

(علمی پژوهشی)

سال اول شماره ۱ تابستان ۱۳۹۱

ISSN: ۲۳۲۲-۲۳۵۲

**صاحب امتیاز:**

انجمن سرامیک ایران

**مدیر مسئول:**

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

**سر دبیر:**

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

**هیئت تحریریه:**

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر جوادپور، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر عباس کیان‌وش، دانشگاه تبریز

دکتر فرهاد گلستانی‌فرد، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر فتح‌الله مضطرزاده، دانشگاه امیر کبیر

دکتر بیژن افتخاری، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر مهران صولتی، دانشگاه امیر کبیر

دکتر احسان طاهری 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

دورنگار: ۷۷۸۹۹۳۹۹

تلفن: ۷۷۸۹۹۳۹۹

سندوق پستی: تهران، ۱۱۱-۱۶۸۴۵

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

پست الکترونیکی: [jcse@ICerS.org](mailto:jcse@ICerS.org)

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

داوران این شماره:

- دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر محمدرضا ابوطالبی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر مسعود اعرابی - پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ
- دکتر بیژن افتخاری یکتا - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر سعید باغشاهی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) قزوین
- دکتر محمدعلی بهره‌ور - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر علی اصغر بهنام قادر - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر علی بیت‌اللهی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر جعفر جوادپور - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر سید محمود ربیعی - دانشگاه بابل
- دکتر سوسن رسولی - پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ
- دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر منصور سلطانیه - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر لیلا سمیعی - پژوهشگاه صنعت نفت
- دکتر رسول صراف ماموری - دانشگاه تربیت مدرس تهران
- دکتر اسماعیل صلاحی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر حمیدرضا صمیم - دانشگاه علم و صنعت ایران
- مهندس مهران غفاری - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر محمد علی فقیهی ثانی - دانشگاه صنعتی شریف
- دکتر مهدی قاسمی کاکرودی - دانشگاه تبریز
- دکتر فرهاد گلستانی‌فرد - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) قزوین
- دکتر احسان مرزبان‌راد - پژوهشگاه مواد و انرژی
- دکتر پیروز مرعشی - دانشگاه صنعتی امیرکبیر
- دکتر سید محمد میرکاظمی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر حسین مولایی - شرکت کاشی ایرانا
- دکتر علی نعمتی - دانشگاه صنعتی شریف
- دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر زهره همبرد - پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## سخن رئیس هیأت مدیره انجمن سرامیک ایران:

از اهداف مهم انجمن‌های علمی نشر دانش از طریق چاپ مجلات و کتب تخصصی، برگزاری کنگره‌ها و دوره‌های آموزشی است. بدین منظور در سال ۱۳۸۴ مجله‌ی علمی-ترویجی "فصلنامه سرامیک ایران" تأسیس شد و در سال ۲۰۰۴ مجله‌ی انگلیسی علمی-پژوهشی (ISC) "Iranian Journal of Materials Science & Engineering" با سهم ۲۵٪ انجمن سرامیک، ۲۵٪ انجمن متالورژی و ۵۰٪ دانشگاه علم و صنعت ایران راه‌اندازی شد. در دوره هفتم هیأت مدیره‌ی انجمن سرامیک ایران، کارهای مقدماتی تأسیس مجله‌ی علمی-پژوهشی فارسی "علم و مهندسی سرامیک" انجام شد که اینک شماره‌ی اول آن در پیش روی شماست. از کلیه‌ی اعضای هیأت مدیره دوره‌ی قبلی و کنونی انجمن سرامیک ایران، قسمت اداری انجمن، نویسندگان مقالات، داوران محترم و به ویژه هیأت تحریریه، سردبیر و مدیر مسئول مجله تقدیر و تشکر می‌نمایم و امیدوارم که با حمایت اعضا و دوستداران حقیقی و حقوقی انجمن بتوانیم قدم‌های بهتری را در گسترش علم و فن سرامیک برداریم.

رحیم نقی‌زاده

رئیس هیأت مدیره‌ی انجمن سرامیک ایران



## به نام خدا

# سخن مدیر مسؤل:

خوشبختانه در دهه‌های اخیر شاهد پیشرفت چشمگیر رشته سرامیک در عرصه‌های مختلف آموزشی، پژوهشی و صنعتی- تولیدی در کشورمان بوده‌ایم. این پیشرفت را مدیون شور، عشق، تلاش، پشتکار و احساس مسؤلیت صدها و هزاران نفر از متخصصان و دست‌اندرکاران این رشته هستیم.

البته در کنار پذیرفتن این پیشرفت و حتی احساس غرور و افتخار به آن نباید فراموش کرد که با توجه به منابع غنی کشورمان و توانایی‌ها و قابلیت‌های متخصصان داخلی، پیشرفت‌های بسی بیشتر و گسترده‌تری را در این رشته انتظار داشتیم.

امیدواریم نسل جدید متخصصان این رشته با شناخت و تحلیل اشتباهات، کم‌کاری‌ها و ضعف‌های احتمالی گذشته و با اصلاح آنها راه پیشرفت آینده را هموارتر سازند تا بتوان با شتابی بسی افزون‌تر به سوی پیشرفت و ترقی علمی و صنعتی گام برداشت.

در این راستا تلاش‌ها و دست‌آوردهای انجمن سرامیک ایران نیز قابل تقدیر است.

یکی از مهم‌ترین وظایف انجمن‌های علمی، به عنوان مرجع علمی رشته‌های مختلف، بردن علم به داخل جامعه و برقراری ارتباط نزدیک و ایجاد امکان تبادل اطلاعات علمی بین متخصصان دانشگاهی و پژوهشگران و دست‌اندرکاران صنعت می‌باشد. این امر از طریق انتشار کتاب‌ها و نشریات علمی مختلف و برگزاری کلاس‌های آموزشی و سمینارها و کنگره‌ها انجام می‌شود.

انجمن سرامیک ایران نیز در نزدیک به دو دهه فعالیت خود کوشیده است در حدّ توان خود در این راستا گام بردارد. در مورد انتشار مجلات علمی، انجمن در حال حاضر در حال انتشار دو مجله:

فصلنامه سرامیک ایران و مجله انگلیسی Iranian Journal of Materials Science & Engineering

(با همکاری انجمن متالورژی و دانشگاه علم و صنعت) می‌باشد.

انتشار مجله جدید علمی- پژوهشی "علم و مهندسی سرامیک" گام ارزنده دیگری در این راستا می‌باشد.

امیدواریم این مجله بتواند وظایف خود را در فراهم نمودن بستری مناسب و قابل اعتماد برای انعکاس فعالیت‌های پژوهشی متخصصان رشته سرامیک در ایران به خوبی فراهم آورده و رسالت خود را در جهت اعتلای علمی هر چه بیشتر این رشته به انجام رساند.

واهاک مارقوسیان

مدیر مسئول

## بنام آنکه جان را فکرت آموخت

### سخن سردبیر:

توسعه و گسترش تحقیق و آموزش "مهندسی سرامیک" بسیاری از دلستان علم سرامیک را به این نتیجه رسانده بود که راه‌اندازی یک نشریه علمی و پژوهشی ویژه سرامیک همزمان با حفظ فصلنامه علمی ترویجی ضروری است. انعکاس این نظریات، هیأت مدیره هفتم انجمن را به این نتیجه رساند که نه تنها تاسیس این نشریه جدید ضروری است بلکه لازمست تا در اسرع وقت این تقاضا به مراجع مربوطه تسلیم شود تا اولین نشریه تخصصی با نام سرامیک توسط انجمن سرامیک ایران درخواست و تصویب گردد. به همین منظور با توجه به اینکه مدارک هیئت تحریریه فصلنامه سرامیک قبلاً توسط وزارتخانه تایید شده بود تصمیم گرفته شد همان مجموعه به عنوان هیئت تحریریه نشریه علمی پژوهشی علم و مهندسی سرامیک معرفی گردد که در هیئت مدیره هشتم نیز به تصویب رسید. همچنین مقرر شد تا حین انتشار، نسبت به ترمیم اعضای هیئت تحریریه در صورت نیاز و همچنین انتخاب گروه مشاوران علمی مجله اقدام شود.

با توجه به اینکه نام یک نشریه ابعاد مختلفی از ماموریت یک نشریه را تبیین می‌کند مشورت دستداران انجمن منجر به انتخاب نام "علم و مهندسی سرامیک" گردید تا ضمن معرفی اهداف اصلی نشریه در راستای معرفی سرامیک به عنوان یک رشته مهندسی مستقل نیز گام بردارد.

انتشار مقاله‌ها و نوشته‌های علمی - پژوهشی، اشاعه اندیشه‌ها، نوآوری‌ها، اختراعات و خلاقیت‌های مهندسی سرامیک، کمک به ارتقای سطح فرهنگی و دانش علمی و فنی پژوهشگران، متخصصان، کارشناسان، دانشجویان و دانش‌پژوهان سرامیک و رشته‌های مرتبط، اطلاع‌رسانی در زمینه‌های پژوهشی - تخصصی مهندسی سرامیک و انتشار به موقع یافته‌های جدید پژوهشی در زمینه مهندسی سرامیک و موضوعات مرتبط به منظور گسترش مرزهای دانش از اهداف اصلی این نشریه "علمی پژوهشی" است.

راه رسیدن به این اهداف، رعایت اصول علمی بر مبنای استانداردهای علمی و پژوهشی شناخته شده است. به همین منظور هیئت تحریریه بطور پیوسته بر روال پذیرش و ارزیابی علمی مقالات بطور موشکافانه نظارت

خواهد کرد تا دستاوردهای علمی و ارزشمند محققان و متخصصان مهندسی سرامیک را در قالب یک مجموعه  
ارزنده در اختیار همه علاقمندان قرار دهد. بدیهی است که همواره منتظر دریافت نظرات اصلاحی همه عزیزان  
بمنظور بهبود یا تصحیح عملکرد نشریه هستیم.  
امید است این اقدام برگ دیگری به کتاب تلاش‌ها و موفقیت‌های فعالیت‌های ارزشمند انجمن سرامیک ایران  
بیفزاید.

حسین سرپولکی

سردبیر



## فهرست مقالات

- ۱      تأثیر افزودن نانو ذرات زیر کونیا بر خواص فیزیکی و رفتار پرس پذیری پودر زیر کونیایی سنتز شده به روش هم رسوبی  
ملیسا باقری نیا، حمیدرضا رضایی، جعفر جوادپور، حسین قصاعی، امیر قاسمی
- ۹      بررسی پایداری کلوییدی نانوذرات اکسید آهن در فرو سیال آب پایه با استفاده از فعال سطح های پلیمری شانه ای  
تهمینه گیوه کی، ابراهیم قاسمی، فرهود نجفی، سعید باغشاهی، علی نعمتی
- ۲۱      تأثیر نوع کربن و دما بر سنتز کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti (C, N)$  به روش احیای آلومینوترمی  
الهه خوش امید، رحیم نقی زاده، حمیدرضا رضایی، سعید باغشاهی
- ۳۱      مطالعه تاثیر افزودنی هگزان بر شکل گیری مایسل های P123 در سل تیتانیای مزوساختار با آنالیز DLS  
عالیه افضل القوم، لیلا سمیعی، علی بیت اللهی، سید محمد میر کاظمی
- ۴۵      پیش بینی شرایط سنتز کلسیم فسفات های دوفازی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی  
امیر حسین حکمی والا، میترا اسدی عیدیوند، ارغوان فرزادی، مهران صولتی هاشجین
- ۵۷      بررسی پوشش شیشه زیستی ایجاد شده بر روی فولاد زنگ نزن 316L به وسیله لیزر  $CO_2$   
سید محمود ربیعی، علیرضا فتحی، میثاق عزیزیان، ایلیا محمدپور
- ۶۵      بررسی تاثیر زیر پایه های مختلف کربنی بر عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی دما پایین پلیمری  
لیلا سمیعی، فاطمه گودرزوند چگینی



## تأثیر افزودن نانو ذرات زیر کونیا بر خواص فیزیکی و رفتار پرس پذیری

## پودر زیر کونیایی سنتز شده به روش هم رسوبی

ملیسا باقری نیا<sup>۱</sup>، حمیدرضا رضایی<sup>۱</sup>، جعفر جوادی پور<sup>۱</sup>، حسین قصابی<sup>۱</sup>، امیر قاسمی<sup>۲</sup><sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،<sup>۲</sup> دانشکده دندانپزشکی، دانشگاه شهید بهشتی

hrezaie@iust.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش پودر زیر کونیا با استفاده از نمک‌های اکسی کلراید زیر کونیوم و نیترات سربم بعنوان پایدارساز، در نوع ۰ و ۱۰٪ وزنی نانو ذرات زیر کونیایی افزوده شده در حین سنتز، به روش هم رسوبی، تهیه گردید. دمای مناسب برای تبلور رسوب خشک شده و خواص فیزیکی پودرهای کلسینه شده با استفاده از روش‌های آنالیز حرارتی (DTA)، پراش اشعه ایکس (XRD)، پراکنش نور لیزر (DLS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند. نانو ذرات زیر کونیایی بعنوان مراکز جوانه زنی ناهمگن عمل نمودند، لذا اندازه بلورک‌ها افزایش یافتند. همچنین مقایسه رفتار پرس پذیری پودرهای کلسینه شده نشان داد، نسبت شیب منحنی تغییر دانسیته خام بر حسب لگاریتم فشار پرس نمونه بدون ذرات افزوده شده زیر کونیا در ناحیه سوم به دوم ( $\alpha = A_3 / A_2$ )، از عدد کوچکتری برخوردار باشد، نمونه قابلیت پرس پذیری بیشتری دارد. لذا طبق مشاهدات بدست آمده افزایش دانسیته خام در نمونه ۰٪ وزنی ذرات زیر کونیا نسبت به نمونه ۱۰٪ حاوی ۱۰٪ وزنی بیشتر بود.

**کلید واژه:** پودر زیر کونیا، بلورک، ذره اولیه، آگومره، منحنی پرس پذیری.

## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر با توجه به توسعه نانو سرامیک‌ها، توجه بسیاری به تهیه و تولید ترکیبات متنوعی از این گروه مواد شده است. در این میان نانو پودرهای زیر کونیایی بدلیل خواصی مثل نقطه ذوب بالا، چقرمگی شکست مناسب و همچنین سازگاری با بدن انسان، کاربرد فراوانی در زمینه دیرگذاها، کاتالیست‌ها و بیو مواد پیدا کرده‌اند [۱]. در میان سرامیک‌های زیر کونیایی، زیر کونیای تتراگونال پایدار شده با ۱۲٪ مولی سریا (Ce-TZP)، بدلیل دارا بودن محدوده وسیع فاز تتراگونال، تجزیه پذیری کمتر در محیط رطوبی و چقرمگی شکست بالا، از توجه خاصی برخوردار می‌باشند [۲]، با این وجود این سرامیک‌ها در مقایسه با سرامیک‌های زیر کونیایی پایدار شده با ایتربا، استحکام شکست کمتری دارند. در مورد بهبود خواص سرامیک‌های Ce-TZP، ترکیبات کامپوزیتی گوناگونی تهیه شده است. بطور مثال تحقیقات بسیاری جهت بررسی اثر افزودن نانو ذرات  $Al_2O_3$  و  $ZrO_2$  بر خواص سرامیک‌های Ce-TZP، صورت گرفته است. نتایج نشان داده‌اند نانو ذرات با ایجاد مرزهای فرعی، دانه‌هایی در اندازه کوچکتر تشکیل می‌دهند. این امر باعث پایداری فاز تتراگونال در اندازه بحرانی گشته و منجر به افزایش تنش بحرانی لازم برای استحاله  $t \rightarrow m$  و در نتیجه باعث افزایش استحکام می‌گردد [۳-۵].

در میان روش‌های سنتز پودرهای زیرکونیایی، روش هم‌رسوبی، به دلیل مزیت‌های فراوان، از جمله تولید نانو ذرات با قابلیت زینترشدن بالاتر، یکنواختی بهتر و هزینه مصرفی کمتر، در مقایسه با روش‌هایی مانند هیدروترمال، سنتز احتراقی، بسیار مناسب می‌باشد [۶]. خواص پودر حاصل از این روش، به شدت وابسته به پارامترهایی مانند: مواد اولیه، pH، دمای محیط واکنش، نوع شستشو و خشک کردن، است [۶-۹]. غالباً پودر سنتز شده به روش هم‌رسوبی از ۳ بخش ریزساختاری شامل: (۱) بلورک، (۲) بلورک‌های فشرده شده در ذرات اولیه، (۳) آگلومره‌های ضعیف و متخلخل حاوی ذرات اولیه، تشکیل می‌شود [۱۰].

موضوع متراکم کردن نانو پودرها چالش‌ها و مشکلات خاص خود را دارد. تحقیقات نشان داده‌اند که مواد اولیه، نوع سنتز و ریزساختار پودرهای سرامیکی بر رفتار تراکم‌پذیری نانو پودرها موثر است. از روش‌های بررسی تراکم‌پذیری، مطالعه‌ی منحنی دانسیته خام نسبی بر حسب فشار پرس می‌باشد که اثر دمای کلسیناسیون بر رفتار متراکم شدن پودرهای خام بطور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۹-۶ و ۱۱].

در این تحقیق تلاش شده است اثر افزودن نانو ذرات زیرکونیایی بر خواص فیزیکی پودر، مانند اندازه بلورک‌ها و آگلومره‌ها بررسی گردد. همچنین تاثیر این نانو ذرات بر قابلیت تراکم‌پذیری پودرها مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

برای تهیه زیرکونیای پایدار شده با ۰/۱۲ مول سریم، از نمک‌های  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  محصول شرکت Merck، از حلال ایزوپروپانول و عامل هیدرولیزکننده آمونیاک، محصول شرکت LOBACHemie، به عنوان مواد اولیه استفاده گردید.

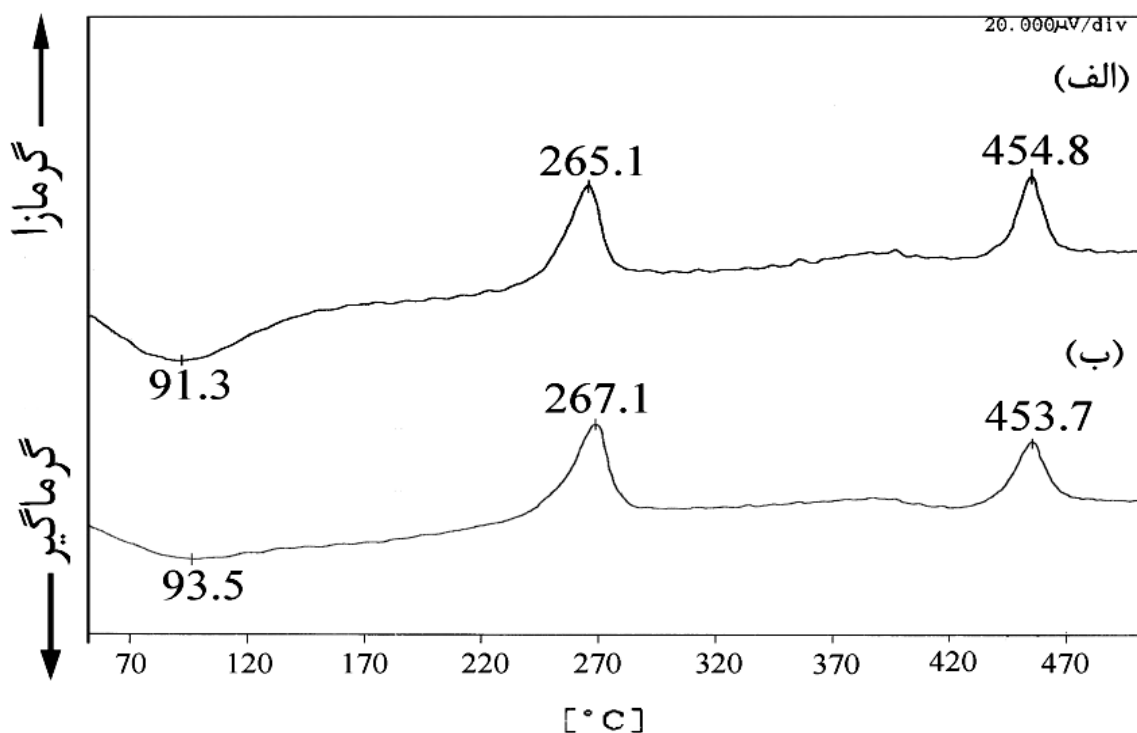
در مرحله اول، بر اساس وزن محصول موردنظر، محلول شفاف ۰/۲ مولار از حلال و نمک‌های سریم و زیرکونیوم تهیه شد. بعد از اختلاط این دو محلول و تشکیل محلول مخلوط شفاف، آمونیاک رقیق شده با نسبت معین، (به محلول درحال هم خوردن با همزن مغناطیسی با دور ۵۰۰ rpm، به منظور تشکیل رسوب هیدروکسیدهای  $\text{Ce}^{+3}$  و  $\text{Zr}^{+4}$  اضافه گردید. pH در طول رسوب‌دهی ۹-۱۰ تنظیم گردید. به منظور تکمیل فرآیند تشکیل رسوب، رسوب ژل مانند، ۲۴ ساعت در حالت سکون قرار گرفت. در مرحله بعد رسوب حاصله، یک مرتبه با آمونیاک رقیق شده با ایزوپروپانول و چهار مرتبه با ایزوپروپانول به منظور حذف آنیون‌های موجود، مورد شستشو قرار گرفت. عملیات خشک کردن ۲۴ ساعت در دمای  $90^\circ\text{C}$  انجام شد. نهایتاً رسوب خشک شده تحت سایش با هاون قرار گرفت و در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۱ ساعت کلسینه گردید. پودر بدست آمده در این مرحله  $(\%10)\text{-TZP-Ce}$  نامگذاری گردید. در مرحله دوم برای تهیه پودر زیرکونیایی حاوی ۱۰٪ وزنی نانو ذرات زیرکونیا، در ابتدا جهت کاهش آگلومره‌های موجود در پودر کلسینه شده‌ی مرحله اول، عملیات آلتراسونیک انجام شد و بعد پودر حاصله در حین سنتز هم‌رسوبی قبل از مرحله رسوب‌دهی به مخلوط محلول‌ها افزوده شده و به مدت یک ساعت با حداکثر دور ۸۰۰ rpm مخلوط گردید. ادامه عملیات سنتز مشابه توضیحات مرحله اول می‌باشد. پودر حاصله از مرحله دوم نیز  $(\%10)\text{-TZP-Ce}$  نامگذاری شد. جهت بررسی فازهای موجود در نمونه کلسینه شده از آنالیز XRD با پرتو  $\text{Cu } k_\alpha$  با طول موج  $1/54$  آنگستروم (مدل Philips

(Expert) و به منظور تعیین اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات، ریزساختار و دمای تبلور به ترتیب از تکنیک‌های BET (مدل Micromeritics 2375)، DLS (مدل Malvern4.6)، SEM (مدل VEGA\TESCAN) و DTA (مدل Shimadzu50) استفاده گردید.

با استفاده از قالب فولادی استوانه‌ای، با قطر داخلی ۱cm، قطعات دیسکی شکل، در فشارهای ۴۰۰ تا ۸۰۰psi، توسط دستگاه پرس هیدرولیک تک محوره، تهیه گردید. دانسیته خام نسبی با استفاده از روش حجمی محاسبه شد.

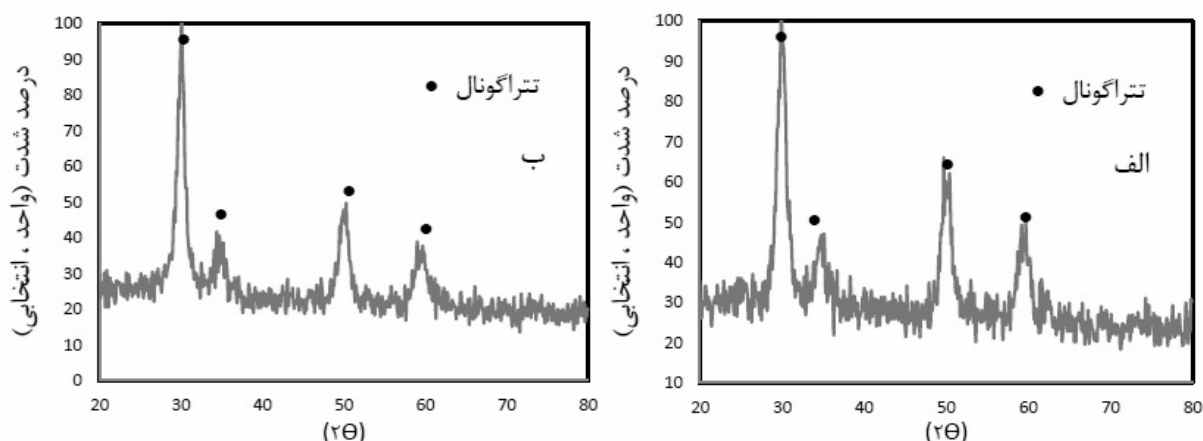
### ۳- نتایج و بحث

به منظور بررسی تحولات فازی، پودر خام حاصله، تحت آزمون DTA، در بازه دمایی ۵۰ تا ۵۰۰°C با نرخ گرمایشی ۱۰°C/min قرار گرفت. با توجه به شکل (۱)، پیک گرماگیر در محدوده دمایی ۹۲°C، بیانگر خروج گروه‌های هیدروکسیل با باندهای ضعیف و یا مولکول‌های آب موجود که از طریق اتمسفر جذب سطحی شده‌اند می‌باشد. ۲ پیک گرمازا در محدوده دمایی ۲۶۶ و ۴۵۴°C نشان دهنده سوختن ایزوپروپانول (پیک اول) و تبدیل فاز آمورف به بلوری (پیک دوم) هستند.



