معرض مایعات بدن باشند. شیشه‌ها و شیشه سرامیک‌ها در حوزه مواد زیست فعال وارد بیومواد می‌شوند به طوری که سطح مشترک که سطح مشترک چسبنده‌ای با بافت ایجاد می‌نمایند که در برابر نیروهای مکانیکی مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهد. از مزیت‌های اصلی شیشه‌های زیست فعل سرعت بالای واکنش سطحی در آن‌ها می‌باشد که منجر به پیوند سریع با بافت می‌گردد [۹-۶]. شیشه زیست فعل تشکیل لایه هیدروکسی آپاتیت را در هنگام تماس با مایع فیزیولوژیک بدن تسهیل می‌کند. در هنگام تماس شیشه زیست فعل بالاستخوان یک لایه آپاتیت شبیه استخوان با خواص چسبنده مناسب در سطح شکل می‌گیرد [۱۲-۱۰]. یکی دیگر از روش‌های تهیه شیشه‌ها و شیشه‌های زیست فعلی، روش سل-ژل می‌باشد. این روش اولین بار در



کریستال نانو آپاتیت در طول شکل گیری شیشه زیست فعال از طریق فرآیند سل-ژل بود [۲۵].

هدف از این پژوهش سنتز کامپوزیت‌های فلورورآپاتیت-45S5 با درصدهای متفاوت شیشه بایوگلاس می‌باشد. از آنجایی که در این تحقیق از فلورورآپاتیت استفاده شده است باعث افزایش تشکیل بافت استخوانی نسبت به آپاتیت خواهد شد. نوآوری این تحقیق، توسعه، تهیه و ارزیابی نانوکامپوزیت شیشه سرامیکی حاوی شیشه زیست فعال و فلورورآپاتیت با خواص نزدیک به خواص استخوان و خواص زیست‌سازگاری مطلوب به عنوان ماده جایگزین سازنده استخوان است. به این منظور نانوکامپوزیت‌های فلورورآپاتیت-45S5 با درصدهای مختلف فلورورآپاتیت تهیه گردید و بررسی‌های فازی و ریزساختاری و تست سمیت و استحکام فشاری نانوکامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۱-۲- تهیه نانوذرات شیشه زیست فعال 45S5

به منظور سنتز شیشه زیست فعال 45S5 از پیش ماده‌های نیتریک اسید، TEOS (تترا اتیل اورتوسیلیکات)، کلسیم نیترات چهارآبه $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، سدیم نیترات دی آمونیوم هیدروژن فسفات $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ استفاده شد. در ابتدا ۱۴/۵۴ گرم از پیش ماده TEOS (تترا اتیل اورتوسیلیکات) به ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول اسیدی یک مolar نیتریک اسید که آماده شده بود اضافه گردید. این محلول در دمای محیط در مدت زمان یک ساعت به قدری همزده شد تا محلولی شفاف بdest آید. در ادامه سه محلول با پیش ماده‌های مختلف در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شده‌اند

و جذب پروتئین بیشتر آن می‌شود. همچنین فلورورآپاتیت پایداری حرارتی بهتری نسبت به هیدرو کسی آپاتیت دارد [۲۰-۲۲].

القال و همکارانش کنترل محتوای فلورورید را در محلول جامد فلورور هیدرو کسی آپاتیت با مقادیر تری اتانول آمین $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)$ و اسید تری فلوروراستاتیک $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COOH}))$ در محلول‌های مرکب اتانول $\text{Ca}/\text{P}=1/67$ و $\text{PO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{x(OH)}_{3-x}$ با نسبت گزارش کردند. بعد از تبخیر محلول مرکب اتانول در دمای 150°C روی صفحه داغ، پودر حاصله که شامل ترکیب همگن کریستالیت‌های نیترات کلسیم و فسفات کلسیم بی‌شک است، در دمای 500°C یا 900°C به مدت یک ساعت حرارت داده می‌شود تا به فاز آپاتیت خالص تبدیل گردد [۲۳].

در سال ۲۰۱۱ مطالعه‌ای تحت عنوان سنتز نانوذرات فلورور آپاتیت-هیدرو کسی آپاتیت و بررسی سمیت آن‌ها انجام شد. در این مطالعه، نانوذرات کلسیم فسفات با دو فاز فلورور آپاتیت و هیدرو کسی آپاتیت با استفاده از روش سل-ژل تهیه شدند. در ادامه اتیل فسفات، نیترات کلسیم هیدراته و فلوراید آمونیوم، به عنوان پیش ماده به ترتیب برای $\text{Ca}/\text{P}=1/72$ و $\text{F}/\text{Ca}/\text{P}=1/72$ مورد استفاده قرار گرفت. مواد بدست آمده از طریق سل-ژل بعد از خشک کردن در دما 80°C و سپس عملیات حرارتی در دمای 550°C مورد بررسی قرار گرفتند [۲۴]. در سال ۲۰۱۵ آجیتا و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی شکل گیری نانوکریستال‌های آپاتیت در شیشه زیست فعال بدست آمده از روش سل-ژل پرداختند. هدف از این مطالعه درک فرآیند درگیر در تشکیل یک فاز



ذکر شده و به آرامی ضمن همزدن و اعمال دمای 30°C باهم ترکیب شده و پس از اختلاط کامل به مدت ۲۴ h همزده تا سل مادر حاصل شود. سل حاصل به مدت ۱۴ روز در دمای محیط نگهداری می‌گردد تا اینکه به ژل یکنواخت و شفاف تبدیل شود. ژل حاصل سپس به مدت ۴۸ ساعت در دمای 51°C -۵۱ ° و فشار ۵/۰ تور با استفاده از خشک‌کن انجامدی Freeze dryer خشک گردید. ژل خشک شده در دمای 65°C به مدت ۱ ساعت کلسینه شده تا پودر سفید رنگ فلوئورآپاتیت حاصل گردد.

۳-۲- تهیه نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال ۴۵S5-فلوئورآپاتیت

برای سنتز نانوکامپوزیت‌های شیشه زیست فعال ۴۵S5 فلوئورآپاتیت با درصد وزنی‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی فلوئورآپاتیت، در ابتدا سل ذکر شده در روش سنتز شیشه زیست فعال و همچنین سل تهیه شده در روش سنتز فلوئورآپاتیت به نسبت‌های وزنی مشخص با هم ترکیب شدند و به مدت ۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی متداول شدند. سه سل بدست آمده با نسبت وزنی‌های همزده شدند. سه سل بدست آمده با نسبت وزنی‌های متفاوت برای مدت زمان ۱۴ روز در دمای محیط نگهداری شدند تا به ژل یکنواخت و شفاف تبدیل شدند. ژل‌های شفاف حاصل شده بوسیله خشک کن انجامدی در دمای معادل 51°C -۵۱ ° و فشار ۵/۰ Torr به مدت دو روز خشک شدند.

در نهایت ژل خشک شده در دمای 620°C به مدت ۱ h عملیات حرارتی انجام شد تا نانوکامپوزیت‌های مربوطه حاصل گردد. در جدول ۱ علائم اختصاری مربوط به مواد سنتز شده که در متن آورده شده قابل مشاهده است.

این سه محلول عبارتند از:

- ۸/۹۷ گرم کلسیم نیترات چهارآبه $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه.
- ۱/۲۳ گرم سدیم نیترات NaNO_3 در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه.
- ۱/۲۳ گرم دی‌آمونیوم هیدروژن فسفات در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه.

بعد از آن این سه محلول به ترتیب و به صورت قطره‌قطره روی محلول اول ریخته و هم زده شد تا سل اولیه حاصل گردد. سل بدست آمده برای مدت زمان ۱۴ روز در دمای محیط نگهداری شد تا به ژل تبدیل گردد. بعد از گذشت این مدت زمان، ژل بدست آمده با کمک خشک‌کن انجامدی در دمای 51°C -۵۱ ° و فشار ۵/۰ تور به مدت دو روز خشک شد. در ادامه بر روی ژل خشک شده در دمای 620°C به مدت ۱/۵ ساعت با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ عملیات حرارتی انجام شد و پودر سفید رنگ شیشه زیست فعال حاصل گردید. در مرحله نهایی به منظور کاهش اندازه ذرات پودر بدست آمده این پودر به مدت ۶ h در دستگاه آسیاب گلوله‌ای با کاپ زیرکونیا با سرعت ۳۰۰ rpm آسیاب شد.

۲-۲- تهیه نانوذرات فلوئورآپاتیت

نخست سه محلول با مشخصات ذیل تهیه می‌گردد: ابتدا ۱۱/۸۲ گرم از پیش‌ماده کلسیم نیترات چهارآبه در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول اتانول-آب (۷۵-۲۵٪) تهیه گردید سپس ۲/۷۳ گرم از پیش‌ماده تری اتیل فسفات (TEP) در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول اتانول-آب (۷۵-۲۵٪) تهیه شد و در نهایت ۰/۵۶ گرم از پیش‌ماده NH_4F در ۵۰ میلی‌لیتر از محلول اتانول-آب تهیه گردید. محلول‌های فوق با ترتیب



۲-۵-۲- ارزیابی میزان زنده‌مانی سلول توسط آزمون MTT

مطالعه زنده‌مانی سلول‌ها و نیز تکثیر آنها از مهمترین المان‌ها برای سلامت یک سلول به شمار می‌آیند. به منظور آماده‌سازی نمونه‌ها برای سنجش به دلیل پودری بودن نمونه‌ها از آنها عصاره‌گیری به عمل آمد. در این آزمون از لاین سلولی L-929 که سلول‌های فیبروبلاست موش هستند در آزمایشگاه کشت سلولی دانشگاه تربیت مدرس استفاده گردید. برای آماده‌سازی نمونه‌ها ۵ میلی‌گرم از هر یک از نمونه‌ها در محیط کشت مخلوط شده و به مدت ۷۲ h در دمای ۳۷ °C انکوبه شدند.

این نمونه‌ها برای جلوگیری از آلودگی فیلتر می‌گردند و عصاره‌گیری انجام می‌گیرد. پس از عصاره‌گیری سلول‌های مورد نظر در پلیت کشت داده می‌شوند. تعدادی از چاهک‌ها به عنوان شاهد و تعدادی به عنوان نمونه آزمایش در نظر گرفته می‌شود. پس از اتمام زمان مورد نظر محیط کشت دور ریخته می‌شود و حجم معینی از محلول بروی سلول‌ها ریخته می‌شود و سپس سلول‌ها در این محلول انکوبه می‌شود. در این زمان حلقه MTT شکسته می‌شود، شکسته شدن این حلقه موجب ایجاد کریستال‌های ارغوانی رنگ می‌شود، میزان این رنگ با سلول‌های زنده رابطه مستقیم دارد. در انتهای جذب محلول توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر محاسبه می‌شود [۲۸-۲۶]. سپس از فرمول زیر به منظور بررسی میزان زنده‌مانی استفاده می‌شود:

$$\text{Cell Viability\%} = \frac{\text{OD}_{\text{s}}}{\text{OD}_{\text{c}}} \times 100$$

که در آن OD_{s} اپتیکال دنسیتی نمونه و OD_{c} اپتیکال دنسیتی کنترل است.

جدول ۱- علائم اختصاری مربوط به مواد سنتز شده.