شکل ۱- نمودار DTA با نرخ گرمایشی ۱۰°C/min، (الف) نمونه Ce-TZP (٪۰) و (ب) Ce-TZP (٪۱۰).

بررسی نوع فاز ایجاد شده در دمای ۵۰۰°C توسط آنالیز نرم‌افزاری X Pert High Score نشان داد، پیک‌های موجود مطابق الگوی پراش اشعه ایکس کارت، با شماره مرجع (۵-۱۰۸۹): JCPDS(S)، مشخصه‌ی حضور فاز زیرکونیای تتراگونال هستند.



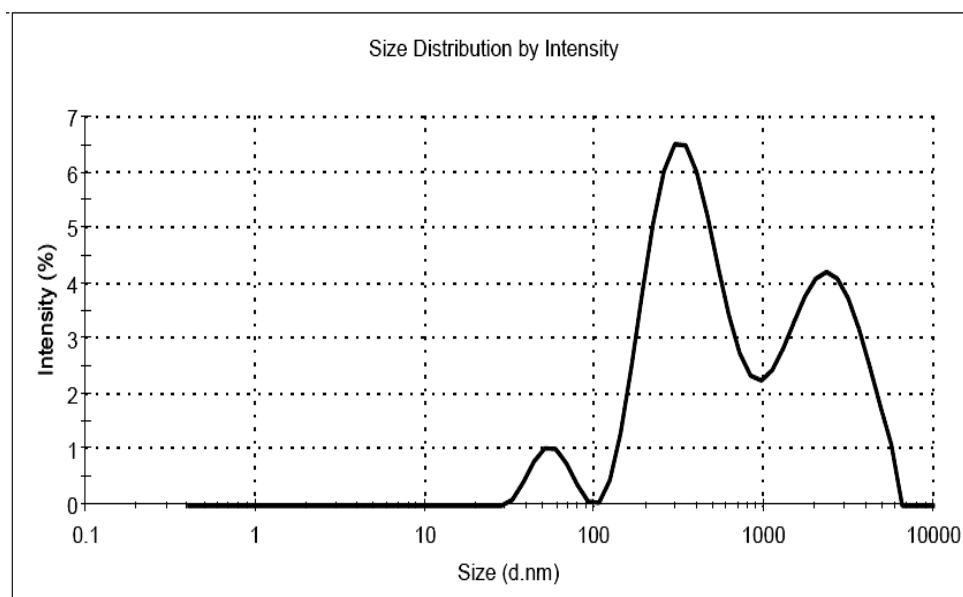
شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های، الف) Ce-TZP (٪۱۰)، ب) Ce-TZP (٪۱۰) در دمای ۵۰۰°C به مدت ۱ ساعت.

بدلیل مشابهت دو پودر، جهت اثبات وجود بلورک، ذره اولیه و آگلومره، آزمون‌های XRD، BET و DLS فقط برای نمونه پودری Ce-TZP (٪۱۰) انجام شد. متوسط اندازه بلورک‌های ذرات کلسینه شده Ce-TZP (٪۱۰) در دمای ۵۰۰°C با استفاده از رابطه دبی-شرر و نرم‌افزار X Pert High Score، محاسبه شد و برابر با  $d_x = 10/6 \text{ nm}$  بدست آمد. میانگین اندازه ذرات طبق فرمول (۱)، با استفاده از آزمون اندازه‌گیری سطح ویژه (BET) پودر Ce-TZP (٪۱۰)، برابر  $11/9 \text{ nm}$  بدست آمد.

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_T \times S_{\text{BET}}} \quad (1)$$

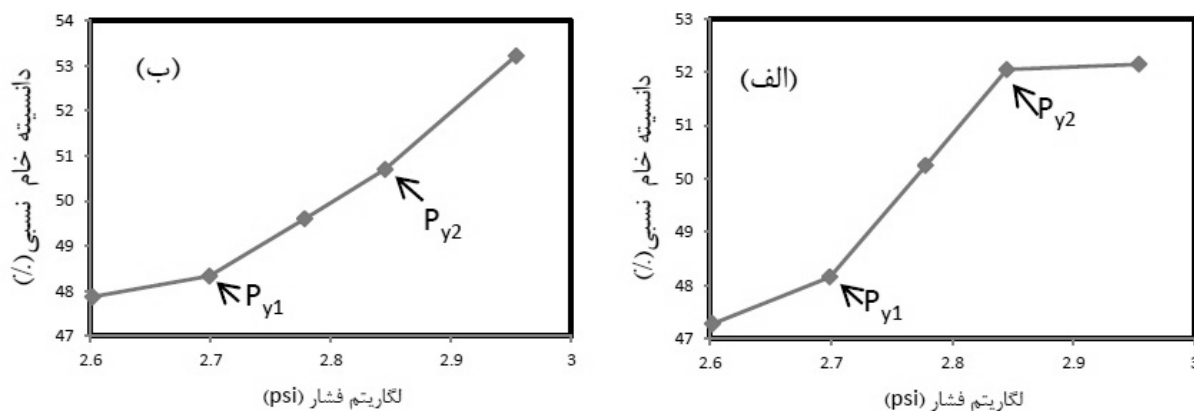
$d_{\text{BET}}$  = اندازه ذرات (nm)،  $\rho_T$  = دانسیته تئوری ( $\text{gr}/\text{cm}^3$ ) و  $S_{\text{BET}}$  = سطح ویژه ذره ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )، که در این آزمون برابر ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ) ۸۰ حاصل شد. با مقایسه بین  $d_x$  و  $d_{\text{BET}}$ ، بدلیل بزرگتر بودن اندازه ذرات حاصل از آزمون BET، اندازه حاصله مربوط به اندازه ذره اولیه‌ها می‌باشد. همچنین بررسی نتایج حاصل از آزمون توزیع اندازه ذرات با پراکنش نور لیزر (DLS)، (شکل (۳))، تشکیل آگلومره، با متوسط اندازه ۴۱۷nm را، تایید می‌نماید. لذا با توجه به نتایج، هر ۳ ساختار بلورک، ذره اولیه و آگلومره در پودرهای حاصل از سنتز مشاهده گردید.

متوسط اندازه بلورک بدست آمده از آزمون XRD، برای نمونه Ce-TZP (٪۱۰) کلسینه شده در دمای ۵۰۰°C، برابر  $17/1 \text{ nm}$  می‌باشد. با توجه به اینکه دمای تبلور هر دو نمونه یکسان است، اینطور به نظر می‌رسد نانو ذرات افزوده شده بعنوان مراکز جوانه‌زنی ناهمگن عمل نموده لذا انرژی لازم برای جوانه‌زنی، صرف رشد بلورک‌ها شده است.



شکل ۳- نمودار توزیع اندازه ذرات ترکیب (۰.۰) Ce-TZP.

در بررسی رفتار تراکم‌پذیری منحنی دانسیته خام بر حسب لگاریتم فشار، ۲ نقطه شکست  $P_{y1}$  و  $P_{y2}$  مشاهده گردید.  $P_{y1}$  نقطه تغییر آرایش و شکسته شدن ساختار آگلومره‌ای است و در  $P_{y2}$ ، آگلومره‌ها شکل اولیه خود را از دست داده‌اند. لذا تغییر آرایش در ساختار داخلی آنها رخ می‌دهد و به هم فشردگی ذرات اولیه اتفاق می‌افتد.



شکل ۴- منحنی دانسیته خام نسبی بر حسب لگاریتم فشار، الف) (۰.۰) Ce-TZP و ب) (۰.۱۰) Ce-TZP.

در منحنی دانسیته خام بر حسب لگاریتم فشار نسبت شیب نمودار در ناحیه سوم به شیب نمودار در ناحیه دوم، با فاکتور  $\alpha$  ( $\alpha = \frac{A_3}{A_2}$ ) مشخص می‌شود که بیانگر قابلیت پرس‌پذیری است.  $A_2$  شیب منحنی ناحیه دوم (بعد از تغییر آرایش و خرد شدن آگلومره‌ها) و  $A_3$  شیب منحنی ناحیه سوم (بعد از تغییر آرایش و یا به هم فشردگی ذره‌های اولیه) می‌باشد. هر چقدر عدد  $\alpha$ ، به صفر نزدیکتر باشد بیانگر تراکم بهتر و متعاقباً وجود آگلومره‌های نرمتر است [۱۰]. محاسبه  $\alpha$ ، ۲ ترکیب در جدول (۱)، آورده شده است.

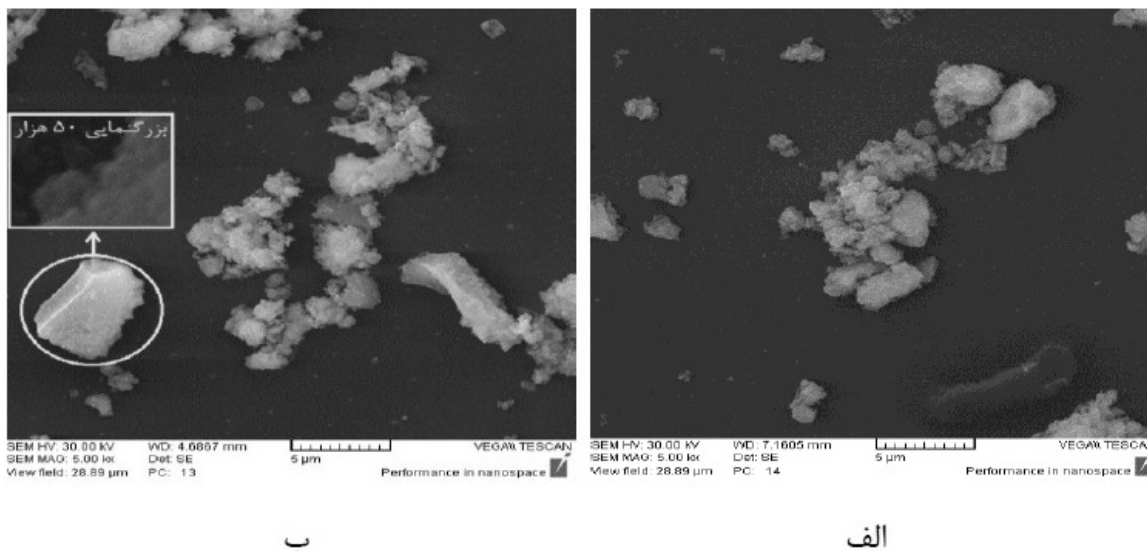
جدول ۱- محاسبه مقادیر  $\alpha$ ، ۲ ترکیب (۱۰ و ۰) Ce-TZP.

نمونه	Ce-TZP (%)	Ce-TZP(۱۰)
$\alpha$	۰/۰۸	۲/۸۶

بررسی اندازه بلورک‌ها در تایید تغییر شیب منحنی‌های لگاریتم فشار بر حسب دانسیته خام در ناحیه سوم، می‌باشد. در مواد با اندازه بلورک کوچک، اندازه ذره اولیه نیز کوچک خواهد بود [۱۲]، لذا با افزایش سطح ذرات، نقاط تماس بین ذرات اولیه بیشتر شده و اصطکاک بین آنها افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه در ناحیه سوم، لغزش و تغییر آرایش مربوط به اجزاء ذره‌های اولیه است لذا تغییرات دانسیته خام کمتر می‌گردد. بنابراین با توجه به شکل (۴)، شیب منحنی ترکیب (۰) Ce-TZP با اندازه بلورک‌های  $10/6 \text{ nm}$ ، نسبت به شیب منحنی ترکیب (۱۰) Ce-TZP با اندازه بلورک‌های  $17/1 \text{ nm}$ ، کمتر شده است. همچنین با توجه به نتایج جدول (۱)، ترکیب (۰) Ce-TZP از آگلومره‌های نرمتری نسبت به (۱۰) Ce-TZP برخوردار است. هر چه استحکام آگلومره کمتر باشد شکست آن آسانتر می‌گردد و دانسیته تراکم افزایش می‌یابد. لذا با در نظر گرفتن مقادیر دانسیته‌های موجود در شکل (۴)، چنین روندی مشاهده می‌شود:

$$\alpha_{\text{Ce-TZP}(\%0)} < \alpha_{\text{Ce-TZP}(\%10)} \quad \text{و} \quad d_{\text{gr.Ce-TZP}(\%10)} < d_{\text{gr.Ce-TZP}(\%0)}$$

همچنین مورفولوژی (ریخت‌شناسی) ذرات کلسینه شده در دمای  $500^\circ\text{C}$ ، بدون انجام عملیات پخش کردن در محیط الکلی در شکل (۵)، با بزرگنمایی ۵ هزار برابر، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد، آگلومره‌های با اندازه بزرگ، محصول متراکم شدن آگلومره‌های کوچکتر می‌باشند که با بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر، در داخل شکل (۵-ب)، مشخص شده‌است. تعداد آگلومره‌های بزرگ، در نمونه (۱۰) Ce-TZP بیشتر می‌باشد و با توجه به اینکه افزایش دانسیته، ناشی از متراکم شدن و شکست آگلومره‌های نرمتر است، می‌توان نتیجه گرفت مقدار نیروی بیشتری برای شکست لازم می‌گردد لذا خرد شدن آگلومره‌ها و تغییر دانسیته خام، در نمونه (۱۰) Ce-TZP کمتر اتفاق می‌افتد.



شکل ۵- مورفولوژی ذرات کلسینه شده قبل از پرس با بزرگنمایی ۵ هزار برابر، (الف) (۰) Ce-TZP، (ب) (۱۰) Ce-TZP.



## ۴ - نتیجه گیری

در این پژوهش پودر زیرکونیای تتراگونال پایدارشده با سریا حاصل شد و پودرهای سنتز شده به روش هم‌رسوبی از ۳ ساختار بلورک، ذره اولیه و آگلومره تشکیل شده‌اند. اندازه بلورک در پودر (۱۰٪) Ce-TZP، بزرگتر از پودر (۰٪) Ce-TZP می‌باشد که نشان‌دهنده عملکرد نانو ذرات بعنوان مراکز جوانه‌زنی ناهمگن بوده لذا انرژی لازم برای جوانه‌زنی، صرف رشد بلورک‌ها شده است.

در بررسی منحنی دانسیته خام نسبی بر حسب لگاریتم فشار، فاکتور  $\alpha$ ، برای نمونه (۰٪) Ce-TZP کوچکتر از نمونه (۱۰٪) Ce-TZP می‌باشد که نشان‌دهنده تراکم‌پذیری بهتر در نمونه (۰٪) Ce-TZP بود لذا افزایش دانسیته در این نمونه بیشتر مشاهده شد.

## مراجع

1. W. Chen, "Ceramic Material Classes", Ceramics Science and Technology, 2(2010).
2. S. C. Shahram, N. M. Gokale, "Synthesis, microstructure and mechanical properties of ceria stabilized tetragonal zirconia prepared by spray drying technique", Bull. Mater. Sci., 25(2002)15-20.
3. S. Ban, "Reliability and properties of core materials for all ceramics dental restorations", Japanese Dental Science Review (2008) 44, 3-21.
4. M. Nawa, M. Bamba, T. Sekino and K. Niihara, "The Effect of TiO<sub>2</sub> Addition on Strengthening and Toughening in Intragranular Type of 12Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites", Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 209-219.
5. G. Yang, J. Li, G. Wang, M. Yashima, S. Min, "Influences of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on themicrostructure and mechanical behaviorof Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>nanocomposites", Material Science, 40(2005) 6087-6090.
6. E. N. S. Muccillo, D. M. A. Â vila, "Synthesis and characterization of submicron zirconia-12 mol% ceria ceramics", Ceramics International 25 (1999) 345-351.
7. T. Sato, K. Dosaka, M. Ishitsuka, E. M. Haga and A. Okuwaki "Sintering of ceria-Doped Tetragonal Zirconia Crystallized in Organic", J. of Alloys and Compounds, 193(1993) 274-276.
8. S. K. Tadokoro, E. N. S. Muccillo, "Physical characteristics and sintering behavior of ultrafine zirconia-ceria powders", Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1723-1728.

9. T. Sato, K. Dosaka, M. Ishitsuka, E. M. Haga and A. Okuwaki, "Sintering behaviour of ceria-doped tetragonal zirconia powders crystallized and dried using supercritical alcohols", *Journal of Alloys and Compounds*, 193 (1993) 274-276.
- A. A. Bukaemskiy, D. Barrier, G. Modolo, "Compressibility and sinterability of CeO<sub>2</sub>-8YSZ powders synthesized by a wet chemical method", *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1947-1954.
10. Joanna R. Groza, Nanocrystalline Powder Consolidation Methods, Chapter 4, 1997 .
11. S. Koley, A. Ghosh, A. KumarSahu, R. Tewari, A. KumarSuri, "Correlation of compaction pressure, green density, pore size distribution and sintering temperature of a nano-crystalline 2Y-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite", *J.Ceramics International*, Vol. 37, pp-731-739, (2011).

## بررسی پایداری کلوییدی نانوذرات اکسید آهن در فرو سیال آب پایه با استفاده از فعال سطح‌های پلیمری شانه‌ای

تهمین گیه کی<sup>۱</sup>، ابراهیم قاسمی<sup>۲</sup>، فرهود نجفی<sup>۲</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup>، علی نعمتی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات،

<sup>۲</sup> موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ،

<sup>۳</sup> دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)،

<sup>۴</sup> دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

eghasemi@iust.ac.ir

**چکیده:** در این تحقیق نانو ذرات اکسید آهن مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی تهیه و پایداری کلوییدی آنها با استفاده از سه نوع ماده فعال سطح پلیمری شانه‌ای<sup>۱</sup> بر پایه پلی آکریلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول آکریلات در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. تفاوت مواد فعال سطح شانه‌ای در سه نوع پلی اتیلن گلیکول با وزن ملکولی ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۴۰۰۰ بود که به بدنه هیدروفوب آکریلاتی متصل است. تاثیر پارامترهای دما و زمان واکنش بر اندازه ذرات تشکیل شده مطالعه شد. محدوده دمایی، بین ۲۷ تا ۹۰°C و محدوده زمانی بین ۱۰ تا ۴۰ دقیقه انتخاب شد. برای بدست آوردن نانو ذرات مگنتیت، کلریدهای آهن دو و سه ظرفیتی با تنظیم pH توسط آمونیاک رسوب داده شد. برای بررسی توزیع اندازه ذرات و بررسی پایداری از روش‌های تفرق دینامیک لیزری (DLS) و کدورت سنجی<sup>۲</sup> استفاده شد. اتصال سطحی مواد فعال سطح شانه‌ای بر روی نانو ذرات با استفاده از روش FTIR بررسی شد. نتایج حاصل نشان داد که بسته به نوع فعال سطح شانه‌ای استفاده شده در محیط آبی، اندازه ذرات متفاوت است و فعال سطح با شانه‌های پلی اتیلن گلیکول با وزن ملکولی ۲۰۰۰ برای دستیابی به اندازه ذرات کوچک‌تر و پایداری بهتر، نسبت به دو نوع دیگر مناسب‌تر است. همچنین مشخص شد که مقدار ۲۲ درصد وزنی از این فعال سطحی، دمای سنتز ۷۰°C و زمان واکنش ۲۰ دقیقه، مناسب‌ترین مقادیر برای دستیابی به بیشترین پایداری است. در این شرایط، اندازه هیدرو دینامیکی ذرات ۸۰nm به دست آمد.

**کلید واژه:** فعال سطح پلیمری شانه‌ای، پایداری، نانو ذرات، اکسید آهن، فرو سیال.

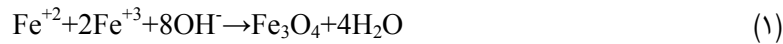
### ۱- مقدمه

فروسیال‌های مغناطیسی سوسپانسیون‌هایی هستند که در آن‌ها نانو ذرات مغناطیسی مانند مگنتیت ( $Fe_3O_4$ )، مگهمیت ( $\gamma-Fe_2O_3$ )، فریت‌های نیکل، کبالت و غیره در داخل یک سیال آبی یا آلی بطور پایدار پراکنده شده‌اند. در این بین، فرو سیال‌های بر پایه مگنتیت و مگهمیت به دلیل ویژگی‌های مغناطیسی و زیست سازگاری مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. این مواد در عکس برداری MRI، رسانش دارو، جوهرهای چاپ، آب‌بندی موتورهای بسیار حساس، انتقال حرارت و غیره استفاده می‌شود [۱-۷]. رایج‌ترین راه سنتز این ذرات، روش هم رسوبی شیمیایی یون‌های نمک آهن دو و سه ظرفیتی در حضور یک باز

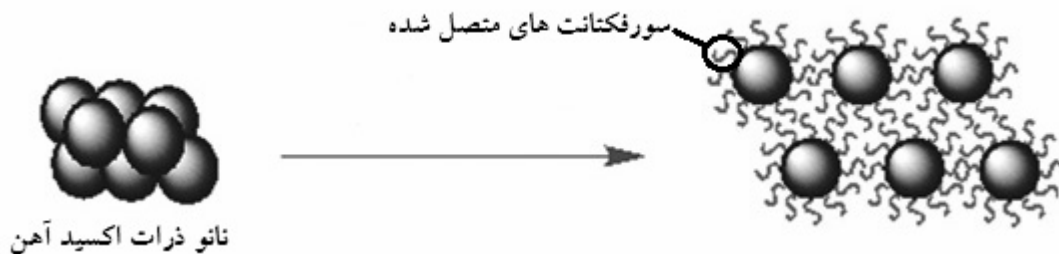
<sup>۱</sup> Comb Polymeric Surfactants

<sup>۲</sup> Turbidimetry

قوی می‌باشد [۸ و ۹]. واکنش تشکیل نانو ذرات، بصورت زیر است:



طبق این واکنش، برای تولید مگنتیت، نسبت مولی اولیه ۲:۱ از  $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$  نیاز است. با توجه به کاربردهای خاص این نانوذرات، پایدار بودن آنها در محیط‌های آبی و آلی در کنترل ویژگی‌های محصولات نهایی نقش ضروری دارد [۹]. برای ایجاد پایداری در نانو ذرات روش‌های مختلفی وجود دارد یکی از روش‌ها، اصلاح سطح ذرات توسط مواد فعال سطحی مختلف است. مواد فعال سطحی معمولاً ترکیبات آلی هستند که دارای گروه‌های آبدوست و آبگریز می‌باشند. گروه‌های آبگریز نقش دم و دنباله را دارد و شامل ترکیباتی رادیکال هیدروکربن است و گروه‌های آبدوست، نقش سر مواد فعال سطحی را دارد که شامل فلزات قلیایی یا بنیان‌های دیگر است. وجود طبیعت دو گانه سبب ویژگی‌های خاصی در این مولکول‌ها می‌شود به طوری که می‌توانند در آب حل شده و در سطح مشترک آب- هوا یا بین دو سطح از دو فاز مختلف تجمع یافته و سبب کاهش کشش سطحی شوند. یکی از کاربردهای مواد فعال سطحی استفاده از آنها در سوسپانسیون‌های کلوئیدی است. از آنجا که در سوسپانسیون‌های حاوی نانوذرات با کاهش اندازه ذرات، حرکت براونی افزایش می‌یابد از این رو ذرات شانس زیادی برای نزدیک شدن به یکدیگر و تشکیل آگلومره دارند. استفاده از مواد فعال سطحی کاتیونی و آنیونی باعث می‌شود یکی از دوسر فعال سطحی‌ها به کلوئید متصل شده و سر دیگرشان به محلول نزدیک می‌شود، بنابراین سرهایی که در محلول قرار دارند همانام بوده و سبب دافعه بین کلوئیدها می‌شوند و در نتیجه از تجمع و بهم پیوستن آنها ممانعت می‌کنند. شکل (۱) نحوه پراکندگی نانو ذرات را توسط جذب مواد فعال سطحی نشان می‌دهد [۱۰ و ۱۱]. سازوکار موجود در این رابطه به سازوکار ممانعت فضایی<sup>۳</sup> معروف است.



شکل ۱- شمایی از پراکندگی نانو ذرات در اثر جذب مواد فعال سطحی [۱۲]

با بررسی‌هایی که ژومان<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۳] انجام دادند مشخص شد که استفاده از دو لایه پوشش مواد فعال سطحی بر روی سطح نانوذرات مگنتیت باعث افزایش میزان پراکندگی می‌شود. آنها از اولئیک‌سدیم به عنوان اولین پوشش و سولفات بنزن ددیکیل سدیم<sup>۵</sup> به عنوان دومین لایه پوشش مواد فعال سطحی بر روی سطح نانوذرات استفاده کردند. پوشش اولئیک‌سدیم بر روی نانوذرات مگنتیت باعث شد که شکل ذرات کروی و متوسط اندازه ذرات ۱۰nm شود.