علامت اختصاری	نوع ماده سنتز شده
BG-100%	نانوذرات شیشه زیست فعال خالص
FA-100%	نانوذرات فلور آپاتیت خالص
FA-10%	نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال-فلور آپاتیت حاوی ۱۰٪ وزنی FA
FA-15%	نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال-فلور آپاتیت حاوی ۱۵٪ وزنی FA
FA-20%	نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال-فلور آپاتیت حاوی ۲۰٪ وزنی FA

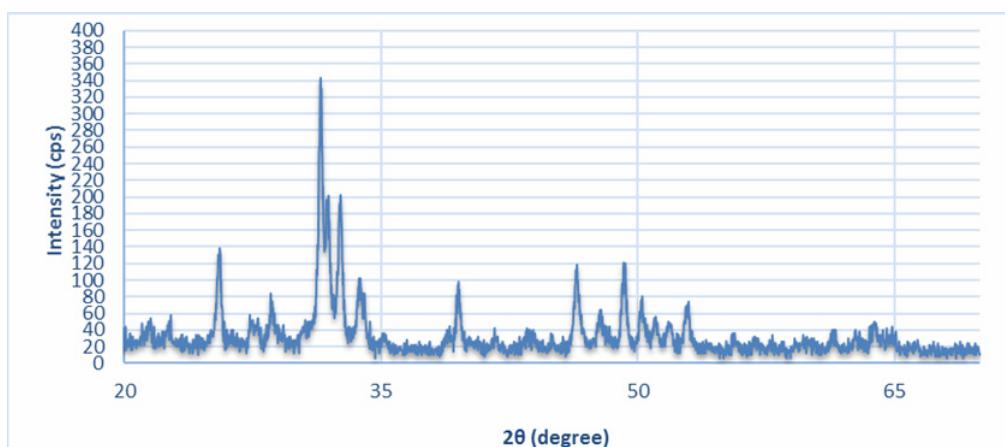
۴-۲- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در این تحقیق برای بررسی تبلور و ساختار بلوری نانوذرات سنتز شده از تکنیک پراش پرتوایکس (XRD) استفاده شد. دستگاه XRD مورد استفاده مدل Siemens D-500 با تابش CuK_{α} ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) می‌باشد.

برای بررسی گروه‌های عاملی، از طیفسنج مادون قرمز PerkinElmer Spectrum (FT-IR) مدل RXI و در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. برای محاسبه استحکام فشاری نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال حاوی درصد وزنی‌های متفاوتی از فلور آپاتیت در ابتدا نمونه‌های تولید شده در یک قالب به شکل استوانه با وارد کردن فشار تا ۶ بار و مدت ۱۰ s به شکل این قالب در اندازه $8 \times 4 \text{ mm}^2$ در آمدند. نمونه‌ها به شکل استوانه‌ای قالب‌گیری در نهایت با اعمال نیرویی معادل با نرخ 0.2 mm/min بوسیله دستگاه استحکام فشاری (SANTAM STM-20) سنجش شدند.



شکل ۲ قابل مشاهده است. این طیف‌ها فقط دارای قله‌های مربوط به دو ماده اولیه بوده و عدم وجود ناخالصی در مواد سنتز شده را تأیید می‌کنند. همان‌طور که در شکل مشخص است طیف‌ها مربوط به سه نمونه حاوی مقادیر متفاوت از FA هستند. پیک واقع در 464 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمی گروه Si-O-Si می‌باشد و باند جذبی 803 cm^{-1} مختص ارتعاشات کششی O-Si در شبکه سیلیکاتی شیشه می‌باشد. پیک پهن موجود در 1047 cm^{-1} که شدیدترین پیک موجود در ساختار است متعلق به ارتعاشات کششی از گروه فسفات تتراهردرا (PO₄³⁻) است می‌باشد، و نهایتاً دو پیک تیز واقع در 567 و 607 cm^{-1} متعلق به ارتعاشات گروه PO₄³⁻ می‌باشند. دو پیک پهن و نسبتاً کشیده با مرکزیت O-H می‌باشند. نتایج مطالعات منافی و همکاران [۳۲-۳۱] نشان می‌دهد الگوی پراش کامپوزیت‌های سنتز شده، مؤید شیشه سرامیک بودن کامپوزیت‌ها می‌باشد. وجود شیشه در ساختار ماده باعث پهن شدن الگوی پراش مواد گشته است.



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نانوکامپوزیت فلوئورآپاتیت-45S5 حاوی ۱۵ درصد وزنی فلوئورآپاتیت.

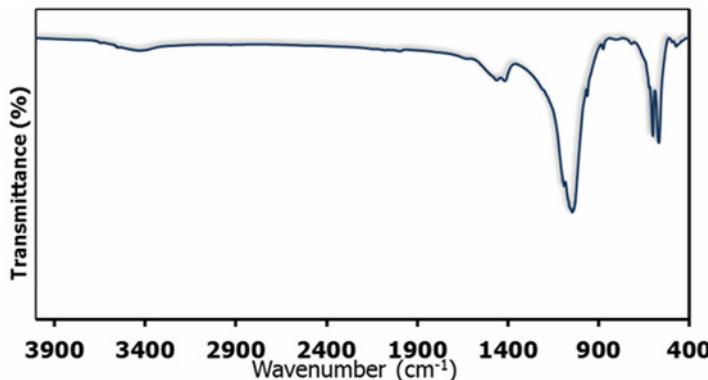
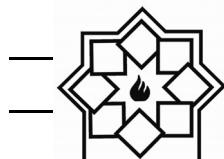
۳- نتایج و بحث

۳-۱- الگوی پراش اشعه ایکس

الگوی پراش XRD نانوکامپوزیت FA-BG (فلوئورآپاتیت-شیشه زیست فعال 45S5) متشکل از ۱۵٪ وزنی فلوئورآپاتیت عمدتاً نشان دهنده پیک‌های غالب فاز زمینه یا نانوذرات فلوئورآپاتیت می‌باشد. با بررسی کلی الگوهای می‌توان گفت که به دلیل همپوشانی پیک آمورف مشخصه فاز شیشه با پیک‌های آپاتیت در گستره ۲۵ تا 35°C ، پیک آمورف شیشه چندان قابل تمیز نمی‌باشد. افزودن فاز شیشه به فلوئورآپاتیت، پهن شدن تدریجی پیک‌های پراش را به دنبال داشته که آن هم بر کاهش بلورینگی و کاهش اندازه بلور بر مبنای داده‌های XRD تاثیر خواهد می‌گذارد.

۳-۲- ارزیابی FT-IR نانوکامپوزیت 45S5

طیف FTIR نانوکامپوزیت‌های BG-FA (شیشه زیست فعال 45S5-فلوئورآپاتیت) حاوی ۱۵٪ وزنی فلوئورآپاتیت در



شکل ۲- طیف‌نگاری فروسرخ نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال-فلوئورآپاتیت حاوی ۱۵ درصد وزنی فلوئورآپاتیت.

نکته ضروری است که استحکام فشاری به اندازه ذارت و نیز توزیع ذرات در کامپوزیت نیز وابسته است. علت کاهش استحکام بعد از افزایش ۱۵٪ فلورآپاتیت به علت قانون مخلوطها کاهش می‌یابد. در ضمن با افزایش درصد فلورآپاتیت و کاهش درصد شیشه زیست فعال باعث می‌شود که تفجوشی توسط سیلان ناروان به راحتی صورت نگیرد و ذرات به خوبی بهم نچسبد به همین دلیل استحکام کاهش می‌یابد.

(3- MTT آزمون سمیت سلولی (4,5-Dimethylthiazol-2-Yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide)

نتایج آزمون سمیت سلولی نانوذرات 45S5 و فلوئورآپاتیت خالص و نیز نانوکامپوزیت‌های BG-FA (شیشه زیست فعال 45S5) متشکل از ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی فلورآپاتیت طی ۲۴ ساعت و ۷ روز در شکل‌های ۵ و ۶ اورده شده است. آزمون MMT به تنها برای بررسی رفتار سلولی در مجاورت نمونه‌ها کافی نیست اما بیانگر این موضوع است که نانوکامپوزیت نانوکامپوزیت‌های 45S5-FA سمیتی ندارند. همان‌طور که مشاهده می‌گردد نتایج آزمون سمیت بعد از ۷ روز حاکی از افزایش دانسیته نوری با

۳-۳- ارزیابی FE-SEM نانوکامپوزیت 45S5/FA

شکل ۳ تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت‌های FA-BG (فلوئورآپاتیت-شیشه زیست فعال 45S5) متشکل از ۱۵٪ وزنی فلوئورآپاتیت نشان دهنده ستتر ذرات نانومتری با مورفولوژی کروی هستند. تصویر همچنین گویای ساختار متخلخل و آگلومره نانوذرات حکایت دارد. قطر متوسط اندازه ذرات در نانوکامپوزیت در گستره ۳۰-۶۰ nm برآورد می‌شود.

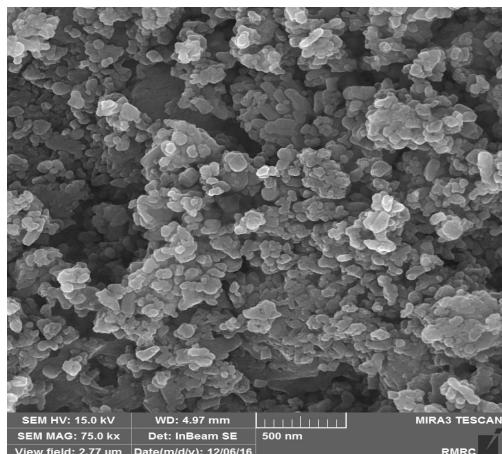
۴-۳- استحکام فشاری

نتایج استحکام فشاری در شکل ۴ قابل مشاهده است این نتایج به خوبی بیانگر این موضوع است که با افزایش فاز دوم به فاز زمینه شیشه زیست فعال باعث بهبود خواص فشاری این کامپوزیت شده است. همچنین می‌توان دریافت که نتایج این آزمون نشان دهنده استحکام فشاری بالاتر در نمونه حاوی ۱۵٪ وزنی فلوئورآپاتیت است. که به علت افزایش تفجوشی توسط سیلان ناروان به علت افزایش فاز شیشه می‌باشد که باعث چسبیدن ذرات به یکدیگر و افزایش استحکام می‌گردد. در اینجا می‌توان این نمونه را نمونه پهینه از لحاظ استحکام فشاری معرفی کرد. ذکر این

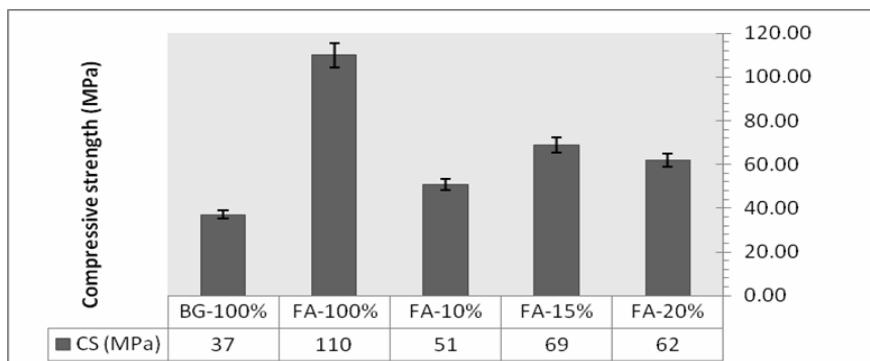


را به توان برقرار شده در این نوع کامپوزیت از حیث رهایش یون و سمیت نسبی متعاقب آن نسبت داد به علاوه مقدار ۱۵٪ وزنی فلوئور در کامپوزیت با زمینه شیشه سرامیک بهینه‌ترین مقدار وزنی در بین باقی نمونه‌ها را از لحاظ رهایش یون دارد. در مقایسه با خود نمونه شاهد، تمامی این نمونه‌ها طی این بازه زمانی زنده‌مانی سلولی کمتری داشته‌اند، دلیل این امر را می‌توان در رهایش یون‌های متعدد از نمونه‌ها دانست که هر چند سمیتی را به دنبال ندارند ولی مانع از افزایش چشمگیر در رشد سلول‌ها می‌شود.