<sup>3</sup> Steric Repulsion

<sup>4</sup> Xuman

<sup>5</sup> SDBS

پراکنده کردن نانو ذرات اکسید آهن در سیال‌های آلی نسبتاً راحت‌تر از سیال‌های آبی است. از طرفی به دلیل اهمیت کاربردهای پزشکی و لزوم زیست سازگاری فروسیال‌ها، لازم است که این ذرات در محیط آبی پراکنده شوند. استفاده از مواد فعال سطحی‌های بر پایه پلی اتیلن گلیکول در این راستا مناسب تشخیص داده شده است [۱۴]. با این حال تاکنون گزارشی مبنی بر استفاده از فعال سطح پلیمری شانه‌ای بر پایه پلی آکرلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول آکریلات گزارش نشده است. همچنین در کارهای مشابه قبلی [۱۵ و ۱۶] بیشتر بحث سنتز و خواص ریولوژیکی فروسیال‌های بر پایه محیط‌های آلی مورد بررسی قرار گرفته است. در خصوص پراکندگی نانوذرات اکسید آهن در محیط آبی، اطلاعات چندانی از محققین داخلی منتشر نشده است. در این تحقیق، تاثیر عواملی مانند وزن مولکولی مواد فعال سطحی شانه‌ای بر پایه پلی آکرلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول آکریلات بر پراکندگی نانو ذرات مغناطیسی در فرو سیال بر پایه آب مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- روش کار تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

کلریدهای آهن دو ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) و سه ظرفیتی ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، هیدروکسید آمونیوم ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )، محصول شرکت Merck و با خلوص بالاتر از ۹۹٪، آب مقطر و نیز سه ماده فعال سطح پلی آکرلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول آکریلات با شانه‌های پلی اتیلن گلیکول PCA-1000، PCA-2000 و PCA-4000 با نام‌های اختصاری PCA-PCA-1000، PCA-PCA-2000 و PCA-PCA-4000 ساخت موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ استفاده شد.

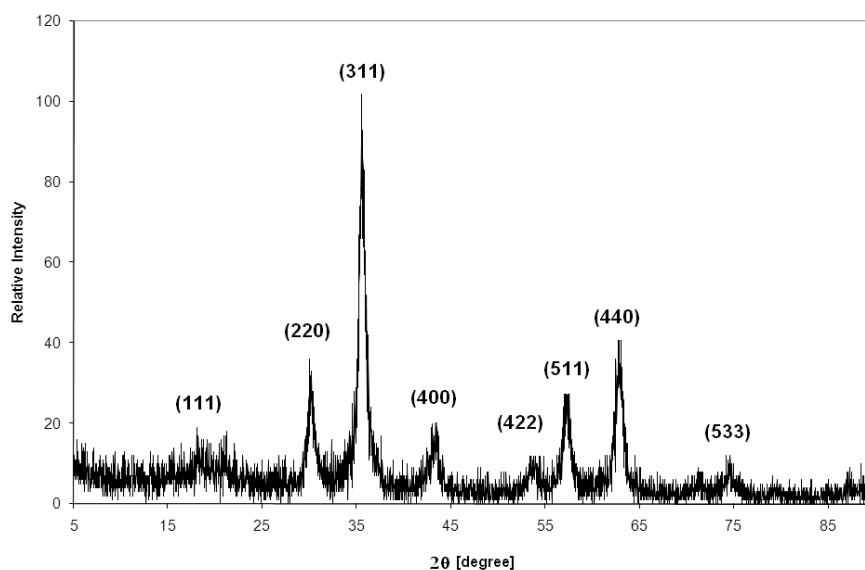
### ۲-۲- روش ساخت فروسیال

برای تهیه نانوذرات مغناطیسی مگنتیت از روش هم‌رسوبی استفاده شد. ابتدا با حل کردن مقادیر مشخص از نمک‌های آهن (II) و آهن (III) که به‌عنوان منابع تولید یون‌های آهن (II) و آهن (III) بودند، محلول‌های یک مولار از هر یک از نمک‌ها تهیه شد. محلول‌های حاصل با نسبت وزنی ۱:۲ از آهن (II): آهن (III) در یک راکتور شیشه‌ای چند دهانه با هم مخلوط شده و با استفاده از همزن مکانیکی به مدت ۵ min در دمای انتخاب شده هم‌زده شد. در این مرحله رنگ محلول نارنجی رنگ بود. در تمام مراحل سنتز، برای جلوگیری از اکسید شدن  $\text{Fe}^{2+}$  به  $\text{Fe}^{3+}$  از اتمسفر خنثی استفاده شد. برای این کار، در تمام مراحل سنتز، گاز نیتروژن به محلول تزریق شد. در هر نمونه، مقدار و نوع مشخصی از مواد فعال سطحی (طبق جدول ۲) افزوده و مجدداً به مدت ۱۰ min هم‌زده شد و در نهایت با استفاده از افزودن سریع ۷۰ ml محلول ۲۵٪ بازی هیدروکسید آمونیوم و افزایش دور هم‌زدن pH محلول به ۱۱ رسانیده شد. به محض افزودن باز، رنگ محلول سیاه رنگ شد. بعد از گذشت زمان لازم جهت به هم‌زدن محلول و یکنواختی آن، عمل هم‌زدن متوقف و رسوب سیاه حاصل به روش ته‌نشینی به کمک آهنربا از محلول جدا و محلول باقی‌مانده از آن سرریز شد. برای جدا کردن کامل آمونیاک و پایین آوردن pH به حدود ۷ عملیات شستشو چندین بار با آب مقطر تکرار شد و در نهایت به منظور پراکنده کردن ذرات در سیال (آب) رسوب به دست آمده در مقدار ۱۵ cc آب دی یونیزه ریخته و به مدت ۵ min تحت التراسونیک قرار گرفت.

برای بررسی توزیع اندازه ذرات از آنالیز تفرق دینامیک لیزری استفاده شد برای این کار از دستگاه Brookhaven مدل PLUS 90 با دقت اندازه‌گیری بین ۶۰۰۰-۱ nm استفاده گردید. برای انجام این آزمون ابتدا نمونه‌ها تا حد لازم برای عبور نور با آب، رقیق شد و قبل از اندازه‌گیری به مدت ۱-۲min توسط همگن‌ساز<sup>۶</sup> همگن شدند. برای بررسی پایداری فروسیال از آزمون کدورت‌سنجی<sup>۷</sup> استفاده شد. این آزمون براساس اندازه‌گیری شدت عبور نور در طول موج مرئی از یک سیال کلئیدی است. برای انجام این آزمون نمونه‌ها رقیق گردیده و به صورت تابعی از زمان مورد بررسی قرارگرفت. برای انجام این آزمون از دستگاه مدل HACH-2100AN استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب به دست آمده را بدون اعمال سورفکتانت نشان می‌دهد. از این شکل مشخص است که به جز فاز مگنتیت فاز فرعی دیگری مشاهده نمی‌شود. لازم به ذکر است که ویژگی‌های ابعادی و مورفولوژی ذرات مگنتیت به دست آمده در کارهای قبلی اعضای این گروه مورد سنجش قرار گرفته است [۱۵ و ۱۶] که براین اساس، میانگین اندازه ذرات طبق آنالیز میکروسکوپ نوری عبوری TEM معادل ۱۱nm گزارش شده است. از این رو در این تحقیق با توجه به مشابهت کامل روش سنتز، از ارایه نتایج آزمون TEM صرفنظر می‌شود.



شکل ۲- آنالیز پراش اشعه ایکس نانو ذرات اکسید آهن

معیار پایداری فروسیال، دستیابی به کمترین میانگین اندازه آگلومرها در نظر گرفته شد و اندازه هیدرودینامیکی ذرات با استفاده از روش DLS در شرایط مختلف بررسی شد. جدول ۱ نمونه‌های مختلف و شرایط تهیه آنها را نشان می‌دهد. پس از آماده سازی، وضعیت پایداری در ابتدا به صورت چشمی مورد مقایسه قرار گرفت [۱۷]. این جدول نشان می‌دهد که تنها نمونه‌هایی که حاوی حدود ۲۲ درصد وزنی مواد فعال سطحی بودند نسبت به سایر نمونه‌ها از پایداری بیشتری برخوردارند. همچنین از این

<sup>6</sup> Homogenizer

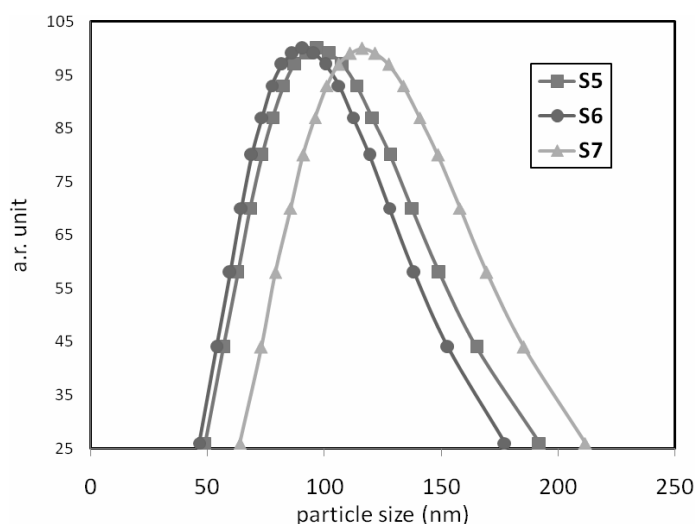
<sup>7</sup> Turbidimeter

جدول نشان می‌دهد که ماده فعال سطحی PCA-2000 با مقدار ۲۲ در صد وزنی نسبت به دو مواد فعال سطحی دیگر در شرایط مختلف دما و زمان سنتز دارای میانگین اندازه آگلومره‌های کوچکتر و در نتیجه محدوده پایداری گسترده‌تری است.

جدول ۱- آماده سازی نمونه‌های مختلف برای بررسی خواص

نمونه	نوع باز	نوع محیط	دما (°C)	زمان واکنش (min)	نوع مواد فعال سطحی	مقدار مواد فعال سطحی (wt%)	وضعیت
S1	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-1000	۱۲	ناپایدار
S2	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-1000	۲۲	پایدار
S3	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-1000	۲۷	ناپایدار
S4	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-2000	۱۲	ناپایدار
S5	آمونیاک	آب	۷۰	۱۰	PCA-2000	۲۲	پایدار
S6	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-2000	۲۲	پایدار
S7	آمونیاک	آب	۷۰	۴۰	PCA-2000	۲۲	پایدار
S8	آمونیاک	آب	۲۷	۲۰	PCA-2000	۲۲	پایدار
S9	آمونیاک	آب	۴۰	۲۰	PCA-2000	۲۲	پایدار
S10	آمونیاک	آب	۹۰	۲۰	PCA-2000	۲۲	پایدار
S11	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-2000	۲۷	ناپایدار
S12	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-4000	۱۲	ناپایدار
S13	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-4000	۲۲	پایدار
S14	آمونیاک	آب	۷۰	۲۰	PCA-4000	۲۷	ناپایدار

بر اساس این جدول، از بین مقادیر ۱۲، ۲۲ و ۲۷ درصد وزنی از عامل‌های سطحی PCA-1000، PCA-2000 و PCA-4000 تنها مقدار ۲۲ درصد وزنی منجر به ایجاد پایداری می‌شود. از این رو در ادامه، تمام بررسی‌ها بر اساس مقدار ۲۲ درصد وزنی انجام و بر روی نمونه‌هایی که در ظاهر پایدار بودند آزمون DLS انجام شد.



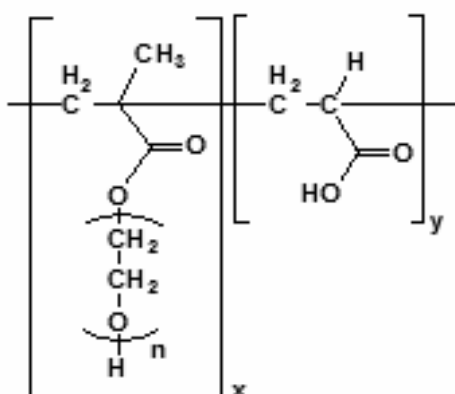
شکل ۳- مقایسه توزیع اندازه ذرات در ۳ نمونه بر پایه آب با مقادیر یکسان عامل‌های سطحی

PCA-1000، PCA-2000، PCA-4000

در شکل ۳ توزیع اندازه هیدرودینامیکی ذرات (نتیجه آزمون DLS)، برای سه نمونه S2، S6 و S13 مقایسه شده و میانگین اندازه ذرات به دست آمده در جدول ۲ قابل مشاهده است. طبق این نتایج، نمونه S6 نسبت به دو نمونه دیگر دارای میانگین و توزیع اندازه ذرات کمتری است. در شکل ۴ شمایی از ساختار مواد فعال سطحی شانه‌ای دیده می‌شود. بر اساس این شکل، این نوع مواد فعال سطحی دارای ساختار شانه‌ای است. مواد فعال سطحی PCA-2000، طول شاخه هیدروکسیلی دارای تعداد ۴۵ واحد اتوکسی است که ظاهراً در مقایسه با نوع PCA-1000 و PCA-4000 که به ترتیب دارای ۲۵ و ۶۵ واحد اتوکسی است، شرایط بهتری را برای پایداری فراهم می‌کند. این موضوع نشان می‌دهد که طول شاخه پلی اتیلن گلیکول بلندتر الزاماً نمی‌تواند منجر به پایداری بهتر شود.

جدول ۲- نتایج آزمون DLS برای نمونه‌های ظاهراً پایدار با غلظت ۲۲ درصد وزنی.

نمونه	میانگین اندازه هیدرودینامیکی ذرات (nm)	نوع پوشش سطحی
S2	۱۰۶	PCA-1000
S6	۹۸	PCA-2000
S13	۱۲۷	PCA-4000

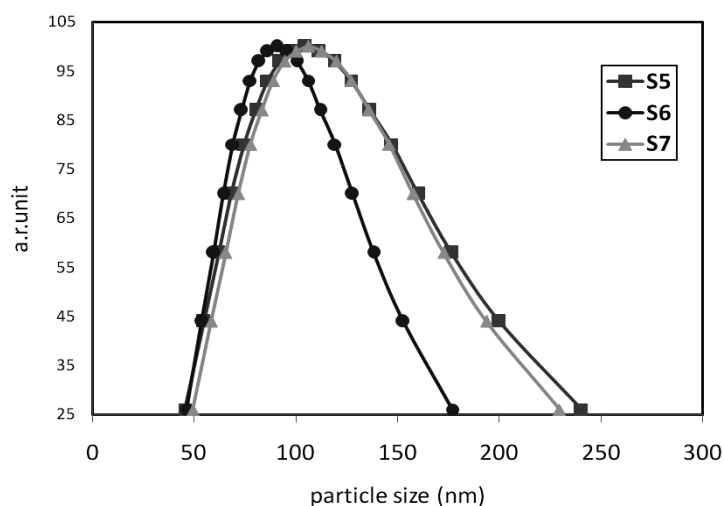


شکل ۴- ساختار مواد فعال سطحی شانه‌ای به عنوان عامل سطحی آنیونی

برای بررسی اثر زمان واکنش بر اندازه ذرات حاصل، سه زمان ۱۰ و ۲۰ و ۴۰ min (نمونه‌های S5، S6 و S7) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ وضعیت توزیع اندازه ذرات و جدول ۳ میانگین اندازه‌های به دست آمده برای این نمونه‌ها را نشان داده می‌دهد. بر این اساس مشخص است که نمونه S6 با زمان ۲۰ min کمترین اندازه ذرات را داراست. نکته جالب این است که نتیجه حاصل برای دو نمونه S5 و S7 تا حد زیادی مشابه است. به عبارت دیگر زمان‌های خارج از محدوده بهینه (۲۰ min) تا یک حد مشخص آگلومره می‌شوند. به نظر می‌رسد که برای نشستن مناسب مواد فعال سطحی بر روی ذرات زمان مناسب لازم است و این امری طبیعی است اما آگلومره شدن ذرات در زمان‌های بالاتر از حد بهینه را می‌توان به دلیل برهمکنش شاخه‌های مواد فعال سطحی و پدیده دپلشن<sup>۸</sup> دانست که منجر به آگلومراسیون می‌شوند [۱۱].

<sup>8</sup> Depletion

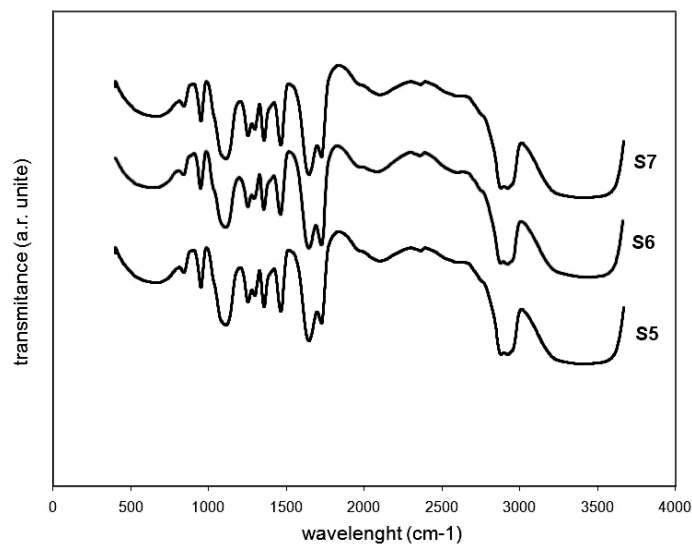




شکل ۵- مقایسه توزیع اندازه ذرات در ۳ نمونه بر پایه آب با عامل سطحی PCA-2000 در زمان‌های مختلف واکنش ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه

جدول ۳- میانگین اندازه آگلومرها در زمان‌های مختلف واکنش ۱۰، ۲۰ و ۴۰ دقیقه

نمونه	اندازه متوسط آگلومرها (nm)	نوع پوشش سطحی
S5	۱۱۴	PCA-2000
S6	۹۸	PCA-2000
S7	۱۱۹	PCA-2000

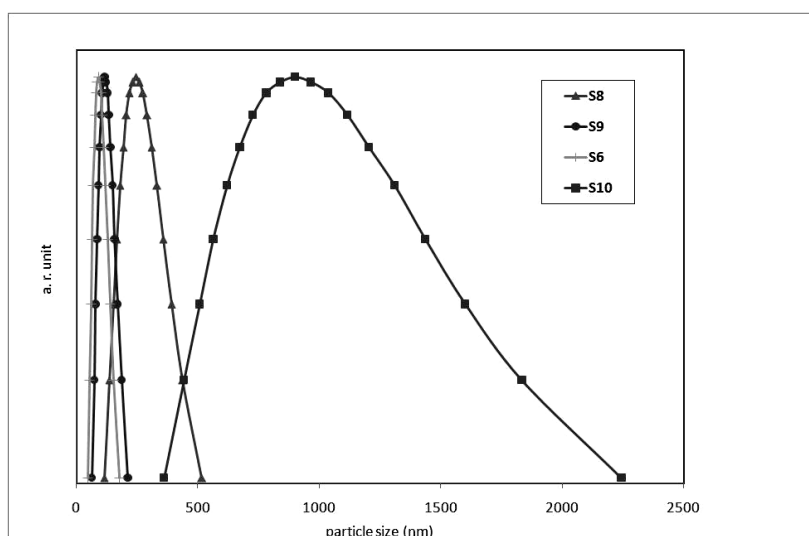


شکل ۶- الگوی FTIR نمونه‌های S5، S6 و S7

شکل ۶ الگوی FTIR نمونه‌های S5، S6 و S7 را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در عدد موج ۱۱۰۸ مربوط به ارتعاشات کششی C-O مربوط به پلی اتیلن گلیکول PCA-2000 است و پیک‌های محدوده ۱۳۵۵ و ۱۴۶۱ به ترتیب مربوط به C-H خمشی مربوط به گروه‌های متیل و CH<sub>2</sub> و پیک موجود در عدد موج ۱۶۴۳ مربوط به گروه کربونیل عامل کربوکسیل اسید در

بدنه ماده فعال سطحی است و پیک موجود در محدوده ۲۹۲۲ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H پلی اتیلن گلیکول متصل شده به بدنه آکرلیک است و در نمونه مربوط به زمان ۲۰ دقیقه بیشترین جذب در این عدد موج مشاهده می‌شود و نشان دهنده آن است که عامل سطحی در زمان ۲۰ دقیقه به نحو بهتری بر روی سطح نانو ذرات قرار گرفته است.

نمونه فروسیالی که با عامل سطحی PCA-2000 در زمان ۲۰ min سنتز شد در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، بر روی نمونه‌های مربوط به دماهای ۲۷، ۴۰، ۷۰، ۹۰ درجه سانتی‌گراد آزمون DLS انجام شد. منحنی توزیع اندازه آگلومرها در شکل ۷ و میانگین آنها در جدول ۴ قابل مشاهده است. همان‌طور که این شکل نشان می‌دهد با افزایش دما تا ۷۰°C، اندازه ذرات کاهش می‌یابد ولی اگر دما بیشتر افزایش یابد اندازه ذرات افزایش نشان می‌دهد. اثراتی که افزایش دما در سیستم فروسیال ایجاد می‌کند عمدتاً عبارتند از: افزایش انرژی حرارتی سیستم و افزایش قابلیت انعطاف شاخه‌های آلی عامل‌های فعال سطحی. بدیهی است که برهم‌کنش‌های دیگر مانند برهم‌کنش استریک، دپلشن، و واندروالس نیز در این راستا به طور مستقیم یا غیر مستقیم تحت تاثیر قرار می‌گیرند. با افزایش دما تا یک حد مشخص، عامل‌های سطحی بهتر می‌توانند روی سطح قرار گیرند و انرژی گرمایی ذرات بالاتر برده می‌شود؛ برهم‌کنش‌های دافعه‌ای افزایش یافته و در نتیجه پایداری بیشتر می‌شود. اما اگر دما بیش از اندازه بالا رود عامل‌های سطحی که روی سطح نانو ذرات قرار گرفته‌اند تحت تاثیر عامل بی‌نظمی و ارتعاشات، از روی سطح جدا شده و در نتیجه اندازه ذرات افزایش می‌یابد.

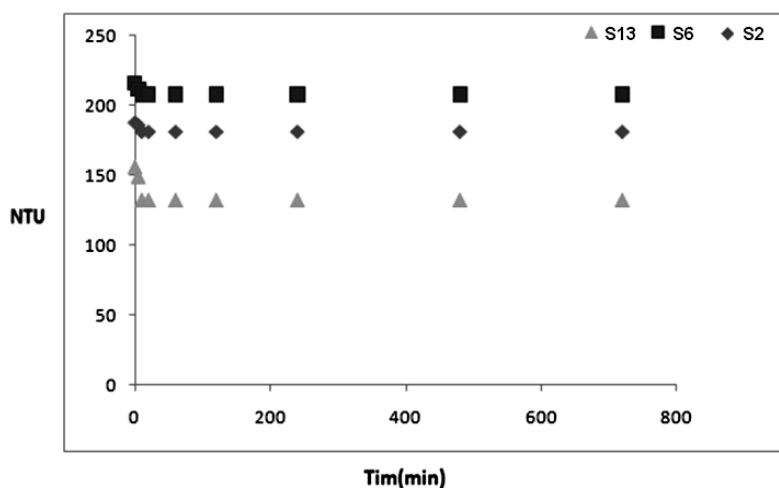


شکل ۷- مقایسه توزیع اندازه ذرات در ۴ نمونه بر پایه آب با عامل سطحی PCA-2000 در دماهای مختلف

جدول ۴- میانگین اندازه آگلومرها در نمونه‌های مربوط به دماهای مختلف

نوع پوشش سطحی	اندازه متوسط آگلومرها (nm)	نمونه
PCA-2000	۹۸	S6
PCA-2000	۲۷۱	S8
PCA-2000	۱۲۴	S9
PCA-2000	۱۰۵۰	S10

نتیجه بررسی پایداری فروسیال با زمان در سه نمونه S2، S6، S12 که از آزمون کدورت سنجی نسبی به دست آمده است در شکل ۸ دیده می‌شود. از این شکل مشخص است که شاخص عبور نور با زمان تنها در محدوده باریکی از شروع آزمایش کمی افت نشان می‌دهد ولی پس از آن به یک مقدار ثابت رسیده و بدون تغییر می‌ماند. کاهش ابتدایی به وجود ذرات آگلومره و عدم پایداری در سیستم مربوط می‌شود. ثابت ماندن مقدار عبور در بازه‌ای از زمان، نشان دهنده پایداری سیستم و پراکندگی مناسب بخش قابل توجهی از نانو ذرات مغناطیسی است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود نمونه S6 با توجه به شرایط، با گذشت زمان از پایداری بیشتری برخوردار است. البته باید توجه کرد که در این آزمون مشابه آزمون DLS جهت عبور نور مجبور به رقیق کردن نمونه بودیم. چرا که به دلیل کدر بودن سیستم و ضریب شکست نسبتاً بالای اکسید آهن میزان عبور نور از فروسیال غلیظ بسیار مشکل بود. بنابراین شرایط نمونه‌های مورد سنجش با نمونه‌های اصلی از نظر غلظت تفاوت دارند ولی می‌توان به عنوان معیاری در نظر گرفته شود. روش چشمی برای نمونه‌های نسبتاً پایدار، دقت لازم را ندارد ولی روش کدورت‌سنجی به دلیل سادگی آزمون، سرعت سنجش و تعداد نقاط اندازه‌گیری در طی زمان روشی قابل اعتماد است.