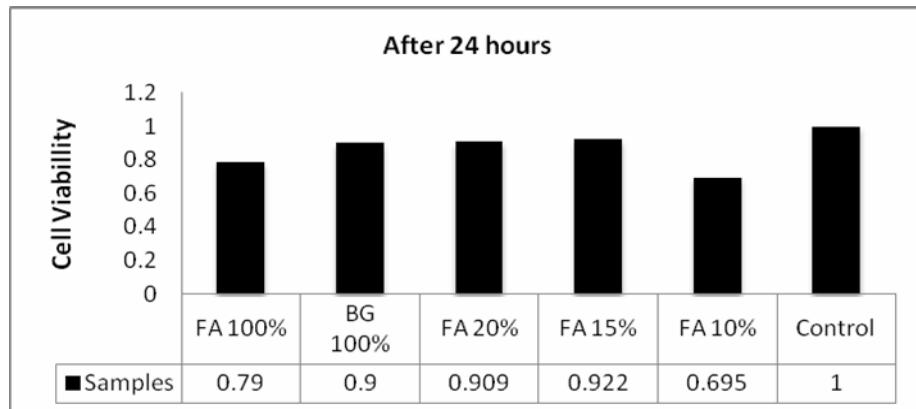
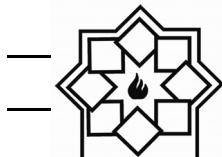
گذر زمان می‌باشد که می‌تواند گواه بر افزایش رشد سلول‌ها در مجاورت نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها و عدم سمیت سلولی آن‌ها باشد. بعد از گذشت هفت روز نمونه حاوی فلوئورآپاتیت خالص میزان زنده‌مانی سلولی کمتری نسبت به بقیه نمونه‌ها داشته که دلیل آن رهایش یون فلوئور در محیط است حضور مقادیر زیاد یون فلوئور نه تنها به زیست فعالی کمکی نمی‌کند بلکه ایجاد سمیت می‌کند و این مساله به خوبی بعد از هفت روز نمایان شده است. در بین تمام نمونه‌ها، نمونه حاوی ۱۵٪ وزنی فلوئورآپاتیت رفتار بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان می‌دهد که می‌توان آن



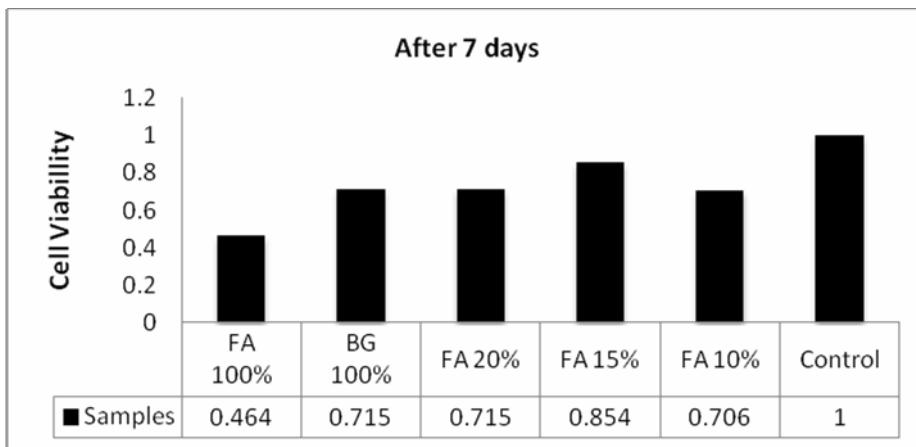
شکل ۳- تصویر میکروسکوپی FE-SEM نانوکامپوزیت شیشه زیست فعال-فلوئورآپاتیت حاوی ۱۵ درصد وزنی فلوئورآپاتیت.



شکل ۴- تغییرات استحکام فشاری مواد سنتز شده.



شکل ۵- سمیت سلولی مواد مطالعه بعد از گذشت ۲۴ ساعت.

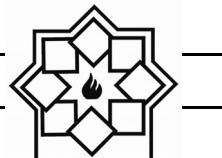


شکل ۶- سمیت سلولی مواد مطالعه بعد از گذشت هفت روز.

کاهش جزئی استحکام با افزودن ۲۰٪ وزنی فلوئورآپاتیت بودند که به نوع توزیع نانوذرات فلوئورآپاتیت در فاز زمینه شیشه نسبت داده شد. آزمون سمیت سلولی MTT بر روی نانوذرات 45S5 و فلوئورآپاتیت خالص و نیز نانوکامپوزیت‌های مشکل از ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ وزنی فلوئورآپاتیت طی هفت روز حاکی از کاهش رشد سلولی بود. نانوکامپوزیت حاوی ۱۵٪ وزنی فلوئورآپاتیت رفتار بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان داد که به نظر می‌رسد به دلیل توازن برقرار شده در این نوع کامپوزیت از حیث رهایش یون و سمیت نسبی متعاقب آن باشد.

۴- نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های شیشه زیست فعال 45S5-فلوئورآپاتیت، با درصد وزنی‌های متفاوت ۱۰، ۱۵ و ۲۰٪ توسط روش سل-ژل سنتز شدند. تشکیل نانوکامپوزیت‌ها به وسیله تکنیک XRD تأیید شد. نتایج طیفسنجی تبدیل فوریه فروسرخ حضور تمام عناصر شیمیایی بدون حضور ناخالصی را تأیید کرد. تأیید عدم وجود ناخالصی با توجه به این آزمون مؤید نتایج بدست آمده از تکنیک XRD است. آزمایش‌های استحکام فشاری حاکی از افزایش استحکام نانوکامپوزیت‌های با افزایش درصد فاز تقویت‌کننده فلوئورآپاتیت تا ۱۵٪ سپس