شکل ۸- آزمون کدورت سنجی از نمونه‌های پایدار شده S2، S6 و S13 با عامل‌های سطحی PCA-1000 و PCA-2000 و PCA-4000

#### ۴- نتیجه‌گیری

نانو ذرات اکسید آهن نوع مگنتیت با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز و پایداری سوسپانسیونی این ذرات در فروسیال بر پایه آب در حضور سه نوع ماده فعال سطح پلیمری شانه‌ای بر پایه پلی آکرلیک اسید-پلی اتیلن گلیکول آکریلات بررسی شد. مشخص شد که ماده فعال سطحی حاوی شانه‌های پلی اتیلن گلیکول با وزن مولکولی ۲۰۰۰ برای دستیابی به پایداری و پراکندگی بهتر ذرات از دو نوع دیگر که دارای وزن مولکولی ۱۰۰۰ و ۴۰۰۰ بودند، است. نتایج نشان داد که این مورد حتی با بررسی‌های چشمی نیز قابل تشخیص است. تاثیر دما و زمان نشان داد که این عوامل در اندازه ذرات نهایی و در نتیجه پایداری کاملاً موثر هستند و برای دستیابی به نتیجه صحیح دارای یک مقدار بهینه می‌باشند. مقادیر بهینه برای دما و زمان واکنش به ترتیب ۷۰ درجه سانتیگراد و ۲۰ دقیقه به دست آمد و مشخص شد که میانگین اندازه ذرات در این وضعیت حدود ۸۰ نانو متر است.

## مراجع

1. M. Faraji, Y. Yamini and M. Rezaee, Magnetic Nanoparticles: "Synthesis, stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications", Journal of the Iranian Chemical Society, 7 [1]:1-37(2010).
2. R. Y. Hong, B. Feng, L. L. Chen, G. H. Liu, H. Z. Li, Y. Zheng, D. G. Wei, "Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles", Biochemical Engineering Journal, 42[3] :290-300 (2008).
3. B. Chertoka, B. A. Moffatab, A. E. David, "Iron oxide nanoparticles as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors", Biomaterials, 29,:487-496(2008).
4. A. P. Astalan, F. Ahrentorp, C. Johansson, K. Larsson, A. krozer, "Biomolecular reactions studied using changes in Brownian rotation dynamics of magnetic particles", Biosens, Bioelectron, 19: 945-951 (2004).
5. J. Philip, T. Jayakumar, P. K. Sundarman, B. Raj, "A tunable optical filter", Meas. Sci. Technol, 14 [3]:1289-1294(2003).
6. S. Ban, V. Korenivski, "Pattern storage and recognition using ferrofluids", J. Appl. Phys. 99: 08R907 (2006).
7. R. L. Vander wal, T. M. Tich, "Comparative flame and furnace synthesis of single-walled carbon nanotubes Chem." Phys. lett. 336: 24 (2001).
8. T. Tsuchiya, Y. Miyake, T. Shigehisa, A. Tomita, M. Watanabe, "Kinetics of magnetite formation in a three-phase system", J. Chem. Eng. Jpn. 38: 509 (2005).
9. Ajay Kumar Gupta and Stephen Wells, "Surface-Modified Superparamagnetic Nanoparticles for Drug Delivery: Preparation, Characterization, and Cytotoxicity Studies66 IEEE Transactions on nanobioscience", 3: 66 (2004).
10. I. Kazeminezhad, S. Mosivand, "Effect of Surfactant Concentration on Size and Morphology of Electrooxidated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles", in the proceeding of 3rd Conference on Nanostructures, Kish island (2010).
11. K. C. Birdi, Handbook of surface and colloid chemistry, 2nd ed. (CRC Press LLC, 2003).
12. Xiao-kun Maa, Nam-Hee Lee, Hyo-Jin Oh, Jae-Woo Kim, Chang-Kyu Rhee, Kyoung-Soon Park, Sun-Jae Kim, "Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles

- by a cationic surfactant Colloids and Surfaces" A: Physicochemical and Engineering Aspects, Colloids and Surfaces, 358[1-3]: 172-176 (2010).
13. Xuman Wang, Caining Zhang a, Xiaoliang Wang b, Hongchen Gu, "The study on magnetite particles coated with bilayer surfactants", Applied Surface Science, 253[18]: 7516-7521 (2007).
14. E. Ghasemi, A. Mirhabibi, M. Edrissi, "Synthesis and Rheological Properties of an Iron Oxide Ferrofluid", J. Magn. Magn. Mat., 320: 2635-2639 (2008).
۱۵. مؤده محمدعلیزاده هنجنی، ابراهیم قاسمی، "تاثیر دما و اتمسفر بر ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن"، هشتمین کنگره سرامیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، اردیبهشت ۱۳۹۰.
16. J. L. Viota, M. Rasa, S. Scana, A. P. Philipse, "Stability of mixtures of charged silica, silica-alumina, and magnetite colloids", Journal of Colloid and Interface Science, 290: 419-425(2005).



## تأثیر نوع کربن و دما بر سنتز کامپوزیت $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$ به روش احیای آلومینوترمی

الهه خوش امید<sup>۱</sup>، رحیم نقی زاده<sup>۲</sup>، حمیدرضا رضایی<sup>۲</sup>، سعید باغشاهی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی،

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

<sup>۳</sup> دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)

e.khoshomid@yahoo.com

**چکیده:** نیتريد و کربونیتريد تیتانیوم دارای نقطه ذوب بالا، مقاومت شیمیایی خوب در برابر سرباره‌ها می‌باشند و کامپوزیت آنها با اکسیدها و غیراکسیدهای دیگر، پتانسیل خوبی برای کاربرد دارد. هدف از این تحقیق، بررسی سنتز کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$  با استفاده از مواد اولیه  $MgO$ ،  $Al$ ،  $TiO_2$  به روش احیای آلومینوترمی در بستر کک است. مواد اولیه فوق بدون افزودنی و یا با افزودنی دوده کربن و شکر مخلوط شدند و پس از پرس، نمونه‌ها در بستر کک در دماهای  $1600-1200^\circ C$  در کوره الکتریکی پخت گردیدند. نتایج الگوی اشعه X نشان داد که در کلبه نمونه‌ها در دمای  $1300-1200^\circ C$  فازهای موجود شامل اسپینل  $(MgAl_2O_4)$ ، تیتانات منیزیم  $(MgTi_2O_5)$  یا محلول جامد آن با تیتانات آلومینیوم، کورانوم، روتایل و اکسیدهای فرعی آن و پری‌کلاز می‌باشد. با ادامه حرارت دادن در نمونه‌های بدون افزودنی و با افزودنی دوده کربن در دمای  $1600^\circ C$  کامپوزیت  $(MgAl_2O_4-Ti(C, N))$  به طور کامل تشکیل می‌گردد، ولی در نمونه‌های حاوی شکر تشکیل کامل این کامپوزیت در دمای  $1400^\circ C$  رخ داد.

**کلید واژه:** کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$ ، احیای آلومینوترمی.

### ۱- مقدمه

اسپینل  $MgAl_2O_4$  دارای نقطه ذوب بالا ( $2135^\circ C$ )، مقاومت به شوک حرارتی بالا و مقاومت خوب در سرباره‌های قلیایی، می‌باشد و به صورت کامپوزیت اکسیدی با منیزیا، کرومیت و  $CaZrO_3$  به عنوان دیرگداز در کوره‌های فولادسازی، صنایع غیرآهنی مثل مس، سرب و روی و قسمت پخت کوره سیمان کاربرد دارد [۱].  $TiC$  و  $TiN$  ترکیبات غیراکسیدی با نقطه ذوب بالا به ترتیب  $3260^\circ C$  و  $2950^\circ C$ ، سختی بالا به ترتیب  $30$  و  $20$  در سیستم ویکرز، دانسیته مناسب به ترتیب  $4/93 \text{ gCm}^{-3}$  و  $5/40$  و هدایت حرارتی به ترتیب  $21 \text{ Wm}^{-1}k^{-1}$  و  $19$  و مقاومت شیمیایی بالا می‌باشند [۲، ۳].  $TiC$  و  $TiN$  دارای ساختمان مکعبی نمک طعام هستند که کاملاً در هم حل شده و کربونیتريد‌های مختلف تیتانیوم  $(Ti(C_x, N_{1-x}))$  با خواصی مشابه با  $TiC$  و  $TiN$  می‌دهند [۴]. بنابراین کامپوزیت‌های مختلف حاوی  $TiC$  یا  $TiN$  یا  $Ti(C, N)$  می‌توانند دارای کاربردهای متنوعی در سرامیک‌های مهندسی دما بالا، پوشش‌ها و دیرگداز باشند. از جمله این کامپوزیت‌ها،  $Al-TiC$  [۵]،  $Ni-TiC$ ،  $Fe-TiC$  [۶]،  $TiN-TiB_2$ ،  $TiN-AlN$ ،  $Ti(C, N)-SiC$ ،  $Al_2O_3-TiN$  و  $MgAl_2O_4-TiN$  می‌باشد. هدف از این تحقیق سنتز پودر کامپوزیتی  $MgAl_2O_4-Ti(C, N)$  است که پتانسیل خوبی برای کاربرد به عنوان دیرگدازهای آستر پاتیل فولاد دارد و در نسوزهای حاوی کربن به صورت درجا تشکیل می‌گردد [۷]. بنابراین مطالعه روی تأثیر افزودن کربن بر روی تشکیل کامپوزیت بسیار اهمیت دارد.

برای تهیه پودر کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  می توان دو روش کلی سنتز جداگانه هر کدام از اجزا و سپس مخلوط کردن آنها و سنتز با هم آنها را در نظر گرفت. برای سنتز باهم این پودر کامپوزیتی روش احیای آلومینوترمی و نیتریده کردن به کار رفته است [۷،۸]. در این روش از مخلوط پودرهای آلومینیوم (Al)،  $TiO_2$  و  $MgO$  استفاده شده است که پس از مخلوط کردن در دماهای مختلف در اتمسفر نیتروژنی پخت انجام شده است [۷،۸]. بررسی تأثیر افزودن گرافیت تا ۵ درصد وزنی بر تشکیل فاز  $Ti(C,N)$ ، تغییرات دانسیته و پارامتر شبکه و همچنین تأثیر افزودن آلومینا تا ۲۰٪ وزنی بر تشکیل فاز اسپینل و پارامترهای آن از جمله موارد قبلی مورد تحقیق می باشد [۷،۸]. نتایج این تحقیق نشان داده می دهد که افزودن گرافیت در مخلوط 8Al- $6TiO_2-4MgO$  منجر به تشکیل محلول جامد  $Ti(C,N)$  می شود و با افزایش میزان گرافیت دانسیته بالک کاهش و تخلخل ظاهری نمونه افزایش می یابد [۷]. تأثیر افزودن  $\alpha-Al_2O_3$  بر کامپوزیت  $MgAl_2O_4-TiN$  نشان داده که با افزایش مقدار  $\alpha-Al_2O_3$ ، به دلیل تشکیل اسپینل غنی از آلومینا پارامتر شبکه اسپینل کاهش می یابد [۷]. تأثیر نوع کربن و دما در سیستم 8Al- $6TiO_2-4MgO$  به منظور تشکیل کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  به ویژه در بستر کک در منابع کمتر مورد بررسی قرار گرفته است که در این تحقیق به موضوع فوق پرداخته شده است.

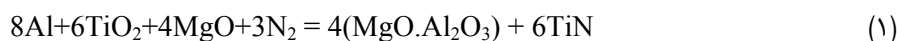
## ۲- فعالیت های تجربی

در انجام این پروژه از مواد اولیه ای چون پودر آلومینیوم صنعتی (خلوص ۹۸٪، اندازه ذرات زیر ۴۵ میکرومتر)، تیتانیای مرک (Merck 1008081000) (خلوص ۹۹٪،  $3\mu m$ )، منیزیای مرک (Merck1058621000)، دوده کربن (شرکت ایران کربن با نام تجاری ۶-۷)، شکر خوراکی و رزین نوالاک استفاده شد. جدول ۱ آنالیز شیمیایی مواد مورد استفاده را نشان می دهد.

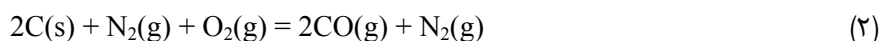
جدول ۱- آنالیز مواد اولیه (درصد وزنی)

نوع ماده اولیه	CaO	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	MgO
منیزیای مرک	۱	۰/۰۵	-	>۹۸
تیتانیای مرک	-	<۰/۰۵۵	>۹۹	-

برای تهیه کامپوزیت های  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  به روش آلومینوترمی، مواد اولیه شامل پودر آلومینیوم، تیتانیا، منیزیا مطابق با نسبت استوکیومتری معادله ۱ با هم مخلوط و آسیاب شدند [۷،۸].



نیتروژن موجود در معادله (۱) از بستر کک تأمین می شود. همان طور که می دانیم هوا شامل ۲۱٪ اکسیژن و ۷۹٪ نیتروژن می باشد. در بستر کک معادله (۲) اتفاق می افتد و پیوسته گاز  $CO$  و  $N_2$  تشکیل می شود [۹].



سه نوع نمونه با ترکیب استوکیومتری و مطابق با معادله ۱ تهیه شد: نمونه (۱) بدون افزودنی با کد EB که حاوی مخلوط پودری  $MgO$  و  $TiO_2$  مطابق درصد وزنی جدول ۲ می باشد. نمونه (۲) حاوی افزودنی دوده کربن با کد EC که مقدار ۱۰٪ دوده

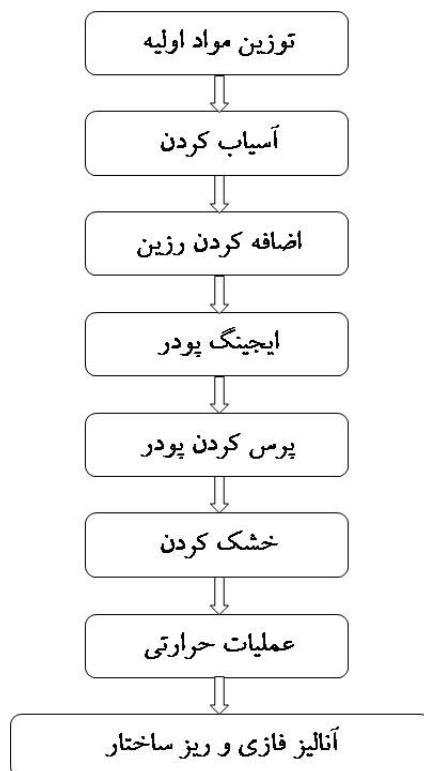


کربن به عنوان افزودنی به ترکیب استوکیومتری معادله ۱ اضافه شده است مطابق برخی از منابع این مقدار کربن می تواند محیط احیایی قوی در درون نمونه ایجاد کند [۱۰]. نمونه (۳) با کد ES که از ۶۶/۶۷٪ شکر (محلول ۳۰٪ در آب) که مقدار ۱۰٪ کربن باقی مانده ایجاد می کند، به جای دوده کربن استفاده شد. نحوه آماده سازی نمونه های حاوی شکر بدین صورت بود که ابتدا ۳۰ gr شکر در ۷۰ cc آب داغ (۳۰٪ شکر) به خوبی حل شد و به مقدار  $TiO_2$  برابر با مقدار استفاده شده در نمونه های EB و EC به محلول اضافه شد و به هم زده شد سپس محلول در خشک کن در دمای  $120^{\circ}C$  خشک گردید. مواد خشک شده از ظرف تراشیده شدند و با مقدارهای ذکر شده ی پودرهای Al و MgO مخلوط شد و قبل از شکل دادن پرس به منظور تبدیل شکر به کربن در دمای  $300^{\circ}C$  حرارت داده شدند.

جدول ۲- فرمولاسیون نمونه های تهیه شده به روش آلومینوترمی (درصد وزنی)

شکر	دوده کربن	Al	MgO	$TiO_2$	کد	نوع نمونه	
		۲۵/۳۳	۱۸/۶۷	۵۶/۰۰	EB	بدون افزودنی	۱
	۱۰/۰۰	۲۵/۳۳	۱۸/۶۷	۵۶/۰۰	EC	با افزودنی دوده کربن	۲
۶۶/۶۷	-	۲۵/۳۳	۱۸/۶۷	۵۶/۰۰	ES	با افزودنی شکر	۳

مراحل کلی تهیه نمونه ها در چارت شکل ۱ آورده شده است. مخلوط های پودری تهیه شده با ۳٪ رزین نوالاک مخلوط شده و پس از گذراندن مرحله پیرسازی (aging) مقدار ۱/۵ گرم پودر در قالب با قطر ۱۰mm و ارتفاع ۱۰mm تحت پرس تک محور با فشار ۱۰۰ MPa قرار گرفت.



شکل ۱- مراحل ساخت و مطالعه نمونه ها

نمونه‌ها پس از خشک شدن در بستر کک در بوته سر بسته قرار داده شدند، سپس در کوره الکتریکی قرار گرفتند و در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ درجه سانتیگراد و زمان نگهداری ۳h تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. برای آنالیز فازی از روش پراش پرتو ایکس استفاده شد. آنالیز XRD توسط دستگاه دیفراکتومتر PHILIPS مدل PW1800 با هدف مس (CuK $\alpha$ )، فیلتر نیکل و ولتاژ کاربردی ۳۰KV و سرعت ۰/۰۲ °/Sec گرفته شد. به منظور بررسی ریزساختاری ابتدا نمونه‌های مناسبی از نمونه‌های بعد از عملیات حرارتی انتخاب شدند. سپس توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی شرکت TE SCAN مدل VEGAII XMU مورد مطالعه ریزساختاری قرار گرفتند. میکروسکوپ مجهز به آشکارساز آنالیز عنصری EDS بود. پارامتر شبکه با در نظر گرفتن ساختمان مکعبی از رابطه ۳ و ۴ با استفاده از الگوی XRD محاسبه شد.

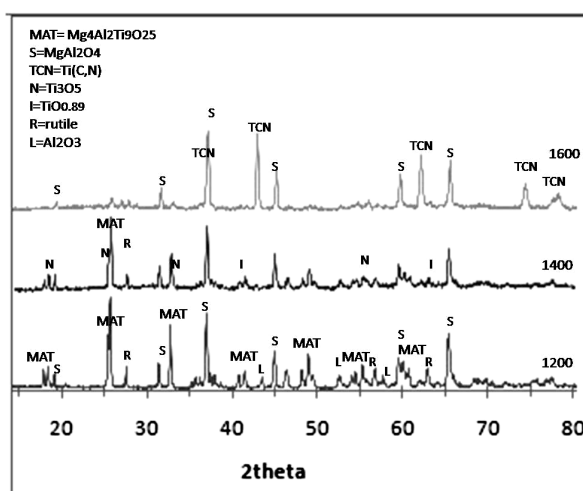
$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

$$a = \lambda (\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}) / 2\sin\theta \quad (4)$$

که در این روابط a پارامتر شبکه،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس، h، k و l اندیس‌های میلر و  $\theta$  نصف زاویه  $2\theta$  به درجه می‌باشد.

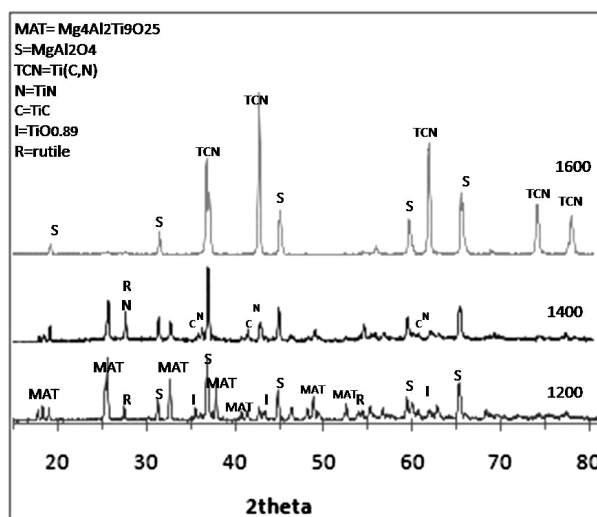
### ۳- نتایج و بحث

الگوی XRD نمونه‌های بدون کربن پخت شده در دماهای مختلف در شکل (۲) نشان داده شده است. در دمای ۱۲۰۰°C فازهای  $MgAl_2O_4$ ،  $Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$  به عنوان فازهای اصلی و فازهای کوراندوم و روتایل به عنوان فازهای فرعی شناسایی شدند. همپوشانی پیک‌های  $MgTi_2O_5$  و  $Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$  تشخیص آنها را از هم مشکل می‌سازد، بنابراین یا فاز  $MgTi_2O_5$ (MT) و یا فاز  $Mg_4Al_2Ti_9O_{25}$ (MAT) یا هر دوی آنها تشکیل شده است ولی احتمال تشکیل MAT بیشتر می‌باشد. از آنجاییکه افزودن MgO به تیالیت موجب افزایش پایداری تا حدود ۸۰ ساعت نسبت به نمونه خالص می‌گردد بنابراین از نظر سینستیک فاز MAT از فاز MT پایدارتر بوده بنابراین احتمال تشکیل آن بیشتر است [۱۱].



شکل ۲- الگوی XRD نمونه بدون افزودنی (EB) سنتز شده در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ به مدت ۳h به روش آلومینوترمی

سیستم مورد مطالعه دارای ذرات Al، TiO<sub>2</sub>، MgO، C می‌باشد. C در نمونه بدون افزودنی کربن از رزین، در نمونه با افزودنی کربن از دوده کربن و رزین و در نمونه شکری از رزین و باقیمانده حاصل از شکر حاصل می‌گردد. اتمسفر حاوی گازهای CO و N<sub>2</sub> می‌باشد. در این حالت با حرارت دادن در دمای ۶۷۰°C، Al ذوب می‌شود و پس از شکافتن پوسته اکسیدی خود مابین ذرات مختلف جاری می‌شود. در این صورت Al می‌تواند TiO<sub>2</sub> را احیا کند و آن را تبدیل به TiO<sub>2-x</sub>، Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>، TiO و Ti کرده و خود تبدیل به Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌شود. فاز Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>25</sub> محلول جامد MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> در Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> است که با نسبت مولی ۴ به ۱ حاصل شده است و به صورت (MAT) نمایش داده می‌شود [۱۲]. با افزایش دما محیط احیایی تر شده و TiO<sub>2</sub> بیشتری توسط Al یا کربن یا محیط گازی CO احیا می‌شود و در نتیجه واکنش میان MgO و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> موجب تشکیل MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> می‌شود. از طرف دیگر TiO<sub>2</sub> به اکسیدهای پایین‌تر احیاء شده و Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> تشکیل داده است، Ti<sub>n</sub>O<sub>m</sub> با N<sub>2</sub> و CO موجود در محیط احیایی واکنش داده و تشکیل TiN می‌دهد، سپس کربن پسماند از رزین و گاز CO ناشی از محیط احیایی وارد ساختار TiN می‌شود و جانشین نیتروژن می‌گردد بدین ترتیب تشکیل محلول جامد Ti(C<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>) می‌دهد [۹].



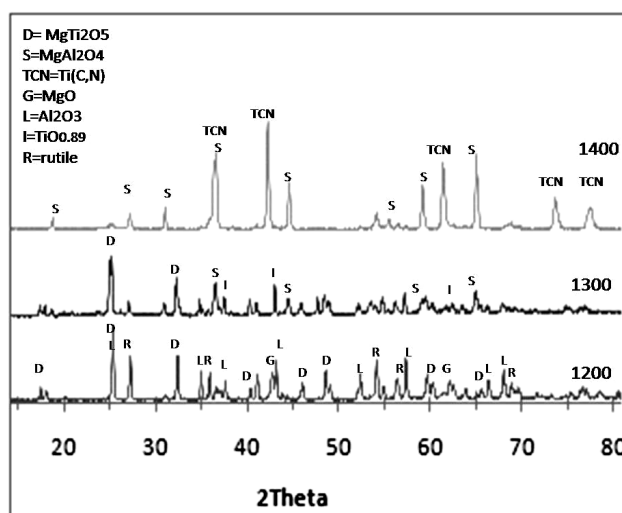
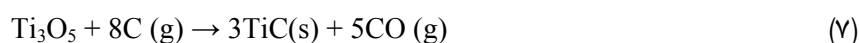
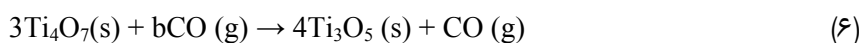
شکل ۳- الگوی XRD نمونه حاوی افزودنی کربن (EC) سنتز شده در دماهای ۱۲۰۰، ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ °C به مدت ۳h به روش آلومینوترمی

شکل ۳ الگوی XRD نمونه‌های حاوی ۱۰ درصدوزنی افزودنی کربن به صورت دوده (carbon black) را به ترکیب استوکیومتری 8Al-6TiO<sub>2</sub>-4MgO و چسب رزینی در بستر کک را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. در اینجا هم مانند نمونه‌های بدون کربن در دمای ۱۲۰۰°C فازهای اسپینل MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>25</sub> (MAT) و پیک‌های شاخص هستند، همچنین شدت پیک‌های اسپینل نسبت به نمونه‌های بدون کربن بیشتر و پیک‌های MAT کاهش یافته‌است.