مراجع

- tissue", Biomedical Materials, Vol. 6, pp. 1-11, 2011.
- [9] D. Bellucci, R. Salvatori and J. Giannatiempo, "A new bioactive glass/collagenhybrid composite for application in dentistry", Materials, Vol. 12, pp. 2079-2085, 2019.
- [10] M. Rizwan, M. Hamidi and W. Basirun, "Bioglass®45S5-Based Composites for Bone Tissue Engineering and Functional Applications", Journal of Biomedical Materials Research Part A, Vol. 105, pp. 3197-3223, 2017.
- [11] G. Conoscent, "In vitro degradation and bioactivity of composite poly-l-lactic (PLLA)/bioactive glass (BG) scaffolds: comparison of 45S5 and 1393BG compositions", Journal of Materials Science, Vol. 53, No. 4, pp. 2362-2374, 2018.
- [12] M. Taherian, "Effect of different sol-gel synthesis processes on microstructural and morphological characteristics of hydroxyapatite-bioactive glass composite nanopowders", Journal of Advanced Ceramics, Vol. 3, pp. 207-214, 2014.
- [13] C. J. Tredwin, "Hydroxyapatite, fluorohydroxyapatite and fluorapatite produced via the sol-gel method: bonding to titanium and scanning electron microscopy", Dental Materials, Vol. 29, pp. 521-529, 2013.
- [14] M. Kheradmandfar and M. Fathi, "Preparation and characterization of Mg-doped fluorapatite nanopowders by sol-gel method", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 504, pp. 141-145, 2010.
- [15] E. Landi, "Densification behaviour and mechanisms of synthetic hydroxyapatites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20, pp. 2377-2387, 2000.
- [16] M. Plewiniski, "The effect of crystallization of bioactive bioglass 45S5 on apatite formation and degradation", Dental Materials, Vol. 29, No. 12, pp. 1256-1264, 2013.
- [1] B. Lowe, M. P. Ottensmeyer, C. Xu, Y. He, Q. Ye and M. J. Troulis, "The regenerative applicability of bioglass and beta tricalcium phosphate in bone tissue engineering. A transformation perspective", J Funct Biomater, Vol. 10, No. 1, pp. 1-16, 2019.
- [2] N. Shankhwar and G. Kothiyal, "Influence of phosphate precursors on the structure, crystallization behaviour and bioactivity of sol-gel derived 45S5 bioglass", RSC Advances, Vol. 5, pp. 100762-100768, 2015.
- [3] N. Montazeri and R. Jahandideh, "Synthesis of fluorapatite-hydroxyapatite nanoparticles and toxicity investigations", International journal of nanomedicine, Vol. 6, pp. 197-201, 2011.
- [4] S. Seyedmajidi, S. Seyedmajidi, H. Alaghehmand, K. Hajian-Tilaki and S. Haghani, "Evaluation of antibacterial properties of hydroxyapatite/bioactive glass and florapatite/bioactive glass nanocomposite foams as a cellular scaffold of bone tissue", Eurasian J Anal Chem, Vol. 13, pp. 17-256-270, 2018.
- [5] D. Woolf, "The bone and joint decade 2000–2010, Annals of the rheumatic diseases", Vol. 59, No. 2, pp. 81-82, 2000.
- [6] Sculean, "Clinical evaluation of an enamel matrix protein derivative combined with a bioactive glass for the treatment of intrabony periodontal defects in humans", Journal of periodontology, Vol. 73, No. 4, pp. 401-408, 2002.
- [7] E. Tamjid, "Effect of particle size on the in vitro bioactivity, hydrophilicity and mechanical properties of bioactive glass-reinforced polycaprolactone composites", Materials Science and Engineering: C, Vol. 31, pp. 1526-1533, 2011.
- [8] El-Ghannam, "Synthesis and characterization of template material for optimal in vitro synthesis of bone-like



- [26] M. Mozafari, F. Moztarzadeh and M. Tahriri, "Investigation of the physico-chemical reactivity of a mesoporous bioactive $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ glass in simulated body fluid", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 356, pp. 1470-1478, 2010.
- [27] M. N. Rahaman, "Bioactive glass in tissue engineering", *Acta biomaterialia*, 2011, Vol. 7, No. 6, pp. 2355-2373, 2011.
- [28] M. Khaghani, S. Alizadeh and A. Doostmohammadi , "Influence of incorporating fluoroapatite nanobioceramic on the compressive strength and bioactivity of glass ionomer cement". *J Dent Biomater*, Vol. 3, No. 3, pp. 276-283, 2016.
- [29] S. Mohammad, A. Ajely, M. Kareema and M. Rafed, "Preparation and characterization of calcium fluoride nanoparticle for dental applications", *International journal of research-granthaalayah*, Vol. 6, pp. 338-347, 2018.
- [30] N. Purnendu, M. Mayuri, K. Shashi, T. Sucheta, D. Arijit and S. Mitun "Fluorine substituted nano hydroxyapatite: Synthesis, bio-activity and antibacterial response study", *Ceramic International*, Vol. 14, pp. 22008-22013, 2018.
- [31] X. Chen, C. Guo and N. Zhao, "Preparation and characterization of the sol-gel nano-bioactive glasses modified by the coupling agent gamma-aminopropyltriethoxysilane", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 466-468, 2008.
- [32] S. A. Manafi, F. Mirjalili and R. Reshadi, "Synthesis and evaluation of the bioactivity of fluorapatite-45S5 bioactive glass nanocomposite", *Progress in biomaterials*, Vol. 8, pp. 77-89, 2019.
- [17] T. Kokubo and K. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?" *Biomaterials*, Vol. 27, No. 15, pp. 2907-2915, 2006.
- [18] T. H. Qazi, "Comparison of the effects of 45S5 and 1393 bioactive glass microparticles on hMSC behavior", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 105, pp. 2772-2782, 2017.
- [19] Bandyopadhyay, "In vivo response of laser processed porous titanium implants for load-bearing implants", *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 45, pp. 249-260, 2017.
- [20] H. Qu, "Incorporation of fluorine ions into hydroxyapatite by a pH cycling method", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 16, pp. 447-453, 2005.
- [21] J. T. Ratnayake and M. D. Mucalo., "Substituted hydroxyapatites for bone regeneration: A review of current trends", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 105, pp. 1285-1299, 2017.
- [22] R. Ebrahimi-Kahrizsang and B. Nasiri-Tabrizi, "Characterization of single-crystal fluorapatite nanoparticles synthesized via mechanochemical method", *Particuology*, Vol. 9, pp. 537-544, 2011.
- [23] M. Elghazel, "Mechanical and tribological properties of Tricalcium Phosphate reinforced with Fluorapatite as coating for orthopedic implant", *Materials Letters*, Vol. 215, pp. 53-57, 2018.
- [24] H. Wang, "Size-controlled synthesis and characterization of fluorapatite nanocrystals in the presence of gelatin", *Powder technology*, Vol. 209, pp. 9-14, 2011.
- [25] J. S. Ajita and S. Saravanan, "Effect of size of bioactive glass nanoparticles on mesenchymal stem cell proliferation for dental and orthopedic applications", *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 53, pp. 142-149, 2015.