با افزایش دما تا ۱۴۰۰°C تأثیر افزودن کربن بیشتر مشخص می‌شود به طوری که کاهش شدت پیک‌های MAT و افزایش شدت پیک‌های اسپینل MA شدیدتر شده و پیک‌های TiC و TiN نمایان می‌شوند تا اینکه در دمای ۱۶۰۰°C کامپوزیت کاملی از اسپینل MA و Ti(C<sub>3</sub>N) وجود دارد و پیک دیگری در حد شناسایی اشعه X دیده نمی‌شود. تشکیل کامپوزیت‌های

اکسید/غیراکسید به دلیل وجود یک لایه بسیار نازک سطحی اکسیدی بر روی فاز غیراکسیدی امکان پذیر می باشد. در کامپوزیت  $MgAl_2O_4-Ti(C,N)$  احتمال تشکیل فازهای اکسی کاربیدی یا اکسی نیتربیدی بر روی ذرات  $Ti(C,N)$  وجود دارد ولیکن به دلیل کم بودن میزان آنها امکان شناسایی با XRD وجود ندارد.

وقتی دما از نقطه ذوب Al تجاوز می کند، مذاب Al در زمینه پخش می شود، انتظار می رود  $TiO_2$  توسط Al احیا شود ولی این کار زمان بر است به طوری که  $Ti, TiO_{2-x}, Al_2O_3, Al_2OC$  و غیره عملاً وجود دارند، بنابراین احتمال واکنش فازهای فوق با MgO، کربن افزوده شده و  $N_2$  حاصل از اتمسفر وجود دارد، به طوری که در ابتدا اسپینل MA، فاز تیتانات آلومینیم منیزیم (MAT)،  $TiN$  و غیره تشکیل می گردد. وجود کربن اضافی در اینجا نقش مثبت دارد زیرا خود به عنوان یک عامل احیا، باعث احیای کربوترمی  $TiO_2$  می شود و در تشکیل TiC یا  $Ti(C,N)$  نیز نقش دارد. با افزایش زمان یا دما یا هردو به دلیل تشدید حالت احیا و تبدیل  $Ti^{4+}$  به ظرفیت های پایین ساختار MAT یا  $MgTi_2O_5$  ناپایدار می گردد، بنابراین با تجزیه آن اسپینل یا محلول جامد اسپینل تشکیل می گردد و تشکیل TiC و TiN و در نهایت محلول جامد مابین آنها تشدید می شود. مونوکسید کربن در اثر واکنش بین اتمسفر اکسیژن و گرانول های کربن موجود در بستر کک بوته سربسته و همچنین احیای  $TiO_2$  به صورت واکنش های زیر ایجاد می شود [۴،۸] و تأثیر MgO و Al بر فرایند احیا و تشکیل فاز TiN و  $Ti(C,N)$  مثبت می باشد زیرا Al خود عامل احیا کننده  $TiO_2$  می باشد و بنابراین عامل مزاحمی در مسیر احیای  $TiO_2$  توسط کربن نمی باشد. منیزیا (MgO) با مصرف  $Al_2O_3$  حاصل از اکسیداسیون Al با تشکیل فاز میانی تیتانات آلومینوم منیزیم و همچنین فاز نهایی اسپینل به دلیل انبساط حجمی و ایجاد ترک های مویی در نمونه ها می تواند مسیرهای جدیدی برای نفوذ گاز CO و در نتیجه احیای بیشتر  $TiO_2$  ایجاد کند.



شکل ۴- الگوی XRD نمونه حاوی افزودنی شکر (ES) سنتز شده در دماهای  $1200, 1300, 1400$  °C به مدت ۳h به روش آلومینوترمی

الگوی XRD نمونه‌های شگری در دماهای  $1100^{\circ}\text{C}$ ،  $1200^{\circ}\text{C}$  و  $1300^{\circ}\text{C}$  در شکل ۴ نشان می‌دهد که کامپوزیت  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  تشکیل شده است. در اینجا به علت اینکه شکر محلول در آب با  $\text{TiO}_2$  مخلوط شد و سپس خشک شد، بنابراین انتظار می‌رود یک لایه کربن حاصل از پیرولیز شکر روی سطح  $\text{TiO}_2$  ایجاد شود، یعنی سطح تماس  $\text{TiO}_2$  و C زیاد می‌شود و در نتیجه  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  در دمای زیر  $1400^{\circ}\text{C}$  تشکیل شده است. حضور شکر به جای دوده سیاه باعث کاهش دمای سنتز شده و در  $1400^{\circ}\text{C}$  فازهای  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  و  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  تشکیل شده‌اند یعنی دمای سنتز کامپوزیت به اندازه  $200^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته است. انتظار می‌رود پودرهای ES دارای سطح ویژه بالایی باشند، که می‌تواند ناشی از خارج شدن گاز در حین سوختن شکر باشد، که خود می‌تواند مسیر نفوذ گازهای  $\text{N}_2$  و  $\text{CO}$  حاصل از اتمسفر را نیز بیشتر کند. مقدار کربن (x) موجود در محلول جامد  $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$  در سه نمونه بدون کربن (EB)، با کربن (EC) بعد از پخت در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  و نمونه شگری (ES) بعد از پخت در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  در جدول ۳ نشان داده شده است، همان‌طور که دیده می‌شود طبق انتظار بیشترین مقدار کربن مربوط به نمونه‌های حاوی شکر و کمترین آن مربوط به نمونه بدون کربن است. برای محاسبه مقدار x از رابطه (۶) و محاسبه پارامتر شبکه (a) از روی پیک‌های صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۳۱) از رابطه ۳ و ۴ استفاده شد.

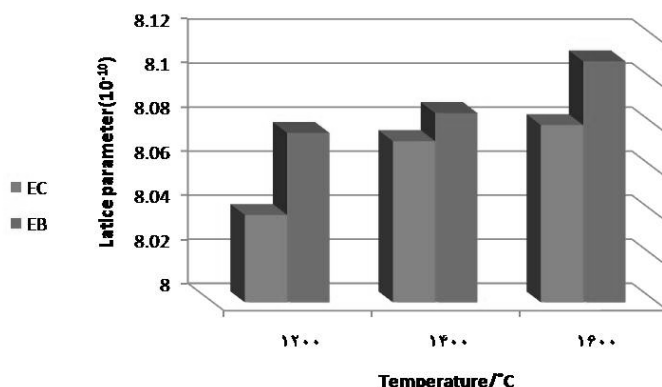
$$a = 0.4235 + 0.007x \text{ (nm)} \quad (8)$$

در رابطه (۸)، x مقدار کربن و a پارامتر شبکه می‌باشد.

جدول ۳- پارامتر شبکه نمونه‌های بدون کربن (EB)، با کربن (EC) و شگری (ES) سنتز شده در  $1600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳h

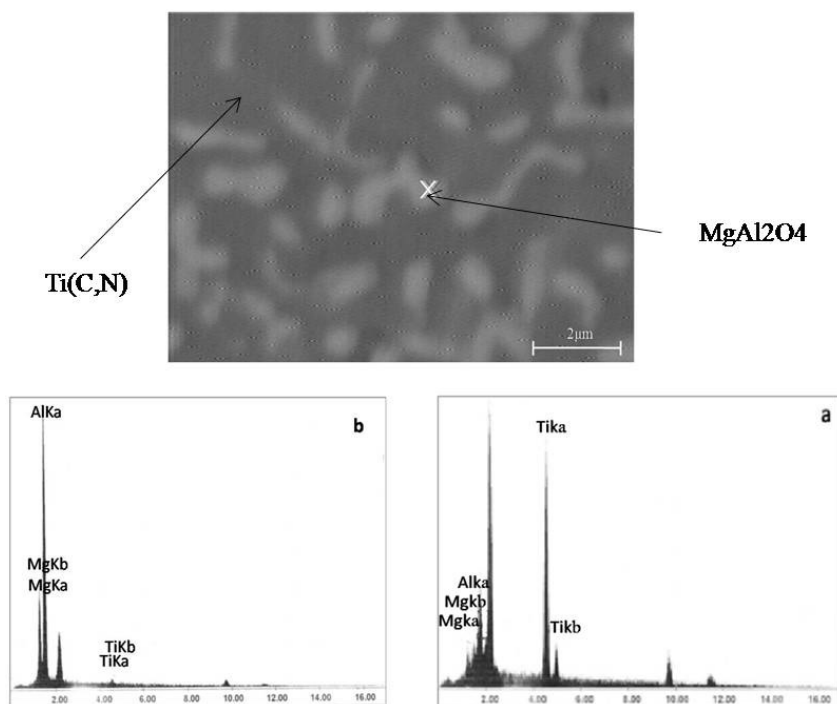
کد نمونه	دمای سنتز ( $^{\circ}\text{C}$ )	پارامتر شبکه $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ (nm)	مقدار کربن در $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$
EB	۱۶۰۰	۰/۴۲۵۵	۰/۰۲۸
EC	۱۶۰۰	۰/۴۲۶۰	۰/۳۵۷
ES	۱۴۰۰	۰/۴۲۷۹	۰/۴۴۲

پارامتر شبکه اسپینل در نمونه کربنی (EC) نسبت به نمونه بدون کربنی (EB) اعداد پایین‌تری (شکل ۵) را نشان می‌دهد و این موضوع می‌تواند حاصل دو پدیده باشد، یکی اینکه در حضور کربن  $\text{TiO}_2$  تمایل بیشتری به احیا و تشکیل  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  دارد تا اینکه وارد ساختار اسپینل شود و تشکیل محلول جامد دهد، و دیگری اینکه در حضور کربن به دلیل افزایش تشکیل  $\text{Al}_2\text{O}_3$  در اثر احیای  $\text{TiO}_2$  اسپینل غنی از آلومینا خواهد شد [۱۳].



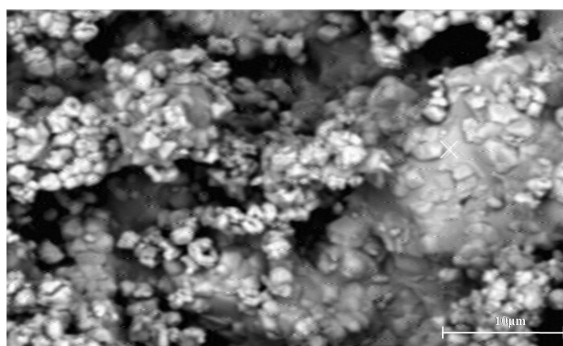
شکل ۵- رابطه پارامتر شبکه اسپینل با دما در نمونه‌های بدون افزودنی کربن (EB) و با افزودنی دوده کربن (EC)

شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های EB در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. دو فاز به صورت تیره و روشن مشاهده می‌شود، با توجه به الگوی پراش اشعه X، فاز تیره مربوط به فاز  $\text{Ti(C,N)}$  می‌باشد و فاز روشن زمینه اسپینل MA است. فاز کربونیتريدتیتانیوم تشکیل شده از ۲ تا ۵ میکرومتر می‌باشد. با توجه به آنالیز EDS فاز تیره رنگ، مقداری Ti در اسپینل حل شده است، که تصدیق‌کننده افزایش پارامتر شبکه اسپینل از مقدار استوکیومتری ( $1/0.7 \text{ \AA}$ ) می‌باشد.



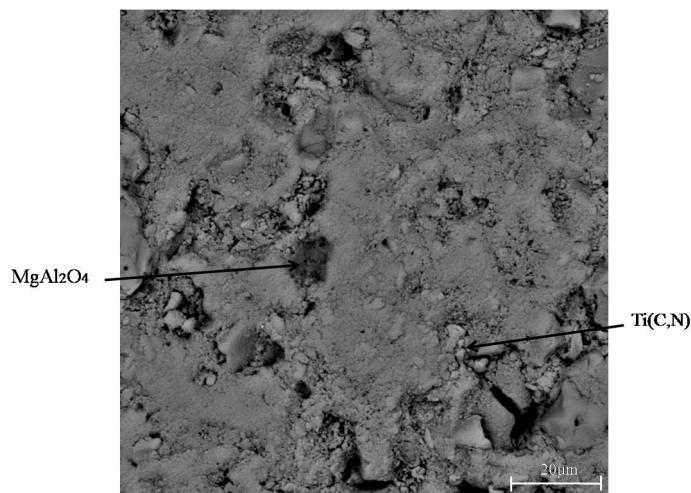
شکل ۶- تصویر SEM نمونه بدون افزودنی سنتز شده در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  (a) آنالیز EDS فاز تیره  $\text{Ti(C,N)}$ ، (b) آنالیز EDAX فاز روشن

ریزساختار نمونه حاوی دوده کربن سنتز شده در  $1600^{\circ}\text{C}$  در شکل ۷ نشان می‌دهد که سیستم دو فازی می‌باشد که با توجه به الگوی پراش اشعه X (شکل ۲)،  $\text{Ti(C,N)}$  و اسپینل بایستی در آن وجود داشته باشد. انتظار می‌رود دانه‌های  $\text{Ti(C,N)}$  در اثر نفوذ کربن و نیتروژن در ساختمان  $\text{TiO}_2$  هسته‌ها تشکیل شده باشند. دانه‌های  $\text{Ti(C,N)}$  با اندازه کوچکتر از میکرومتر آگلومره‌هایی تشکیل داده‌اند.



شکل ۷- تصویر SEM نمونه حاوی افزودنی دوده کربن سنتز شده در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$

تصویر نمونه حاوی شکر پرس شده پس از پخت در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  (ES) در شکل ۸ نشان داده شده است که متخلخل می‌باشد که تخلخل‌ها به دلیل تجزیه کربن و خروج مواد فرار می‌باشد. فازهای  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  در همه جا توزیع شده‌اند و روی زمینه اسپینلی قرار گرفته‌اند، که به علت ریزدانه بودن کربن ایجاد شده در اثر سوختن شکر می‌باشد، یعنی تشکیل درجا کربن باعث ریز شدن ذرات  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  تشکیل شده، شده است.



شکل ۸- تصاویر SEM و EDS نمونه حاوی افزودنی شکر سنتز شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$

مقایسه تصاویر ۷ و ۸ نشان می‌دهد که به احتمال زیاد به دلیل ریزدانه تر بودن کربونیتريد تیتانیوم‌های حاصله اتصال خوبی بین ذرات آن برقرار شده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

- ۱- تشکیل پودر کامپوزیتی  $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ti}(\text{C},\text{N})$  در نمونه‌های حاوی  $\text{Al}$ ،  $\text{MgO}$  و  $\text{TiO}_2$  بدون افزودنی و با افزودنی دوده کربن در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  و در نمونه حاوی افزودنی شکر در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  در بستر کک رخ می‌دهد.
- ۲- فازهای موجود در نمونه‌های فوق در زیر دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  شامل اسپینل  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ، فاز تیتانات منیزیم و یا محلول جامد آن، روتایل و اکسیدهای فرعی تیتانیوم، کوراندوم و پری کلاز و احتمالاً جوانه‌های  $\text{TiN}$  می‌باشد.
- ۳- در نمونه حاوی افزودنی دوده کربن (EC)، اسپینل تشکیل شده غنی از آلومینا بود.
- ۴- میزان کربن در فاز  $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  در نمونه بدون افزودنی کربن بسیار کم  $x=0/028$  می‌باشد که در نمونه حاوی شکر به حدود  $0/43$  می‌رسد.

#### مراجع

1. H. S. Tripathi, S. single, A. Ghosh, "Synthesis and densification behaviour of magnesium aluminate spinel: effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", Ceramic international 35(2009), 2541-2544.

2. Y. Chen, Y. Deng, H. Zhang, Z. Wang, J. Ma, "A novel and simple rout to synthesis nanocrystallite titanium carbide via the reaction of titanium dioxide and different carbon source", *Material science and applications*, 2(2011), 1622-1626.
3. J. Ma, M. Wu, Y. Du, S. Chen, G. Li, J. Hu, "Synthesis of nanocrystalline titanium nitride at low temperature and its thermal stability", *Journal of Alloys and compounds*, 476(2009), 603-605.
4. Y. C. Woo, H. J. Kang, D. J. Kim. "Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub>", *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), 719-722.
5. Li. Peijie, E. G. Kandalovaa, Nikitin, "In situ synthesis of Al-TiC in aluminum melt", *Materials Letters* 59 (2005), 2545 - 2548.
6. محمدرضا رحیمی پور و علی احمدی، "تأثیر تشکیل گرافیت بر خواص سایشی کامپوزیت Fe-TiC حاوی ۶ درصد حجمی کاربید تیتانیوم"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال سوم شماره اول، ۱۳۸۸، ۲۹-۳۶.
7. Li. Yuanbing, Li. Nan, R. Guozhi, Li. Jianwei, Li. Xiaohui, "Effects of technical factors on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiN composites produced by aluminothermic reduction and nitridation", *Materials and Design* 28 (2007), 969-972.
8. Li. Yuanbing, Li. Nan, R. Guozhi, Li. Xiaohui, "Reaction path in the aluminothermic reduction nitridation reaction to synthesise MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiN composite", *Ceramics International* 31(2005), 825-829.
9. Xilai Chen, Yuanbing Li , Yawei Li, Jiong Zhu, Shengli Jin, Lei Zhao, Zhongxing Lei, Xueqin Hong, "Carbothermic reduction synthesis of Ti(C, N) powder in the presence of molten salt", *Ceramics International* 34 (2008), 1253-1259.
10. R. Naghizadeh, F. Golestsni-fard, H. R. Rezaie, "Stability and phase evolution of mullite in reducing atmosphere", *Materials characterization* 62(2011), 540-544.
11. V. Buscaglia, "Decomposition of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and Al<sub>2(1-x)</sub>Mg<sub>(1+x)</sub>O<sub>5</sub> Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 81[10](1998), 2645-2653.
12. S. Jayanthi., T. R. N. Kutty, "Microwave dielectric properties of Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>25</sub> ceramics", *Materials Letters* 62(2008), 556-560.
13. R. Sarkar, G. Bannerjee, "Effect of addition of TiO<sub>2</sub> on reaction sintered MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel", *Journal of the European Ceramic Society*, 20(2000), 2133-2141.



## مطالعه تاثیر افزودنی هگزان بر شکل گیری مایسل های P123 در سل تیتانیای مزوساختار با آنالیز DLS

عالیه افضل القوم<sup>۱</sup>، لیلا سمیعی<sup>۲</sup>، علی بیت اللهی<sup>۱</sup>، سید محمد میر کاظمی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران،  
<sup>۲</sup> پژوهشکده توسعه و بهینه سازی فناوری های انرژی، پژوهشگاه صنعت نفت

a\_afzalalghom@metaleng.iust.ac.ir

**چکیده:** در این تحقیق سل های پایدار تیتانیای مزوساختار با استفاده از قالب گیرهای نرم مایسل های کوپلیمر بلوکی P123 و به کارگیری هم زمان هیدرولیز کنترل شده پیش ماده تیتانیم ایزوپروپوکساید (TTIP) در محیط الکلی سنتز شدند. به منظور بررسی تاثیر افزودنی هگزان بر ویژگی های سلو تجمع های یونیمرهای P123، از دو نسبت مولی هگزان به P123 معادل ۶۰ و ۲۴۰ نیز در ترکیب سل استفاده گردید. اثر عوامل فرایندی مانند مرحله افزودن هگزان به سل و زمان پیرسازی آن در دمای ۵۰°C (در زمان های ۱ روز و ۱۴ روز)، علاوه بر نسبت مولی هگزان بر توزیع اندازه ذرات و خوشه های تشکیل شده به وسیله تکنیک پراکندگی نور دینامیک (DLS) مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی منحنی های DLS مربوط به اثر مرحله افزودن هگزان نشان داد که بهترین نتایج از لحاظ بزرگتر شدن اندازه خوشه های یونیمری پلیمر و پیوستن دوتایی ها به یکدیگر و تشکیل مایسل، با افزودن هگزان به محلول حاوی پیش ماده تیتانیم در مقایسه با افزودن آن به محلول پلیمری P123 یا پس از تکمیل هیدرولیز به دست می آید. مقایسه منحنی های حاصل از آنالیز سل بدون هگزان با سل های محتوی هگزان در هر دو نسبت مولی نشان داد که در حضور هگزان، توزیع اندازه خوشه های یونیمری ایجاد شده به اندازه های کوچک تر انتقال یافته است؛ به نحوی که افزودنی هگزان با نسبت مولی ۲۴۰ از اتصال و مجتمع شدن یونیمرها به شکل مایسل ممانعت نمود. اگرچه در نسبت مولی ۶۰ در مقایسه با نسبت مولی ۲۴۰، وضعیت متفاوتی به لحاظ تشکیل خوشه های یونیمری ایجاد شد و توزیع اندازه اجزا به اندازه مایسل ها رسید. همچنین بررسی منحنی های حاصل از آنالیز DLS نشان داد که زمان پیرسازی ۱۴ روز در نسبت مولی ۶۰ موجب تشکیل مایسل هایی با توزیع اندازه یکنواخت ۱۹nm گردیده است.

**کلید واژه:** سل تیتانیا، یونیمر، مایسل، مزوتخلخل، عامل متورم کننده.

### ۱- مقدمه

امروزه تاثیر مخرب سوخت های فسیلی بر آلودگی محیط زیست و گرم شدن کره زمین به چالشی جهانی تبدیل شده است. آلودگی هوا و اثرات مخرب آن روی موجودات زنده و نیز ورود آلاینده های گوناگون سمی به آب های سطحی و زیر سطحی علاوه بر هزینه های بالای تصفیه آن، تهدیدهایی جدی برای حیات در آینده نزدیک هستند [۱] و [۲]. این معضلات الزام به کارگیری منابع جدید انرژی و نیز فرایندهایی را که با هزینه کم تر بتوانند آب و هوا را تصفیه نمایند، اولویت بخشیده است. یکی از فرایندهایی که امروزه برای تصفیه آب و هوا به عنوان روش جایگزین مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از ویژگی فوتوکاتالیستی برخی نیمه هادی هاست. این پدیده برای اولین بار توسط فوجیشیما<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۲ هنگام کار با دی اکسید

<sup>۱</sup> A. Fujishima

تیتانیم کشف شد. تیتانیا که نیمه هادی نوع n با نوار ممنوعه پهن ( $3/2 \text{ eV}$ ) می‌باشد، قادر است در نور فرابنفش از خود ویژگی مذکور را نشان دهد؛ به این معنی که با برخورد نور فرابنفش به این ماده جفت‌های الکترون-حفره در ساختار نواری آن ایجاد می‌شوند که این حاملان بار با نفوذ به سطح نیمه هادی قادر خواهند بود با مولکول‌های آب و اکسیژن ترکیب شده و رادیکال‌های آزادی را شکل دهند. رادیکال‌های فعال تولید شده می‌توانند آلاینده‌های موجود در محیط را به مولکول‌های آب و دی اکسید کربن طی واکنش‌های زنجیره‌ای تبدیل نمایند. [۳]

عوامل مختلفی مانند نوع فاز بلورین، میزان بلورینگی و مساحت سطح برای افزایش کارایی تیتانیا در کاربردهای فوتوکاتالیستی موثر است [۴]. برپایه تحقیقاتی که تا به حال صورت گرفته است، سنتز دی اکسید تیتانیم مزومتخلخل راه حلی برای افزایش مساحت سطح در کنار قابلیت دسترسی به فضای درونی تخلخل‌ها و چارچوب بلورین این نیمه هادی مورد توجه بوده‌است [۵] و [۶]. مواد مزومتخلخل نسل جدیدی از مواد متخلخل هستند که کانال‌ها و تخلخل‌های آن‌ها در محدوده ۵۰-۲ nm می‌باشد [۷]. به منظور دسترسی به سطح ویژه بالا در سنتز مواد مزومتخلخل، از روش قالب‌گیری نرم استفاده می‌شود. در این روش ابتدا محلولی از سرفکتانت مورد نظر در حلال آبدوست با غلظتی بیش از غلظت بحرانی مایسلی شدن<sup>۱</sup> تهیه می‌گردد. در چنین حالتی کره‌هایی متشکل از مولکول‌های سرفکتانت ایجاد می‌شوند که در آن‌ها سرهای آبدوست سطح کره را شکل داده و دم‌ها آب‌گریز داخل آن قرار گرفته‌اند. به این تجمعات ترجیحی مایسل گفته می‌شود. چنانچه هم‌زمان با این شکل‌گیری بتوان پیش‌ماده غیر آلی را نیز به سر مولکول‌های سرفکتانت از طریق هیدرولیز و تراکم متصل نمود، در نهایت و پس از خارج کردن مایسل‌ها، به ساختاری دست‌یافته می‌شود که در آن مزومتخلخل‌های متعددی به وجود آمده و دیواره آن‌ها را چارچوب‌های غیر آلی تشکیل داده است [۸]. در مورد تیتانیا، اندازه مزومتخلخل‌هایی که تا به حال سنتز شده است، در نهایت به حدود ۶-۷ nm رسیده است [۹]. زیرا قطر حفرات محدود به اندازه مایسل‌ها است؛ گرچه با استفاده از کوپلیمرهای بلوکی با زنجیره‌های بلند تا حدی امکان افزایش اندازه تخلخل‌ها میسر می‌گردد، اما این افزایش معمولاً محدود است [۸]. علت نیاز به افزایش اندازه مزومتخلخل‌ها این است که برای ایجاد پاسخ نور مرئی در تیتانیا علاوه بر نور فرابنفش، نیاز به افزودنی‌هایی مانند نیمه هادی‌های دیگر با نوار ممنوعه باریک‌تر است [۱۰]. چنانچه اندازه مزومتخلخل‌های کوچک باشد، با ایجاد اولین لایه از این مواد روی سطح آن‌ها، تخلخل‌ها بسته شده و سطح ویژه به میزان چشم‌گیری کاهش خواهد یافت [۱۱] و [۱۲]. امروزه با استفاده از مواد آب‌گریز که به عوامل متورم‌کننده<sup>۲</sup> معروفند، محققان توانسته‌اند قطر تخلخل‌های سیلیکای مزومتخلخل را افزایش دهند. یک عامل متورم‌کننده ماده‌ای غیر قطبی است که وارد هسته آب‌گریز مایسل‌ها شده و آنها را بزرگ می‌کند. در نتیجه اندازه تخلخل محصول نهایی افزایش می‌یابد [۱۳] و [۱۴]. در سال ۱۹۹۸ ژائو و همکارانش توانستند اندازه تخلخل‌های SBA-15 که یک سیلیکای مزومتخلخل منظم با تخلخل‌های هگزاگونالی سیلندری است را با استفاده از یک عامل متورم‌کننده شیمیایی از ۵ تا ۳۰ nm تغییر دهند، اما در این بین SBA-15 به فوم مزومتخلخل ( $\text{MCF}^3$ ) تبدیل شد که در آن هیچ اثری از نظم تخلخل‌ها وجود نداشت [۱۳]. از آن پس سیلیکای مزومتخلخل فومی توجه بسیاری از محققان را به دلیل سطح ویژه بسیار بالا و اندازه

<sup>1</sup> Critical Micellar Concentration (CMC)

<sup>2</sup> Swelling agent

<sup>3</sup> Mesocellular Foam

تخلخل‌های بزرگ به خود جلب کردند و از آن‌ها برای میزبانی دیگر مواد و افزودنی‌ها و عوامل شیمیایی استفاده شد؛ اما با توجه به مطالعات صورت گرفته، تا به حال برای افزایش اندازه تخلخل‌های تیتانیای مزومتخلخل از این روش استفاده نشده است. برای رسیدن به ساختار فومی مزومتخلخل‌ها و افزایش اندازه آن‌ها در سیستم تیتانیا، قدم اول سنتز سلی است که در آن مایسل‌های پلیمری در حضور عامل متورم کننده شکل گرفته باشند و اندازه آن‌ها نیز در مقایسه با سل بدون افزودنی افزایش یافته باشد. بنابراین در تحقیق حاضر تلاش گردید تا تاثیر افزودن عامل متورم کننده هگزان بر سل تیتانیای مزوساختار و تجمع یونیوم‌های کولپیمری از جهت توزیع اندازه با روش پراکندگی نور دینامیک (DLS) مورد مطالعه قرار گیرد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) با خلوص ۹۸٪، n-هگزان ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ) با خلوص ۹۵٪، اتانول به عنوان حلال (EtOH) با خلوص ۹۹/۹۹٪، استیل استون (AcAc) و اسید هیدروکلریک خالص (HCl) از شرکت مرک خریداری شدند. کولپیمربلوکی P123 با وزن مولکولی میانگین  $5800 \text{ g/mol}$  که به شکل  $\text{EO}_{20}\text{EO}_{70}\text{PO}$  نیز شناخته می‌شود، از شرکت سیگما آلدریج تهیه شد.

### ۲-۲- سنتز سل

ابتدا محلولی از P123 و اتانول با غلظتی بیش‌تر از غلظت بحرانی مایسلی شدن ( $\text{CMC}^1$ ) P123 آماده شد و سپس سلی متشکل از TTIP و AcAc در محیط اتانول تهیه گردید. پس از آن محلول دوم به محلول اول اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا اجزا کاملاً مخلوط گردند. نسبت مولی اجزای مخلوط شده در سل به این ترتیب بود:  $\text{TTIP} : \text{P123} : \text{AcAc} : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} = 1 : 0/058 : 0/75 : 1 : 42$ . برای بررسی تاثیر میزان هگزان، دو نسبت مولی (H/P) n-Hexane/P123 برابر با ۶۰ و ۲۴۰ در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر مرحله افزودن هگزان به سل بر نحوه شکل‌گیری مایسل‌ها، برای نسبت مولی  $\text{H/P}=240$  سه حالت در نظر گرفته شد. در حالت اول هگزان به محلول شماره (۱) یعنی محلول حاوی اتانول و P123 اضافه شد، در حالت دوم هگزان به محلول شماره (۲) (متشکل از TTIP، AcAc و اتانول) افزوده شد. در مورد سوم نیز این افزودنی پس از ریختن دو محلول (۱) و (۲) روی هم و هنگام هم خوردن آن‌ها اضافه گردید. لازم به ذکر است که برای نسبت مولی  $\text{H/P}=60$  از روش دوم یعنی اضافه کردن هگزان به محلول TTIP، AcAc و اتانول استفاده شد. پس از آن واکنش هیدرولیز توسط مخلوط آب و  $\text{HCl}$  ( $\text{pH}=0/5$ ) انجام پذیرفت. بعد از تنظیم pH، سل بدست آمده به مدت ۳ ساعت در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی تاثیر زمان پیرسازی نیز دو زمان ۱ و ۱۴ روز و دمای  $50^\circ\text{C}$  در نظر گرفته شد.

سل‌های تهیه شده در این تحقیق به منظور مطالعه تشکیل مایسل‌ها و بررسی شرایط آن‌ها تحت آنالیز پراکندگی نور دینامیک (DLS) قرار گرفتند. برای انجام آنالیز از دستگاه MALVERN Nano ZS90 در دمای  $20^\circ\text{C}$  استفاده شد. نمونه‌های آماده شده طبق جدول ۱ کدگذاری شدند.

<sup>1</sup> Critical Micellization Concentration

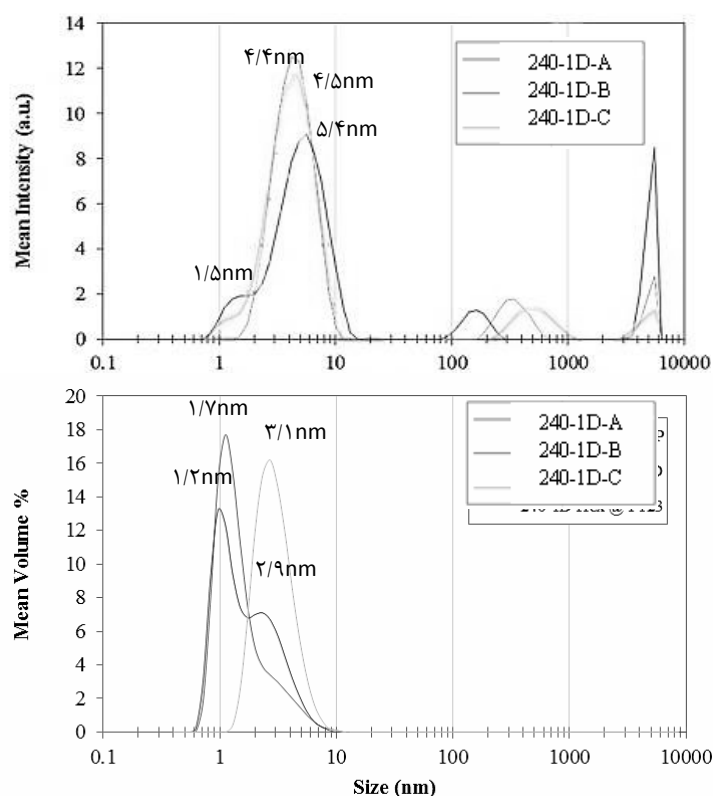
جدول ۱- کد گذاری سل‌های سنتز شده

کد نمونه	توضیح شرایط آماده سازی
0-1D	سل بدون هگزان، زمان پیرسازی ۱ روز
0-14D	سل بدون هگزان، زمان پیرسازی ۱۴ روز
240-1D-A	سل با نسبت مولی $H/P=240$ و زمان پیرسازی ۱ روز- هگزان در محلول اتانول و P123
240-1D یا 240-1D-B	سل با نسبت مولی $H/P=240$ و زمان پیرسازی ۱ روز- هگزان در محلول TTIP، AcAc و اتانول
240-1D-C	سل با نسبت مولی $H/P=240$ و زمان پیرسازی ۱ روز- هگزان در مخلوط دو محلول فوق
240-14D	نسبت مولی $H/P=240$ ، زمان پیرسازی ۱۴ روز
60-1D	نسبت مولی $H/P=60$ ، زمان پیرسازی ۱ روز
60-14D	نسبت مولی $H/P=60$ ، زمان پیرسازی ۱۴ روز

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی منحنی‌های سل‌های 0-1D و 240-1D

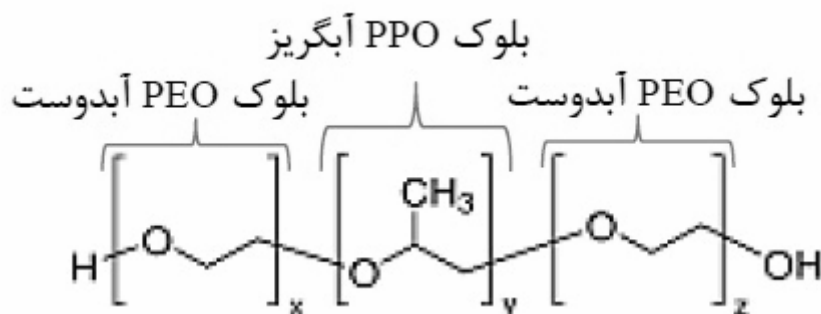
شکل ۱ آنالیز DLS مربوط به سل‌های دسته 240-1D را نشان می‌دهد.



شکل ۱- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل‌های 240-1D

با توجه به منحنی‌های شکل ۱ حاصل از تست DLS توزیع اندازه تمام اجزا در محدوده تقریبی ۵-۱۰۰ nm است که این توزیع با توجه به مبانی پایداری سل‌ها و رابطه استوکس در محدوده پایدار قرار دارد [۱۵]؛ چنان که تا مدت ۴ ماه نیز رسوبی در سل‌های آماده شده مشاهده نشد. این مطلب درباره تمامی سل‌های تهیه شده صادق بود. علت این پایداری به نیروهای دافعه بین اجزا برمی‌گردد که بر اساس تحقیقات قبلی در مورد سل‌های کopolymerهای بلوکی، نیروهای استریک مانع به هم پیوستن بیش از اندازه اجزا به یکدیگر و ته نشینی است [۱۶].

از آنجایی که منحنی شدت مستقیماً از دستگاه DLS و بدون محاسبات ریاضی به دست می‌آید، دارای اعتبار بیشتری نسبت به منحنی حجم است. لذا در این تحقیق تحلیل نتایج حاصله با توجه به منحنی شدت بر حسب اندازه انجام می‌گیرد. بیش‌ترین اجزا در منحنی شدت اندازه‌هایی در بازه ۴/۴-۵/۴ nm دارند. P123 یک کopolymer سه بلوکه با دو بلوک آبدوست پلی اتیلن اکساید (PEO) در دو سر و یک بلوک آب‌گریز پلی پروپیلن اکساید (PPO) در وسط است (شکل ۲).



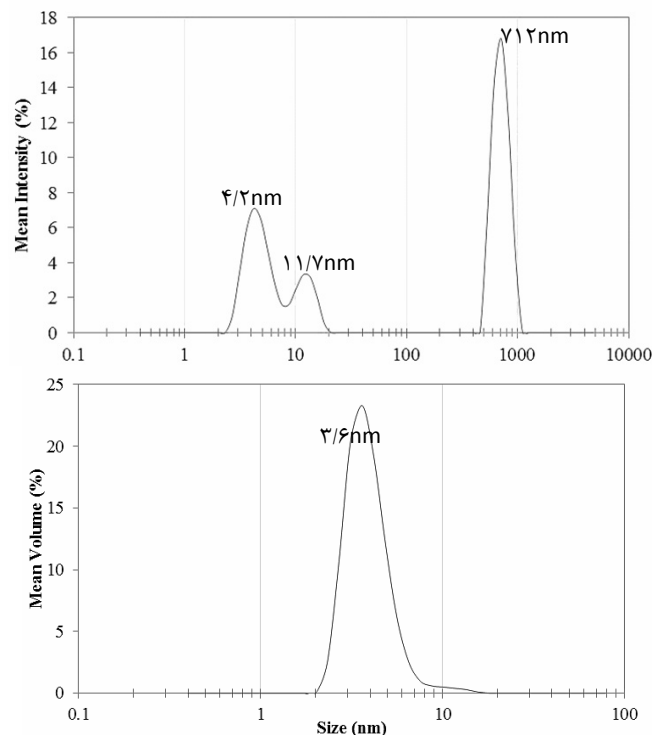
شکل ۲- شماتیک ساختار شیمیایی کopolymer بلوکی P123

هنگامی که غلظت یونیومرهای (تک پارهای) P123 در حلال آب دوست اتانول بالاتر از CMC باشد، این زنجیره‌های پلیمری به یکدیگر متصل شده و مایسل‌ها را شکل می‌دهند؛ به نحوی که بلوک PPO در وسط قرار گرفته و دو بلوک PEO نیز تاج مایسلی را شکل می‌دهند [۱۶]. بنابر بررسی‌های انجام گرفته روی رفتار مایسلی شدن کopolymer سه بلوکه P123 در محیط الکل، اندازه مایسل‌های این پلیمر حدود ۷ nm گزارش شده است [۱۶]. همچنین CMC پلیمر P123 در محیط ایزوپروپانول ۱/۷۵٪ وزنی است که با تغییر محیط به اتانول این مقدار کاهش می‌یابد. این در حالی است که در ترکیب سل حاضر درصد وزنی P123 در اتانول ۱۷/۳۷٪ است که بسیار بالاتر از غلظت بحرانی مایسلی شدن این پلیمر در الکل است [۹]. CMT این پلیمر در الکل نیز معادل ۳۷/۵°C گزارش شده است، در حالی که در این تحقیق سل در ۵۰°C پیرسازی شده است [۱۶]. بنابراین انتظار می‌رود که در سل‌های سنتز شده مایسل‌ها ایجاد شده باشند. از آنجایی که توزیع اندازه هیچ یک از سل‌ها در محدوده اندازه مایسلی قرار ندارد، می‌توان نتیجه گرفت که در هیچ یک از سل‌های 1D-240، یونیومرهای P123 به طور عمده تبدیل به مایسل نشده‌اند و حضور قله‌ها می‌تواند مربوط به اتصال یونیومرهای P123 به هم و تشکیل دوتایی‌ها<sup>۱</sup> و یا خوشه‌های یونیومری باشد [۱۶]. همچنین متصل شدن یونیومرها به مولکول‌های هگزان از طریق بلوک PPO نیز احتمال دیگری برای ایجاد قله‌های

<sup>۱</sup> Doublet

مذکور است. چنان که نسبت مولی هگزان به پلیمر در این سل برابر با ۲۴۰ است که بر مبنای تحقیقات انجام شده در مورد استفاده از آن به عنوان عامل تورم زا در سیستم سیلیکایی، در محدوده تشکیل ساختار تخلخلی MCF و افزایش اندازه مزوتخلخلهاست [۱۷].

در مورد سیستم سیلیکا حضور در ناحیه MCF به این معنی است که مولکول‌های هگزان در هسته آب گریز مایسل‌های P123 یعنی در اتصال با زنجیره PPO گرفته‌اند که در این حالت نه تنها از بین رفتن مایسل‌ها را در پی ندارد، بلکه این فرایند باید منجر به افزایش اندازه آن‌ها نیز بشود [۱۷]. بنابراین در مورد نمونه‌های مطالعه شده در این تحقیق می‌توان احتمال داد که مولکول‌های هگزان در سل‌های با نسبت مولی ۲۴۰ نه تنها وارد هسته آب گریز مایسلی نشده‌اند، بلکه به نظر می‌رسد حضور این افزودنی مانع تشکیل آن‌ها نیز شده است. با در نظر گرفتن نتایج مربوط به آنالیز DLS سل بدون هگزان و با همین ترکیب که به مدت ۱ روز در دمای ۵۰°C پیرسازی شده است، می‌توان به علت تاثیر منفی هگزان بر اتصال یونیمرهای P123 و شکل‌گیری مایسل‌ها پی برد (شکل ۳).



شکل ۳- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل 0-1D

بلندترین قله ایجاد شده در منحنی شدت شکل ۳، مربوط به خوشه‌های بزرگ مایسل‌ها بوده و قله دیگر نیز مرتبط با خوشه‌های کوچک و دوتایی‌ها در سل است. این مقادیر تفاوت بسیار زیادی را با اندازه‌های موجود در منحنی شدت سل‌های گروه ID-240 را در شکل ۱ نشان می‌دهد، به نحوی که در سل‌های هگزان دار اندازه تجمع‌های یونیمری حداکثر به ۵nm رسیده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که شرایط سل با افزودن هگزان بسیار تغییر کرده و به نظر می‌رسد تجمع ترجیحی از یونیمرها، مولکول‌های هگزان و اجزای هیدرولیز شده TTIP در محیط حلال به وقوع نپیوسته است. با توجه به این که تنها عامل

تاثیرگذار در این تغییر رفتار حضور حجم بالای هگزان در سل‌های 240-1D است، می‌توان دو علت را برای توجیه این تفاوت‌ها بیان نمود. یکی از این دو علت به ترمودینامیک تشکیل مایسل از یونیمرها مربوط می‌شود. در واقع به نظر می‌رسد حجم بالای هگزان منجر به کاهش نیروی محرکه مایسلی شدن یونیمرهای P123 که همان غلبه کاهش انرژی سطحی یونیمرها بر اثر اتصال با هم بر افزایش انترپوی ناشی از حضور یونیمرهای منفرد است، گردیده است [۱۸]. که این مطلب با توجه به بیشتر بودن غلظت پلیمر در الکل از مقدار CMC، بسیار جالب توجه است. عامل دیگر می‌تواند تاثیر گذارسیستیک انجام فرایندها و زمان بر بودن تجمع یونیمرها بر شکل گیری مایسل‌ها باشد [۱۶]. با در نظر گرفتن این مورد، به نظر می‌رسد به سبب ممانعت فضایی یا انرژیکی مولکول‌های هگزان، نیاز به زمان طولانی‌تری است تا یونیمرها بتوانند به یکدیگر متصل شوند. به این معنی که احتمالاً زمان لازم برای رخداد تشکیل مایسل‌ها و ورود هگزان به آن‌ها فراهم نشده است. زیرا تبدیل یونیمرها به مایسل‌ها فرایندی زمان بر است (در قسمت مربوط به تاثیر زمان پیرسازی توضیح بیش‌تری در این رابطه داده خواهد شد). بنابراین به نظر می‌رسد با افزایش زمان پیرسازی از ۱ روز به ۱۴ روز، شرایط بهتری از نظر توزیع اندازه ایجاد شود.

در مقایسه با سل‌های هگزان دار سنتز شده در این تحقیق، در سیستم سیلیکای مزومتخلخل با افزودنی هگزان، اشکالی در تشکیل مایسل‌های P123 و ورود هگزان به هسته آن‌ها گزارش نگردیده است [۱۹]. برای درک این تفاوت قابل توجه بین دو سیستم مذکور باید به نیروهای عمل کننده بین اجزا در دو سیستم اشاره کرد. در سل‌های تشکیل دهنده سیلیکای مزومتخلخل فومی، یونیمرهای P123 از یک سو در ارتباط با حلال آبی اجزای غیر آلی هیدرولیز شده Si-O هستند و از سوی دیگر در میان کنش با مولکول‌های آب گریز هگزان می‌باشند. در چنین حالتی از نظر ترمودینامیکی هگزان وارد هسته مایسل که بلوک‌های آب گریز P123 یعنی پلی پروپیلن‌ها (PPO) می‌شود [۱۷]. به بیان دیگر از طریق اتصال PEO‌ها به Si-O‌هاست که مایسل‌ها می‌توانند به عنوان قالب عمل نموده و پس از کلسیناسیون و خروج دیواره غیر آلی را برجای می‌گذارند. بنابراین این احتمال دور از انتظار نیست که قدرت اتصال جزء هیدرولیز شده به بلوک PEO بر میزان قدرت اتصال بلوک‌های PPO و هگزان نیز تاثیر گذار باشد. زیرا طول این مولکول‌ها آن قدر زیاد نیست که در میدان عمل نیروهای بین مولکولی اجزا قرار نگیرند. در نتیجه نوع پیش ماده آلوکوسیدی بر قدرت اتصال PPO به هگزان نیز می‌تواند اثر داشته باشد. علاوه بر آن پیش‌ماده TTIP آلوکوسیدی در مقایسه با پیش‌ماده‌هایی که به طور مرسوم در سنتز سیلیکای مزومتخلخل استفاده می‌شود مانند TEOS، بسیار فعال‌تر بوده و الکترون‌گاتیویته بالایی دارد، به نحوی که برای کنترل هیدرولیز آن نیاز به افزودنی مانند AcAc علاوه بر شرایط حاد اسیدی است [۱۹]. در نتیجه قدرت پیوند هیدروژنی و اتصالی که TTIP با P123 برقرار می‌کند نیز بسیار قوی‌تر از TEOS با P123 بوده و همین امر میزان هگزانی را که قادر به وارد شدن به مایسل بدون ضربه زدن به ساختار باشد را محدود می‌نماید.

### ۳-۲- بررسی تاثیر نحوه افزودن هگزان

با توجه به نتایج شکل ۱ و توضیحاتی که درباره عدم مایسلی شدن در سل‌های 240-1D در قسمت قبل داده شد، نمی‌توان از تاثیر نحوه اضافه کردن هگزان چشم پوشید. به منظور دست‌یابی به هدف نفوذ هگزان به هسته مایسل‌ها، لازم است شرایطی فراهم شود تا این مولکول‌ها بتوانند در بیش‌ترین اتصال با بلوک‌های PPO قرار بگیرند، در عین این که به ارتباط پلیمر با دیگر اجزا نیز صدمه‌ای وارد نشود. افزودن هگزان پس از هیدرولیز (240-1D-Hex @ END) موجب کوچک‌تر شدن خوشه‌های

یونیمری یا هرگونه تجمعی در سل در مقایسه با دیگر روش‌ها شده است. زیرا قله نمودارهای مربوط به آن نسبت به بقیه سل‌ها در اندازه‌های کوچک‌تری واقع شده است (شکل ۱). در واقع زمانی که مرحله هیدرولیز به وسیله افزودن آب و اسید صورت می‌گیرد و محلول‌های حاوی P123 و TTIP به یکدیگر افزوده شده‌اند، مایسل‌های P123 از طریق بلوک PEO با گروه‌های TTIP که تا حدی هیدرولیز شده‌اند، پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند [۱۶]. در چنین شرایطی هنگامی که هگزان با نسبت مولی ۲۴۰ به این سل اضافه می‌شود، کل اتصالات شکل گرفته به هم خواهد ریخت؛ زیرا در این مرحله ورود هگزان به درون مایسل‌ها و اتصال با بلوک‌های PPO، مستلزم عبور از پوسته غیر آلی هیدرولیز شده و تخریب مزوساختار حاصل شده از مراحل قبل است. علاوه بر آن پس از افزودن هگزان سیستم مجدداً قادر به تشکیل مایسل به دلایلی که پیش از این به آن‌ها اشاره شد، نمی‌باشد. در نتیجه مواجهه با سلی خواهیم بود که در آن حتی خوشه‌های یونیمری نیز صدمه خورده‌اند. لذا توزیع اندازه به سمت چپ نمودار یعنی اندازه‌های کوچک‌تر منتقل می‌شود. اما درباره دو سل دیگر چنانچه منحنی شدت در نظر گرفته شود، افزودن هگزان به محلول TTIP، AcAc و اتانول از نظر افزایش اندازه خوشه‌ها و نزدیک شدن به شرایط تشکیل مایسل‌ها ارجحیت دارد، در حالی که در منحنی حجم حضور هگزان در محلول P123 و اتانول نتیجه بهتری را از این جنبه در پی دارد. چنانچه به لحاظ اعتباری منحنی شدت انتخاب شود، می‌بایست افزودنی را به محلول شماره (۲) اضافه کرد و این روشی است که برای سنتز سل‌های 60-1D و 60-14D نیز استفاده شد. البته انتظار تفاوت‌های چشم‌گیری در چنین سیستمی را از نظر تشکیل خوشه‌ها نباید داشت. آن چه مسلم است در هر سه مورد تشکیل مایسل‌ها با مشکل جدی مواجه شده است.