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 امضای 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.

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 کائولین	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 شیمیابی/داشحال شیمیابی	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

Evaluation of Cytotoxicity and Mechanical Properties of Fluorapatite-45S5 Bioactive Glass Nanocomposite

Fatemeh Mirjalili¹, Sahebali Manafi^{2*}, Ryhaneh Rashidi³

¹ Department of Material Engineering, Maybod Branch, Islamic Azad University, Maybod, Iran

² Department of Material Engineering, Shahrood Branch, Islamic Azad University, Shahrood, Iran

³ Department of Bioaterial Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

* ali_manafi2005@yahoo.com

Abstract: The purpose of this study was to fabricate and characterize nanocomposite powder from 45S5 bioactive glass/ fluorapatite. Nanocomposites containing 10, 15 and 20 wt.% of fluorapatite were synthesized by sol-gel method. XRD and FT-IR analyses were used to characterize and evaluate the produced nanocomposites. The results of XRD and FT-IR analysis indicated the successful synthesis of high purity bioactive glass nanocomposites. The results of compressive strength test showed an increase in strength of sample containing 15% fluorapatite. MTT (3-(4,5-Dimethylthiazol-2-Yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide) assay was used to evaluate cytotoxicity. The results of this section showed no cytotoxicity of the samples, which showed a decrease in the survival rate after seven days. The lowest survival rate was observed for pure fluorapatite.

Keywords: Nanocomposite, 45S5 bioactive glass, Sol-gel, Compressive strength

Synthesis of Zirconium Carbide Nanoparticles by Sol-gel Method and Determination of Powder Characteristics

Abolhassan Najafi*, Gholamreza Khalaj, Seyed Hossein MousaviZadeh

Assistant Professor, Saveh Branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

* najafi@iau-saveh.ac.ir

Abstract: In this study, zirconium carbide nanoparticles were synthesized by the sol-gel method in the alcoholic system. The sol was prepared in a three-component alkoxide-water-alcohol system based on the chemical sol-gel process under acidic conditions and at pH = 5. Zirconium n-propoxide, furfuryl alcohol were used as raw materials. After the hydrolysis process and formation of the gel, the initial powder was subjected to heat treatment and formed ZrC nanoparticles. The effects of pH and temperature parameters in the synthesis process of these nanopowder were investigated. To evaluate product properties, DLS SEM, DTA / TG-XRD-FTIR analyzes were used. The results for sol showed that by controlling pH in the range of 5, precursors particles containing Zr could be synthesized in sizes below 10 nm. In FTIR data, Zr-O and Zr-C bonds were identified in the range of 560 and 505 cm⁻¹, respectively. The DTA / TG analysis showed that the initial nucleates of ZrC particles were formed at a temperature of 1320°C, which confirmed by the x-ray diffraction pattern. SEM microstructures showed that, zirconium carbide particles were formed in the range below 100 nm, and the distribution of particle size in a narrow and uniform range.

Keywords: Synthesis, Zirconium Carbide, Sol-gel, Nano Particles

Synthesis of Ag_2O_2 Semiconductor Micropowder by Plasma Electrolysis Methode and Its Optical Characterization

Masoud Rezvani Jalal^{1*}, Saeed Ebrahimi¹, Hossein Hojjati¹, Javad Rezvani Jalal²

¹ Department of physics, Faculty of science, Malayer university, Malayer

² Department of electrical engineering, Hamedan university of technology, Hamedan

* rezvanijalal@malayeru.ac.ir

Abstract: Plasma electrolysis is a novel method for synthesis and processing of materials and nanomaterials, which uses plasma-solution interaction. In this paper, a simple setup of pin-to-solution electrical discharge with aqueous solution of silver nitrate in normal air is used. Experimental observations show that by start of electrical discharge and formation of air plasma between metal pin and solution surface, a black material is produced at the plasma-solution interface and gradually spreads throughout the electrolyte and finally precipitates at the bottom of the vessel and is separated. XRD analysis shows that the synthesized material is Ag_2O_2 . From the FESEM images, it is inferred that the powder contains micrometer particles. Ultraviolet-Visible-Near Infrared (UV-Vis-NIR) absorption spectrum reveals that the sample is a semiconductor with energy gap of 0.9-0.94 eV.

Keywords: Plasma electrolysis, Energy gap, Silver nitrate, Ag_2O_2

Study of the Effect of Palladium (Pd) and Hydroxy Optidium (Hap) on the Structural and Photocatalytic Properties of Bismuth Tungstate Nanoparticles (Bi_2WO_6)

Nader Ghobadi¹, Seyed Ali Hosseini Moradi¹, Naser Miri^{2*}

¹ Department of Physics, Malayer University, Malayer, Iran

² Master of Science in Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

* physicphotonic@yahoo.com

Abstract: In this investigation, bismuth tungstate (Bi_2WO_6) nanoparticles were synthesized by the hydrothermal method, and its surface modification was performed to increase photocatalytic property by palladium (Pd) and hydroxyapatite (Hap). The Pd / Bi_2WO_6 / Hap sample consists of two active components in visible light (Pd, Bi_2WO_6) and a hydroxyapatite adsorbent (Hap). The Pd / Bi_2WO_6 / Hap sample activity is greater than that of an active component in visible light (such as Bi_2WO_6) to degrade phenol pollutants. In this study, the structural properties of Bi_2WO_6 , Pd / Bi_2WO_6 , Hap / Bi_2WO_6 , Hap / Pd / Bi_2WO_6 samples were evaluated by the reflection spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) imaging. The photocatalytic properties of the samples were also investigated in the degradation of phenol pollutants. The result of photocatalytic experiments showed that the photocatalyst Hap / Pd / Bi_2WO_6 has very good performance under visible light irradiation. The results also showed that the photocatalytic degradation rate of the Hap / Pd / Bi_2WO_6 sample was significantly improved compared to the Bi_2WO_6 sample. This performance improvement is due to several factors, such as: increasing the specific surface, the effective separation of electrons and cavities, the size of the energy gap, and also increase the absorption time by the hydroxyapatite.

Keywords: Bismuth Tungstate (Bi_2WO_6), Structural Properties, Photocatalytic Properties, Palladium, Hydroxyapatite

Study the Color Properties of CoAl_2O_4 as a Blue Ceramic Nano Pigment Fabricated by Co-precipitation and Printed on Ceramic

**Azam Amini¹, Mohsen Khajeh Aminian^{*1}, Reza Dehghan Banadaki¹,
Mohamad Khajeh Mehrizi²**

¹ Ceramic Nano Pigments & Coatings Lab, Department of Physics, Yazd University, Yazd, Iran

² Department of Textile, Yazd University, Yazd, Iran

*** kh.aminian@yazd.ac.ir**

Abstract: CoAl_2O_4 nano pigments were fabricated using cobalt chloride and aluminum oxide as a ceramic blue pigment by co-precipitation. The product was calcinated at 1200°C. Three samples were made under different conditions and homogenized in a solvent using a milling system to prepare an ink. It has been printed on a ceramic by silk screen method. The powder was characterized by XRD, SEM and colorimetric tests to identify the structure, color parameters and microstructure. The results of XRD experiments show that CoAl_2O_4 nanoparticles were formed in all three samples. The results of the particle size distribution and SEM images of the manufactured powders show that with increasing milling time, the average particle size will decrease from 413 nm to 181 nm. Also, the printed ceramics were characterized by SEM and colorimetric tests.

Keywords: Nano-pigment, Cobalt Aluminate, Blue, Ceramic, Print.

Grain Growth Kinetic of Spark Plasma Sintered Magnesia

Reza Pournajaf^{1*}, Seyed Ali Hassanzadeh-Tabrizi¹, Reza Ebrahimi-Kahrizsangi¹, Amir Alhaji²,
Amir Abbas Nourbakhsh³

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

² Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin Shahr,
Isfahan, Iran

³ Department of Material Science, Shahreza Branch, Islamic Azad University, Isfahan, Iran

* Rezapournajaf@gmail.com

Abstract: In this research, the densification of magnesia nanopowder with a mean particle size of about 100 nm was investigated by spark plasma sintering under pressures of 80MPa and at temperature range from 1000°C to 1400°C and a heating rate of 50°C/min for 20 minutes. The density of the samples slowly increased with increasing sintering temperatures to 1200°C. Afterwards, with more increasing of temperature, decreasing density and increasing of grain growth were observed. Grain growth was analyzed during the sintering process with the classic grain growth theory. The results of the survey on the density showed that the highest densification rate occurred at 1100°C. The activation energy of grain growth was Obtained 452.24 kJ / mol. The MgO ceramic spark plasma sintered at 1200°C for 20 min demonstrated the highest infrared transmittance of 67 % at the 5.6 μm wavelength.

Keywords: Magnesia, Activation Energy, Grain Growth, Kinetic, Spark Plasma Sintering.

Enhanced of Nano-mechanical Properties of NiTi Alloy by Applied Nanostructured Tantalum Nitride Coating with Magnetron Sputtering Method

Hashem Saedi, Ali Shanaghi, Ali Reza Souris*

Materials Engineering Department, Faculty of Engineering, Malayer University, Malayer, Iran

* arsouri@gmail.com

Abstract: Nowadays, suitable protective properties of tantalum nitride coatings, such as hardness, abrasion resistance and high corrosion resistance lead to increasing its application in medical engineering and improving the biological behavior of titanium and its alloys. In this research, nanostructured tantalum nitride coating was applied on the NiTi alloy by magnetron sputtering method. Then, the phase, structural and morphological properties of coating were investigated by using XPS, FESEM, AFM, respectively, as well as the nanomechanical properties of the coating were evaluated by using Nano-scanning and nano-scratch methods in different loads.

The results indicate that applying the uniform, homogeneous and crack free tantalum nitride coating with a thickness of 1050 nm. The hardness and elastic modulus of coating is 12.6 and 87.4 GPa under the applied force of 1000 μm and the penetration depth of 91 nm, respectively, which resulted in enhancing the hardness of NiTi alloy surface, about 34%. The coefficient of friction is 0.28 and the dominated wear mechanism of nanostructured tantalum nitride coating is abrasive wear with shearing mechanism.

Keywords: Nanostructured tantalum nitride coating, NiTi alloy, Magnetron sputtering, Nano-mechanical properties

The Effect of Powder Type and CaO Additive on Properties of Sintered SiC by Pressureless Sintering in Additive System of Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO

Raziye Eshaghian, Naser Ehsani, Hamid Reza Baharvandi, Mina Saeedi Heydari*

Faculty of Materials and Manufacturing Processes, Malek Ashtar University of Technology

* Minasaeedi85@gmail.com

Abstract: In this study, the effect of two types of SiC powders consist of SiC-1 (β -SiC) and SiC-2 (β -SiC+ α -SiC) and also different values of CaO additive consist of 0, 0.4 and 0.8 weight percent on sintering behavior of sintered SiC with pressureless technique in Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO additive system was investigated. In all specimens, Al_2O_3 : Y_2O_3 molar ratio was equal to 3:2 and all amounts of additive were equal to 9 weight percent. Specimens were sintered at 1900°C for 1 hour in argon atmosphere. Results show that relative density, elastic modulus, micro hardness and fracture toughness of specimens sintered with SiC-2 is higher than specimens sintered with SiC-1. Also results showed that by adding CaO to 0.4 weight percent in both SiC powder types, sinterability increased and by increasing CaO amount to 0.8 weight percent, sinterability decreased. Maximum value of relative density and elastic modulus in specimens sintered with SiC-1 were respectively 80.86 % and 273.99 ± 11.00 GPa and in specimens sintered with SiC-2 were respectively 92.34 % and 344.55 ± 8.40 GPa. Also maximum amounts of micro hardness and fracture toughness in specimens sintered with SiC-2 powder and 0.4 weight percent of CaO were obtained 19.5 ± 0.82 GPa and 4.7 ± 0.5 MPa.m^{1/2} respectively.

Keywords: Silicon carbide, Pressureless sintering, Al_2O_3 - Y_2O_3 -CaO, Sinterability

**Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering**

Vol. 8, No. 4, 2020

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. 4, 2020
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