مطلب دیگر دو قله‌ای بودن اکثر منحنی‌ها در شکل ۱ است که علت را می‌توان احتمالاً به تشکیل خوشه‌های یونیمری یا اتصال چند یونیمر به هم در سل نسبت داد. این امر نشان می‌دهد که زمان پیرسازی کم به اجزای حاضر در سل اجازه رسیدن به یکنواختی را از جهت اندازه نداده است و در قسمت‌های مختلف سل تجمع‌های مختلف با اندازه‌های متفاوت از یونیمرها وجود دارد. زیرا همان‌طور که پیش از این اشاره شد، به هم پیوستن یونیمرها به یکدیگر پدیده‌ای زمان‌بر است [۱۶]. قله‌های دیگری که در منحنی‌ها در اندازه‌های بسیار بزرگ دیده می‌شود، نیز می‌تواند مربوط به آلودگی‌هایی مانند ذرات میکرونی غبار هوا باشد که حین سنتز یا آنالیز وارد سل‌ها شده‌اند.

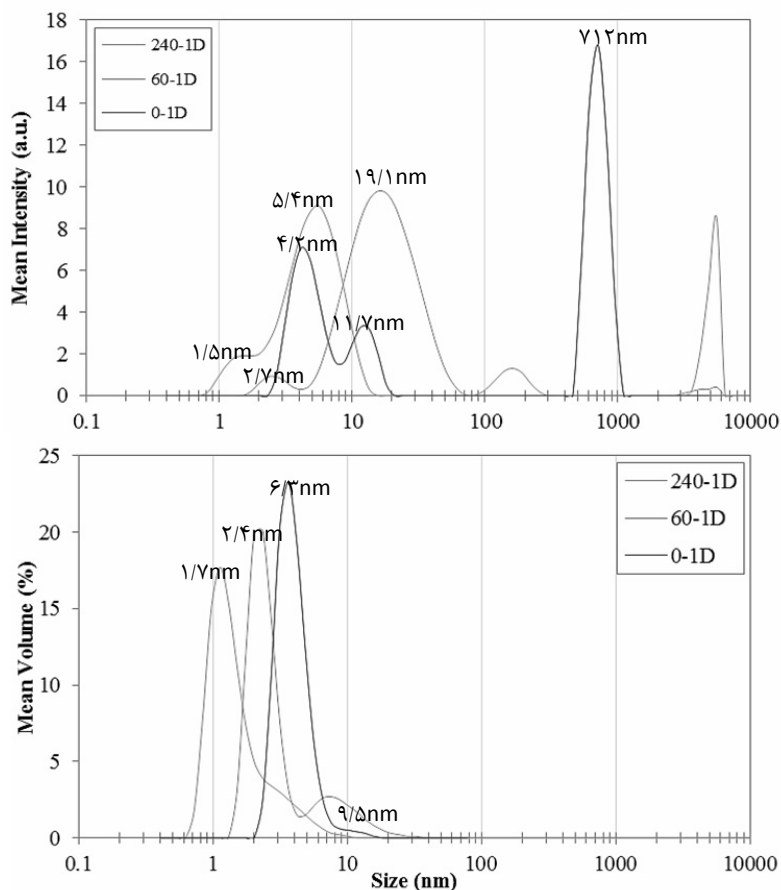
### ۳-۳- تاثیر نسبت مولی هگزان به پلیمر P123

در شکل ۴ نتایج تست DLS سل‌های 0-1D، 60-1D، 240-1D نشان شده است. مجدداً لازم به ذکر است که در تهیه این سل‌ها هگزان به محلول حاوی TTIP، AcAc و اتانول اضافه شده است.

با در نظر گرفتن منحنی شدت، چنین به دست می‌آید که در نسبت مولی ۶۰ مایسلی شدن در سل به وقوع پیوسته است. حضور قله ۱۹/۱nm در منحنی شدت این نمونه می‌تواند علامت تشکیل موفق مایسل‌ها باشد. قابل ذکر است که نسبت جرمی هگزان به P123 در این سل معادل ۰/۹ است که در محدوده ساختار تخلخلی MCF تشکیل شده در مورد سیستم سیلیکا قرار دارد [۱۷]. اما همچنان اثری از تاثیر قابل ملاحظه هگزان بر افزایش اندازه تجمع یونیمرها کopolymer بلوکی دیده نمی‌شود و در مقایسه با منحنی‌های سل 0-1D نیز همچنان مقادیر توزیع اندازه قله‌ها بسیار کوچک‌تر است. با در نظر گرفتن منحنی حجم نیز باز مشاهده می‌شود که قله‌های مربوط به نمونه 60-1D در اندازه‌های بزرگ‌تری نسبت به 240-1D قرار دارند. با توجه به نتایج فوق می‌توان گفت نسبت مولی ۶۰ مقداری است که احتمالاً هگزان می‌تواند وارد مایسل شود. البته علت دیگر افزایش اندازه



می تواند ناشی از افزایش مربوط به اتصال مایسل ها و تشکیل تجمع هایی از آن ها باشد. نکته قابل توجه دیگر این است که هر دوی منحنی های شدت بر حسب اندازه دو قله ای یا چند قله ای هستند که این مطلب نشان دهنده یکنواخت نبودن توزیع اندازه های خوشه های یونیمری یا مایسلی است؛ به این معنی که شرایط آماده سازی سل به گونه ای نیست که طی آن تمامی یونیمرها بتوانند به یک پایداری شکلی و اندازه ای دست پیدا کنند و تثبیت شوند. بنابراین زمان پیرسازی ۱۴ روز برای نسبت مولی ۶۰ در نظر گرفته شد.

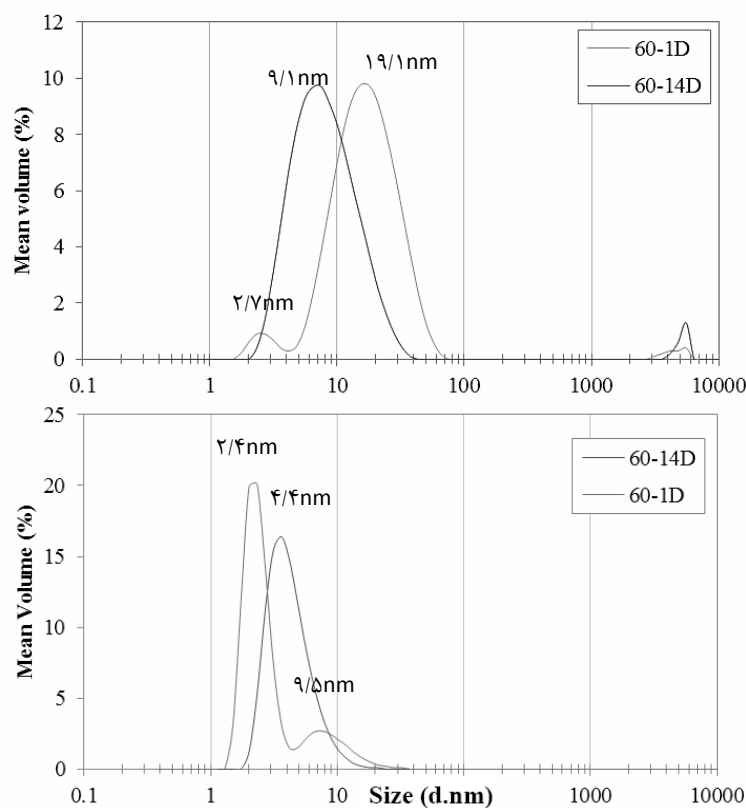


شکل ۴- منحنی های حاصل از تست DLS سل های 60-1D و 240-1D

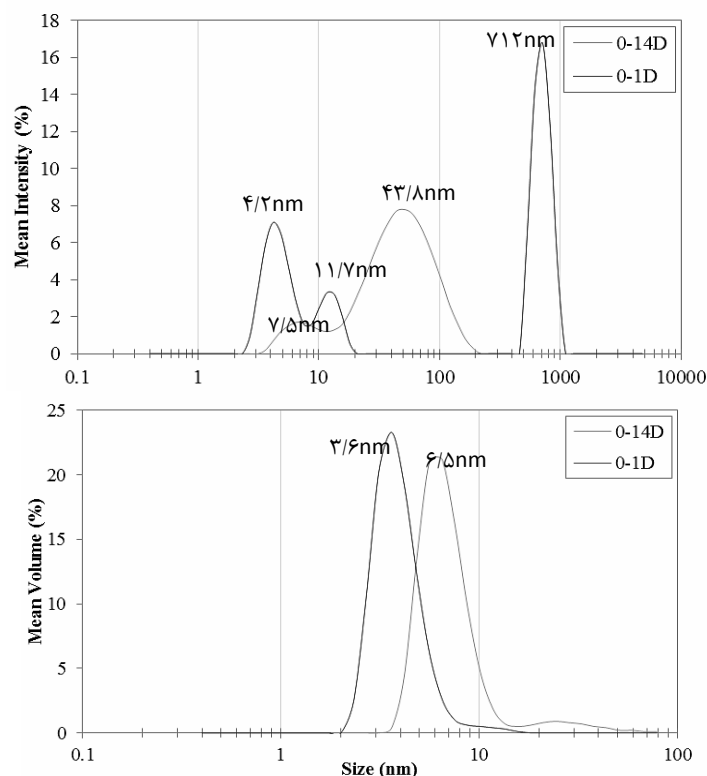
### ۳-۴- تاثیر زمان پیرسازی

نتایج آنالیز DLS سل های 0-1D, 60-1D, 0-14D و 60-14D در شکل های ۵ و ۶ دیده می شود. در منحنی های سل ها با نسبت مولی  $H/P=60$  (شکل ۵) تاثیر مثبت زمان پیرسازی ۱۴ روز بر سل به وضوح دیده می شود. به این ترتیب که تمام منحنی های سل 60-14D تک قله ای شده اند. از نظر توزیع اندازه نیز در منحنی حجم افزایش دیده می شود، اما در منحنی شدت قله نمودار در اندازه کمتری نسبت به 60-1D واقع شده است. با این حال همچنان اندازه آن در حد مایسل های P123 است [۱۶] و تاثیر قابل ملاحظه ای از حضور هگزان در افزایش این اندازه دیده نمی شود. در منحنی های مربوط به سل بدون هگزان (شکل ۶) نیز با افزایش زمان پیرسازی از ۱ روز به ۱۴ روز، توزیع اندازه یکنواخت تر شده است و اندازه قله منحنی ها

کوچک‌تر شده‌اند. علت تاثیر مثبت افزایش زمان پیرسازی بر رفتار مایسلی سل‌ها به زمان بر بودن فرایند تشکیل آن‌ها باز می‌گردد. در یک سیستم خالص از کوپلیمرهای پلورونیک در حلال، نیروهای مختلفی بین سرفکتانت و حلال حاکم است. این نیروها شامل: نیروهای بین سرگروه‌ها (H-H)، سرگروه‌ها و دم (H-T)، حلال و سرگروه‌ها (S-H)، حلال و حلال (S-S) و حلال و دم (S-T) می‌باشند [۱۶]. تمامی نیروهای فوق فیزیکی بوده و شیمیایی نمی‌باشند و لذا سد انرژی نسبتاً پایینی باعث پایداری تجمع‌های کوپلیمری می‌شود و در نهایت نیز سیالیت و نفوذپذیری بالا همراه با زمان‌های ماندگاری کوتاه برای آن‌ها انتظار می‌رود. البته در سیستم‌های قالبگیری هیبریدی مورد مطالعه ما می‌توان انتظار وضعیت بسیار پیچیده‌تری را از میان‌کنش‌های حاکم بین یونیمرها، مایسل‌ها، خوشه‌ها و فصول مشترک آنها داشت که می‌تواند ناشی از حضور اسید، استیل استون و پیش‌ماده تیتانیومی باشد. بنابراین عامل زمان در سامان دهی رفتار کوپلیمر بلوکی تاثیر زیادی دارد. البته عامل زمان در کنار دما نیز تاثیر گذار است و نگه داری سل در دمای بالا و در زمان طولانی این فرصت را به سیستم پویای مایسلی می‌دهد تا از حالت تجمع‌های بزرگ به مایسل‌های منفصل تبدیل شوند. ذکر این نکته ضروری است که در سل‌های مایسلی، تبدیل مایسل به یونیمر و بالعکس دائماً در حال رخ دادن بوده و زنجیره‌های پلیمری قادر هستند که از یک تجمع مایسلی به اجتماع دیگری حرکت کنند. همین پویا بودن سیستم امکان تغییر بر اثر زمان و حرکت به سمت حالتی پایدارتر و با انرژی آزاد کم تر را فراهم می‌کند [۱۶]. البته در مقایسه منحنی شدت سل بدون هگزان با سل هگزان دار با نسبت مولی  $H/P=60$ ، باز هم دیده می‌شود که در سل بدون هگزان توزیع اندازه قله‌ها در اندازه‌های بزرگ‌تری واقع شده است که به علل آن در قسمت ۳-۱ اشاره شد.



شکل ۵- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل‌های 60-14D و 60-1D



شکل ۶- منحنی‌های حاصل از تست DLS سل‌های 0-14D و 0-1D

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق سل‌های تیتانیومی با استفاده از پیش ماده TTIP، AcAC و کوپلیمر بلوکی P123 به عنوان سرفکتانت تهیه شدند. برای مطالعه تاثیر افزودنی هگزان بر رفتار مایسلی شدن یونیمرهای P123، از آنالیز پراکندگی نور دینامیک (DLS) استفاده شد. نتایج نشان داد که افزودنی هگزان تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر شکل‌گیری مایسل‌ها گذاشته است، به نحوی که در مقایسه با سل بدون هگزان، خوشه‌های یونیمری در سل‌های هگزان دار بسیار کوچک تر شده‌اند. همچنین افزودنی هگزان با نسبت مولی H/P معادل ۲۴۰ در سل‌ها، باعث ایجاد اشکال در فرایند مایسلی شدن گشته و از اتصال و تجمع یونیمرها به شکل مایسل ممانعت نموده است، اما در نسبت مولی ۶۰ شرایط سل نسبت به نسبت مولی ۲۴۰ بهتر شده و احتمال می‌رود که مایسل‌ها در این سل تشکیل شده باشند. همچنین زمان پیرسازی ۱۴ روز موجب یکنواختی و تثبیت سل از نظر اندازه مایسل‌ها شد. بنابراین نتایج، مرحله سنتز سل خصوصاً در نسبت مولی ۶۰ و زمان پیرسازی ۱۴ روز به لحاظ مایسلی شدن در مقایسه با سلی که ۱ روز پیرسازی شده بود، موفقیت آمیز بوده است.

#### مراجع

1. Nikos Lydakis-Simantiris, Despina Riga, Eleftheria Katsivela, Dionissios Mantzavinos, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, "Disinfection of spring water and secondary treated municipal wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis," Elsevier, pp. 351-355, 2010.

2. M. Hussain, R. Ceccarelli, D. L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub>nanoparticles," Chemical Engineering Journal, vol 157, pp. 45-51. 2010.
3. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena", vol 63, pp. 515-582, 2008.
4. Guohui Tian, Honggang Fu, Liqiang Jing, Chungui Tian "Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with high crystallinity and large surface area", Journal of Hazardous Materials, vol 161, pp 1122-1130, 2009.
5. Dina Fattakhova-Rohlfing, Michael Wark, Torsten Brezesinski, Bernd M. Smarsly, Jiri Rathousky "Highly Organized Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films with Controlled Crystallinity: A Li-Insertion Study," Adv. Funct. Mater, vol17, pp. 123-132, 2007.
6. Wee Yong Gan, Huijun Zhao, Rose Amal "Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin film electrodes," Applied Catalysis A: General, vol 354, pp. 8-16, 2009.
7. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouqu erol, T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," Pure&Appl. Chem, vol 57, pp. 603-619, 1985.
8. Y. Wan and D. Zhao "On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates," Chemical Reviews, vol 7, issue 107, pp. 2821-2860, 2007.
9. L. Samie, A. Beitollahi, N. Faal- Nazari, M. M. Akbar Nejad, A. Vinu "Effect of humidity treatment on the structure and photocatalytic properties of titania mesoporous powder," J Mater Sci: Mater Electron, vol 22, pp. 273-280, 2011.
10. S. Rehman, R. Ullah, A. M. Butt, N. D. Gohar "Strategies of making TiO<sub>2</sub>and ZnO visible light active", vol 170, pp. 560-569, 2009.
11. R. Zukerman, L. Vradman, L. Titelman, L. Zeiri, N. Perkas, A. Gedanken, M. V. Landau, M. Herskowitz, "Effect of SBA-15microporosity on the inserted TiO<sub>2</sub> crystal size determined by Raman spectroscopy," Materials Chemistry and Physics, vol 122, pp. 53-59, 2010.
12. Shenmin Zhu, Di Zhang, Xingchen Zhang, Le Zhang, Xiongwei Ma, Yunlu Zhang, Min Cai, "Sonochemical incorporation of nanosized TiO<sub>2</sub> inside mesoporous silica with high photocatalytic performance," Microporous and Mesoporous Materials, vol 126, pp. 20-25, 2009.

13. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", Science, vol 279, issue 5350, pp. 548-552, 1998.
14. R. Nagarajan "Solubilization of Guest Molecules into Polymeric Aggregates," Polym. Adv. Technol., vol 12, pp. 23-43, 2001.
15. Levine, Physical Chemistry, New York: McGraw-Hill, 2002.
۱۶. ل. سمیعی، "بررسی عوامل فرایند و شرایط عملیات حرارتی بر خواص فیزیکی و ریزساختار پودرهای مزوپور اکسید تیتانیم"، رساله دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۹.
17. J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt- Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying "Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas", Langmuir, vol 16, issue 22, pp. 8291-8295, 2000.
18. G. Gao, nanostructures and nano materials: Synthesis, Properties & Application, Imperial college press, 2004.
19. Oja Acik, J. Madarász, M. Krunks, K. Tonsuaadu, G. Pokol and L. Niinistö "Titanium(IV) Acetylacetonate Xerogels for Processing Titania Films a Thermoanalytical Study", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol 97, issue 1, pp. 39-45, 2009.
20. E. M. Johansson "Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica," Doctoral Dissertation, Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM), Linköping Studies in Science and Technology, Sweden, 2010.
21. B. Mazinani, A. Beitollahi, A. K. Masrom, N. Yahya, T. S. Y. Choong, S. M. Ibrahim, J. Javadpour, "Characterization and evaluation of the photocatalytic properties of wormhole-like mesoporous silica incorporating TiO<sub>2</sub>, prepared using different hydrothermal and calcination temperatures," Res Chem Intermed, 2012.
22. L. Zhao, Y. Yu, L. Song, M. Ruan, X. Hu, A. Larbot "Preparation of mesoporous titania film using nonionic triblock copolymer as surfactant template", Applied Catalysis, vol 263, pp. 171-177, 2004.
23. Jianguo Yu, Jiajie Fan and Kangle Lv "Anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets: improved photoelectric conversion efficiency in dye-sensitized solar cells," Nanoscale, vol 2, pp. 2144-2149, 2010.
24. Jin Ho Bang, Prashant V. Kamat, "Solar Cells by Design: Photoelectrochemistry of TiO<sub>2</sub> Nanorod Arrays Decorated with CdSe," Advanced Functional Materials, vol 20, pp. 1970-1976, 2010.

25. Benjamin J. Morgan and Graeme W. Watson "Intrinsic n-type Defect Formation in TiO<sub>2</sub>: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations," J. Phys. Chem. C, vol 114, pp. 2321-2328, 2010.
26. T. Miyasaka "Toward Printable Sensitized Mesoscopic Solar Cells: Light-Harvesting Management with Thin TiO<sub>2</sub>Films," J. Phys. Chem. Lett, vol 2, pp. 262-269, 2011.
27. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure, Willey, 2007.
28. K. Akurati, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> based nanoparticles for photocatalytic applications", Gottingen: Cuvillier Verlag, 2008.

## پیش‌بینی شرایط سنتز کلسیم فسفات‌های دوفازی با استفاده از شبکه عصبی مصنوعی

امیرحسین حکمی‌والا<sup>۱</sup>، میترا اسدی عیدیوند<sup>۲</sup>، ارغوان فرزادی<sup>۱</sup>، مهران صولتی هاشجین<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران،

<sup>۲</sup> دانشکده مهندسی کامپیوتر و فناوری اطلاعات، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

Solati@aut.ac.ir

**چکیده:** متداول‌ترین روش سنتز کلسیم فسفات‌های دوفازی برای کاربرد به عنوان بیومتریال، روش رسوب از محلول است. در این روش کنترل شرایط و عوامل واکنش از اهمیت بسیاری برخوردار است. برای پیش‌بینی شرایط چنین واکنشی می‌توان از روش‌های محاسباتی مانند شبکه‌های عصبی مصنوعی استفاده کرد. شبکه‌های عصبی مصنوعی نوعی مدل‌سازی با الهام از سیستم‌های عصبی موجودات زنده هستند که مسائل را به نحو ساده‌تری قابل درک و توصیف می‌کنند.

سنتز پودرها با استفاده از محلول‌های حاوی کلسیم و فسفر با نسبت‌های مختلف Ca به P صورت پذیرفت. pH محیط واکنش با استفاده از نیتریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم شد. رسوب‌های حاصل به مدت یک ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شدند. ترکیب شیمیایی پودرهای سنتز شده و نسبت Ca/P در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پلاسما جفت‌شده القایی تعیین شد. فازها و گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از روش پراش پرتو ایکس و روش انتقال فوریه فرسوخ مشخص شدند.

چهار شبکه سه‌لایه با الگوریتم یادگیری پس‌انتشار خطا با ده نورون در لایه مخفی و تابع تحریک سیگموئید خطی و الگوریتم یادگیری لونیگ-مارکوارت با استفاده از داده‌های به‌دست‌آمده از آزمایش در چهار شکل متفاوت طراحی شد. بهترین نتیجه مربوط به شبکه ای با ۸۰ درصد از داده‌ها برای مرحله یادگیری، ۱۵ درصد برای مرحله اعتبارسنجی و ۵ درصد برای مرحله آزمون بود. برای اطمینان از عملکرد مطلوب شبکه‌ها، هر کدام از چهار شبکه با استفاده از چهار داده جدید مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که نتایج تخمین زده شده توسط شبکه با نتایج به دست آمده از آزمایش مطابقت دارد.

**کلید واژه:** کلسیم فسفات دوفازی، سنتز شیمیایی، شبکه عصبی مصنوعی.

### ۱- مقدمه

#### ۱-۱- کلسیم فسفات‌های دوفازی

بیش از سی سال است که سرامیک‌های کلسیم فسفاتی به طور موفقیت‌آمیزی برای جایگزینی بافت سخت استخوان به کار رفته‌اند؛ زیرا این مواد دارای ترکیب شیمیایی نزدیک به استخوان طبیعی، و دارای ویژگی‌های همچون سبکی وزن، پایداری شیمیایی، عدم تحریک سیستم ایمنی بدن برای تولید پادتن، و تشویق هدایت سلول‌های استخوانی هستند [۱ و ۲]. با توجه به میزان دما، فشار جزیبی آب و ناخالصی‌های حاضر، فازهای گوناگون کلسیم فسفاتی تشکیل می‌شوند و بر اساس نسبت مولی Ca/P و شرایط محیطی، دارای مشتقات گوناگونی هستند. در جدول (۱) ترکیبات کلسیم فسفاتی دارای کاربرد زیستی [۳] آورده شده است.

جدول ۱- کلسیم فسفات‌های دارای کاربردهای زیستی [۳]

نسبت مولی Ca/P	نشانه اختصاری	فرمول شیمیایی	نام کلسیم فسفات
۰/۵	MCPM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$	مونوکلسیم فسفات مونوهیدرات
۱	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	دی کلسیم فسفات دی‌هیدرات
۱	DCPA	$\text{CaHPO}_4$	دی کلسیم فسفات بی‌آب
۱/۱۳	CPP	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	کلسیم فسفات پیروفسفات
۱/۵	$\alpha/\beta$ TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	آلفا/بتا تری کلسیم فسفات
۲	TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	تتراکلسیم فسفات
۱/۶۷	HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	هیدروکسی آپاتیت

هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ، ترکیبی شناخته شده در استخوان‌ها و دندان‌ها است که در پزشکی و دندان پزشکی بسیار مورد توجه قرار دارد. این ماده دارای ترکیب شیمیایی مشابه بافت سخت بدن است و از زیست‌سازگاری و زیست‌فعالی بسیار مطلوبی برخوردار است [۳-۱۲]. یکی دیگر از انواع کلسیم فسفات‌ها، تری کلسیم فسفات (TCP) با فرمول شیمیایی  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  است. نام دیگر آن تری کلسیم ارتوفسفات و نام معدنی آن ویتلوکیت است. محدودیت اصلی برای استفاده از این ماده، سرعت بسیار زیاد جذب آن است که استفاده از آن را دشوار می‌کند. هیدروکسی آپاتیت توانایی بیشتری برای تشکیل پیوند شیمیایی با بافت زنده استخوان دارد؛ ولی گسترش چنین پیوندی با توجه به زیست‌تخریب‌پذیر نبودن HA، فرایندی طولانی و زمان‌بر است. از طرفی،  $\alpha/\beta$ -TCP زیست‌تخریب‌پذیری قابل توجهی از خود نشان می‌دهد. از این رو، می‌توان انتظار داشت که با مخلوطی دوفازی متشکل از بتاتری کلسیم فسفات و هیدروکسی آپاتیت، بتوان ماده‌ای زیستی با توانایی مطلوب برای تسریع تشکیل استخوان بر اساس آزادسازی کنترل شده کلسیم و فسفر در اختیار داشت [۳، ۱۳-۱۵]. به عبارت دیگر، کلسیم فسفات‌های دوفازی (BCP) شامل دو فاز هیدروکسی آپاتیت و تری کلسیم فسفات هستند که با کم یا زیاد کردن درصد هر کدام از این فازها، می‌توان میزان تخریب‌پذیری کاشتنی را کنترل کرد.

تهیه کلسیم فسفات‌ها از جمله هیدروکسی آپاتیت و بتاتری کلسیم فسفات به روش‌های گوناگونی امکان‌پذیر است که هر کدام مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارد. اما به طور کلی سه روش اصلی برای سنتز آنها وجود دارد که عبارتند از: رسوب از محلول (شیمی تر)، خشک (حالت جامد)، و هیدروترمال [۳، ۱۶]. در این پژوهش به دلیل قابلیت کنترل شرایط و عوامل واکنش برای تهیه پودری با مشخصات مورد نظر، از روش رسوب از محلول استفاده شده است.

## ۱-۲- شبکه‌های عصبی مصنوعی

شبکه‌های عصبی مصنوعی نوعی مدل‌سازی با الهام از سیستم‌های عصبی موجودات زنده هستند که کاربردهای فراوانی در حل مسائل مختلف مهندسی دارند. یکی از روش‌های حل مسائل پیچیده، تقسیم آن به مجموعه‌ای از مسائل ساده‌تر است که آسان‌تر قابل درک و توصیف باشند. در حقیقت یک شبکه، مجموعه‌ای از مسائل ساده است که در کنار یکدیگر سیستم پیچیده‌ای را توضیح می‌دهند. شبکه‌های عصبی مصنوعی انواع مختلفی دارند اما همگی دارای دو بخش اصلی هستند:



مجموعه‌ای از گره‌ها (نورون‌ها) و اتصالات بین گره‌ها. هر نورون در حقیقت یک واحد محاسباتی شبکه است که ورودی‌ها را دریافت کرده و با پردازش آنها، خروجی مورد نظر را تولید می‌کند. اتصالات بین گره‌ها نحوه گذر اطلاعات در شبکه از گره ورودی به خروجی را مشخص می‌کند. هر شبکه از یک لایه ورودی، یک یا چند لایه پنهان و یک لایه خروجی تشکیل می‌شود. هر سیناپس<sup>۱</sup> (خروجی هر نورون به نورون بعدی) دارای وزن است که وزن‌ها در مرحله آموزش تنظیم می‌شوند.

به طور کلی شبکه‌های عصبی مصنوعی از لحاظ یادگیری به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند: شبکه‌های دارای وزن‌های ثابت و شبکه‌های دارای وزن‌های متغیر (شبکه‌های یادگیرنده). شبکه‌های یادگیرنده، خود به دو دسته یادگیرنده با ناظر و بدون ناظر تقسیم می‌شوند. در شبکه‌های با ناظر که در کار حاضر استفاده شده است، از داده‌هایی که خروجی آرمانی آنها مشخص است استفاده می‌شود. برای مرحله آموزش با ناظر، باید تعداد زیادی داده به دفعات به شبکه ارائه شود تا شبکه بتواند با تغییر وزن‌های خود خروجی مورد نظر را با کمترین خطا تولید کند [۱۷].

یکی از تفاوت‌های مهم شبکه‌های عصبی مصنوعی با یکدیگر نوع الگوریتم یادگیری آنها است. یکی از انواع الگوریتم‌های یادگیری، الگوریتم پس‌انتشار خطا<sup>۲</sup> است که در شبکه‌های عصبی پیش‌سو<sup>۳</sup> مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این الگوریتم، تابع تحریک هر عصب به صورت جمع وزن‌های ورودی‌های مربوط به آن عصب در نظر گرفته می‌شود [۱۷، ۱۸].

حال باید به بررسی ارتباط خطا با ورودی‌ها، وزن‌ها و خروجی‌ها پرداخت. برای این کار روش‌های گوناگونی وجود دارد که در پژوهش حاضر، از روش Levenberg-Marquardt استفاده شده است. با استفاده از این روش می‌توان سرعت محاسبات رسیدن به حداقل گرادیان خطا را افزایش و در عین حال حجم محاسبات را کاهش داد [۱۹، ۲۰].

به طور کلی یکی از کاربردهای شبکه عصبی، تخمین نتایج آزمایش‌ها در علوم مختلف از جمله مهندسی پزشکی است. مشکلات ناشی از کار در آزمایشگاه مانند هزینه زیاد، خطرات موجود آزمایشگاهی و خطای اپراتور، منجر به استفاده روزافزون از شبکه‌های عصبی برای تخمین نتایج آزمایش شده است. در این پژوهش، کوشش شده تا از شبکه عصبی به عنوان ابزاری برای پیش‌بینی شرایط سنتز کلسیم فسفات دوفازی با توجه به عوامل تاثیرگذار بر شرایط سنتز استفاده شود.

## ۲- روش کار

### ۲-۱- سنتز و مشخصه‌یابی

برای سنتز پودرهای مورد نظر، ابتدا محلول‌های حاوی کلسیم و فسفر به طور جداگانه و با استفاده از کلسیم‌نیترات چهارآبه با فرمول شیمیایی  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و دی‌آمونیم‌هیدروژن فسفات با فرمول شیمیایی  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  تهیه شدند. مقدار کلسیم و فسفر در محلول‌های ابتدایی به نحوی انتخاب شدند که نسبت مولی Ca/P اولیه بر اساس مطالعات انجام شده برابر با ۱،۱/۵، ۱/۶۷ و ۲ باشد. سنتز پودرها بر حسب مورد در pH‌های اسیدی و بازی به انجام رسید. محلول حاوی کلسیم به بشر منتقل شده و محلول حاوی فسفر به صورت قطره‌قطره به آن اضافه شد. در تمام مدت انجام آزمایش، دما و pH محلول‌ها اندازه‌گیری شد.

<sup>۱</sup> Synaps

<sup>۲</sup> Backpropagation

<sup>۳</sup> Feed Forward

برای تنظیم pH در محدوده‌های اسیدی و بازی به ترتیب از اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم استفاده شد. شرایط سنتز برای هر نمونه در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به اهمیت تغییر ترکیبات در کلسیم فسفات‌ها بر اثر حرارت دیدن و برای شناخت بهتر ماهیت آنها، کلیه رسوب‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۱۱۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شدند.

برای تعیین ترکیب شیمیایی نمونه‌ها و نسبت Ca/P در پودرهای به دست آمده، از روش پلاسمای جفت‌شده القایی ICP-AES (ICP - AES ARL- 3410) استفاده شد. فازها و گروه‌های عاملی موجود در نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از روش پراش پرتو ایکس (Siemens D500 diffractometer) XRD و روش انتقال فوریه فروسرخ FTIR (Vector 33) مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین برای بررسی میزان اطمینان از عملکرد مطلوب شبکه‌ها و آزمودن آن، چهار نمونه کلسیم‌فسفاتی به طور جداگانه سنتز و مشخصه‌یابی شدند که شرایط سنتز آنها در جدول (۳) آمده است.

جدول ۲- شرایط سنتز پودرهای کلسیم فسفاتی در دمای ۲۰ درجه سلسیوس

محصول واکنش Ca/P				pH واکنشگرها
Ca/P=۲	Ca/P=۱/۶۷	Ca/P=۱/۵	Ca/P=۱	
Ca/P اولیه واکنشگرها				
۰/۹۹	۰/۹۶	۰/۹۷	۰/۹۸	۴
۱	۰/۹۸	۰/۹۸	۰/۹۸	۵
۰/۹۹	۰/۹۷	۱	۰/۹۸	۶
۱/۰۲	۱	۱	۰/۹۹	۷
۱/۰۱	۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۹	۷/۵
۱/۰۲	۰/۹۸	۱/۱	۱	۸
۱/۱۲	۱/۰۱	۱/۱	۱/۰۵	۸/۶
۱/۲۱	۱/۱۳	۱/۱۷	۱/۱۵	۹
۱/۳۵	۱/۲۴	۱/۲۲	۱/۱۸	۹/۵
۱/۴۹	۱/۴۵	۱/۳۵	-	۱۰
۱/۵۹	۱/۵۳	۱/۳۶	۱/۱۹	۱۰/۵
۱/۶۱	-	۱/۳۸	-	۱۱
۱/۶۳	۱/۵۷	۱/۳۷	۱/۲۵	۱۱/۵
۱/۷	-	۱/۴۱	۱/۲۷	۱۲

جدول ۳- شرایط سنتز چهار نمونه پودر برای آزمودن شبکه‌های طراحی شده

Ca/P	pH	نام	نمونه
۱	۱۰	$\beta$ TCP	بتا تری کلسیم فسفات خالص BCP1
۱	۱۱	$\beta$ TCP-HA	کلسیم‌فسفات دوفازی غنی از بتا تری کلسیم فسفات BCP2
۱/۶۷	۱۱	HA- $\beta$ TCP	کلسیم‌فسفات دوفازی غنی از هیدروکسی‌آپاتیت BCP3
۱/۶۷	۱۲	HA	هیدروکسی‌آپاتیت خالص BCP3

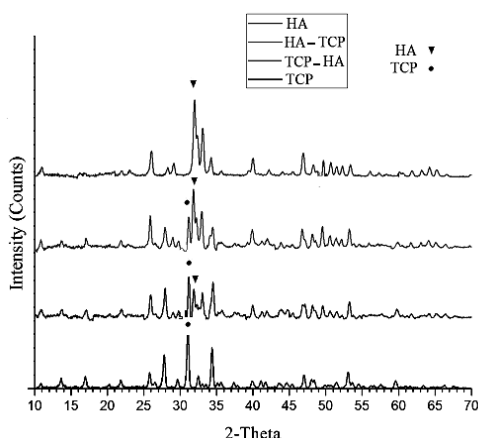
## ۲-۲- طراحی شبکه عصبی مصنوعی

در این تحقیق از جعبه ابزار شبکه عصبی متلب، نسخه ۵۸۵، ۰، ۱۱، ۷، برای ایجاد و آموزش شبکه عصبی استفاده شد. برای بررسی کارایی، روش مجموع مربعات خطا و رگرسیون<sup>۱</sup> به کار برده شد. از آنجا که یک شبکه پیشرو سه لایه با الگوریتم یادگیری پس انتشار خطا قادر به یادگیری و تخمین هر تابع خطی است [۱۸]، در این پژوهش از چهار شبکه با ۱۰ نورون در لایه مخفی و تابع تحریک سیگموئید خطی و الگوریتم یادگیری Levenberg-Marquardt استفاده شد که درصد داده‌های اختصاص داده شده برای سه مرحله یادگیری<sup>۲</sup>، اعتبارسنجی<sup>۳</sup>، و آزمون<sup>۴</sup> از مجموع ۵۲ داده به دست آمده از آزمایش‌ها در آنها، متفاوت است (جدول ۲). در شبکه اول، ۸۰ درصد کل داده‌ها برای مرحله یادگیری، ۱۵ درصد برای مرحله اعتبارسنجی، و ۵ درصد برای مرحله آزمون در نظر گرفته شد. این شبکه را به اختصار ۵-۱۵-۸۰ می‌نامیم. درصد داده‌های اختصاص داده شده به هر مرحله در شبکه نوع دوم ۵-۲۰-۷۵، در شبکه نوع سوم ۲۵-۱۰-۶۵ و در شبکه چهارم ۱۵-۲۰-۶۵ بود.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ترکیب و ساختار نمونه‌ها

در شکل‌های (۱) و (۲)، الگوهای XRD و FTIR چهار نمونه از پودرهای سنتز شده برای آزمون شبکه مقایسه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، حضور پیک سه گانه مربوط به هیدروکسی آپاتیت و مطابقت تمامی پیک‌ها با کارت استاندارد JCPDS 09-0432، در نمونه هیدروکسی آپاتیت خالص کاملاً مشخص است. با افزایش فاز دوم (بتاتری کلسیم فسفات)، از شدت مجموعه پیک‌های هیدروکسی آپاتیت و به خصوص پیک ۱۰۰ آن، کاسته شده و بر شدت مجموعه پیک‌های بتاتری کلسیم فسفات (به عنوان مثال پیک ۱۰۰ آن)، افزوده می‌شود. سرانجام در نمونه آخر، بتاتری کلسیم فسفات خالص (به عنوان یک کلسیم فسفات دوفازی که درصد فاز هیدروکسی آپاتیت آن صفر است) به وجود می‌آید (کارت استاندارد JCPDS 09-0169).



شکل ۱- مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس کلسیم فسفات‌های دوفازی سنتز شده به روش نمک محلول

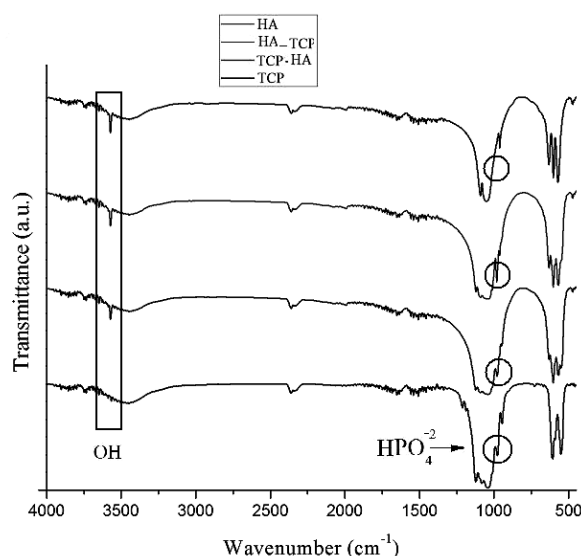
<sup>1</sup> Regression

<sup>2</sup> Training

<sup>3</sup> Validation

<sup>4</sup> Test

در شکل (۲) نیز الگوی FTIR پودرهای سنتز شده به روش نمک محلول با هم مقایسه شده است. پیک‌های مربوط به  $\text{OH}^{-1}$  مشخصه حضور فاز هیدروکسی‌آپاتیت است. از طرفی پیک  $\text{HPO}_4^{2-}$  نیز نشان از حضور بتاتری کلسیم‌فسفات دارد. با افزایش فاز بتاتری کلسیم‌فسفات، از شدت پیک هیدروکسیل در محدوده  $3550\text{ cm}^{-1}$  و  $630\text{ cm}^{-1}$  کاسته شده تا اینکه در نمونه بتاتری کلسیم‌فسفات این پیک کاملاً ناپدید می‌شود. همچنین پیک مربوط به  $\text{HPO}_4^{2-}$  که از مشخصه‌های حضور بتاتری کلسیم‌فسفات است، در نمونه هیدروکسی‌آپاتیت خالص دیده نمی‌شود و با افزایش مقدار فاز بتاتری کلسیم‌فسفات بر شدت آن افزوده می‌شود که این خود گواهی بر تشکیل فازهای کلسیم‌فسفات دوفازی متشکل از هیدروکسی‌آپاتیت و بتاتری کلسیم‌فسفات است. بدین گونه، استفاده از روش نمک محلول بر اساس شرایط ذکر شده در جدول (۳) را می‌توان روشی مناسب و آسان برای تولید کلسیم‌فسفات دوفازی به شمار آورد.



شکل ۲- مقایسه الگوهای FTIR کلسیم‌فسفات‌ها دوفازی سنتز شده به روش نمک محلول

### ۳-۲- عملکرد شبکه‌ها

در نمودارهای شکل (۳)، محور عمودی، خروجی<sup>۱</sup> تخمین‌زده شده توسط شبکه عصبی و محور افقی، خروجی به دست آمده از آزمایش<sup>۲</sup> است. این نمودارها اختلاف بین خروجی تولید شده توسط شبکه و خروجی به دست آمده از آزمایش را نشان می‌دهند که آن را خطای شبکه<sup>۳</sup> می‌نامند. حالت مطلوب، برابری مقادیر مربوط به محورهای عمودی و افقی است؛ به این مفهوم که نقاط بر روی خط  $y=t$  قرار بگیرند.

در شکل (۳-الف)، شبکه ۵-۱۵-۸۰، خط مربوط به مرحله یادگیری دارای شیب  $0/99$  است. شیب خط مربوط به مرحله اعتبارسنجی برابر  $0/94$  است. این بدان معنی است که خروجی این شبکه به مقادیر به دست آمده از آزمایش بسیار نزدیک است. شیب خط در مرحله آزمون برابر با  $0/51$  است که فاصله زیادی با حالت مطلوب دارد.

<sup>1</sup> Output

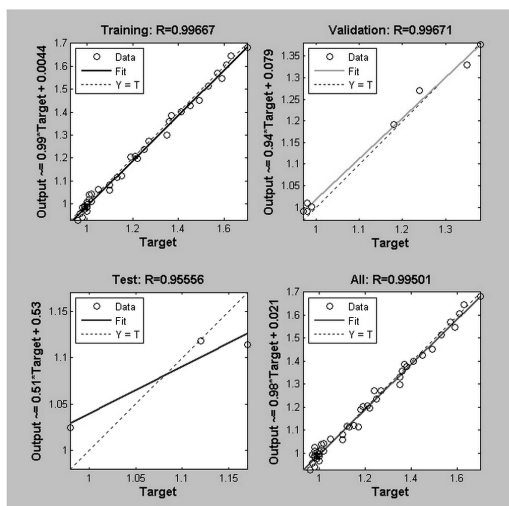
<sup>2</sup> Target

<sup>3</sup> Error

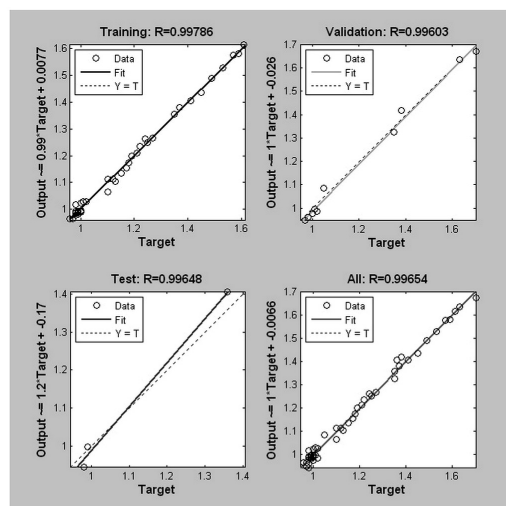
در شکل (۳-ب)، شبکه ۵-۲۰-۷۵، در مرحله یادگیری، داده‌های تخمین زده شده توسط شبکه با داده‌های حاصل از آزمایش با میانگین خطای ۰/۰۰۷۷ مطابقت دارد. در مرحله اعتبارسنجی نیز همین شرایط وجود دارد. اما در مرحله آزمون این مقدار به ۱/۲ می‌رسد. با در نظر گرفتن مجموع داده‌های مراحل سه‌گانه، خطی با شیب ۱ به دست می‌آید که بیانگر صحت عملکرد شبکه است. پراکندگی نقاط در اطراف خط  $y=t$  اندک است که نشانه‌ای از مناسب بودن توپولوژی شبکه به شمار می‌رود.

در شکل (۳-ج)، شبکه ۲۵-۱۰-۶۵، شیب خط مرحله یادگیری ۰/۹۵، مرحله اعتبارسنجی ۰/۹۱، و سرانجام در مرحله آزمون برابر ۱ است. در نمودار مربوط به مجموع نقاط، شیب خط برابر با ۰/۹۶ می‌باشد که در مقایسه با شبکه ۵-۲۰-۷۵ خطای بیشتری دارد.

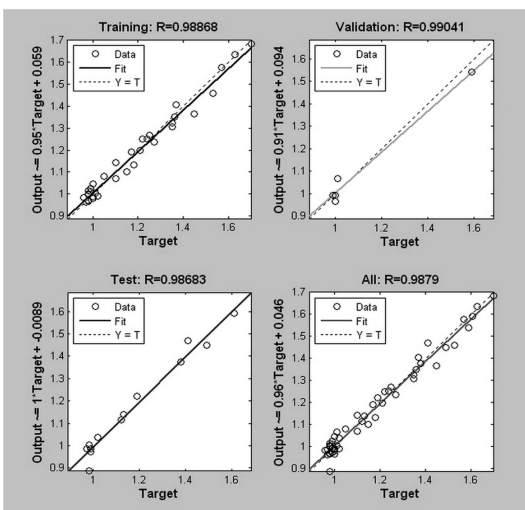
در شکل (۳-د)، شبکه ۱۵-۲۰-۶۵، شیب خط در سه مرحله یادگیری، اعتبارسنجی و آزمون به ترتیب برابر با ۰/۸۶، ۱ و ۱ است. این شیب در خط مربوط به مجموع نمونه‌ها به ۰/۹۲ می‌رسد. با در نظر گرفتن خط مربوط به مجموع داده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که توپولوژی انتخابی این شبکه دارای خطای بیشتری نسبت به سایر شبکه‌ها است.



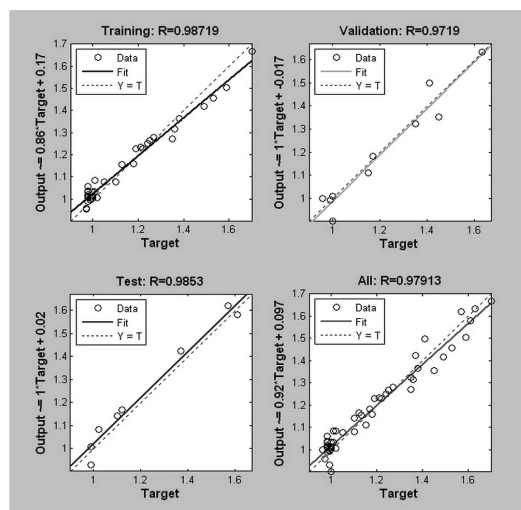
(الف) ۸۰-۱۵-۵



(ب) ۷۵-۲۰-۵



(ج) ۶۵-۱۰-۲۵

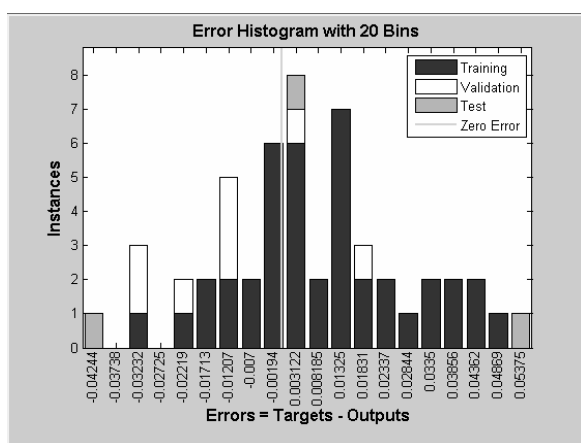


(د) ۶۵-۲۰-۱۵

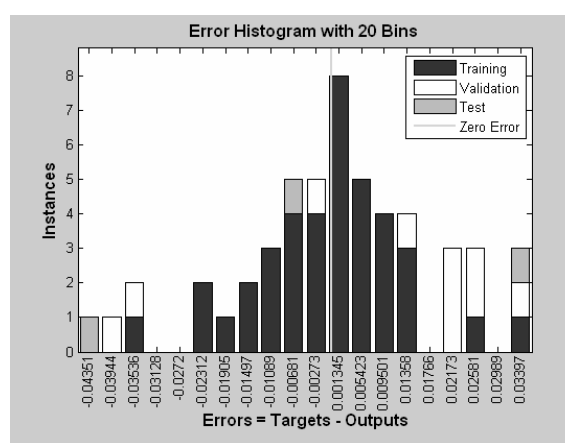
شکل ۳- (الف-د): نمودارهای رگرسیون شبکه‌های عصبی طراحی شده

در شکل (۴) تعداد خروجی‌های حدس زده شده توسط شبکه، با یک اختلاف مشخص از خروجی‌های به دست آمده از آزمایش نشان داده شده است. در واقع در این نمودار، محور افقی بیان‌کننده اختلاف بین خروجی تخمین زده شده و خروجی به دست آمده از آزمایش و محور عمودی تعداد این خروجی‌ها را نمایش می‌دهد.

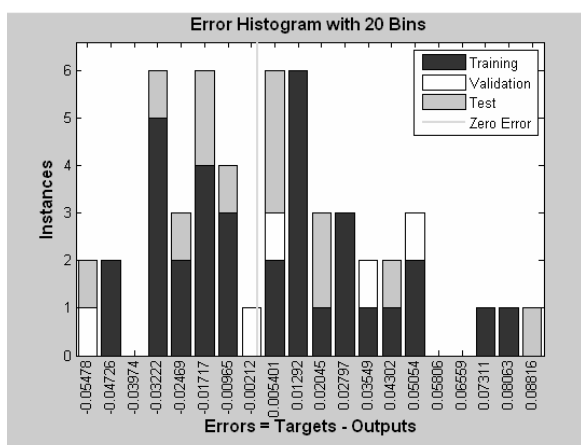
با توجه به شکل (۴-الف)، ۴۷ خروجی حدس زده شده با خطای  $0.03856$  از خروجی به دست آمده در آزمایش، تخمین زده شدند که نشان‌دهنده دقت بالای شبکه در تخمین خروجی هاست. در شکل (۴-ب)، ۵۰ خروجی حدس زده شده در فاصله  $0.03536$  از خروجی‌های به دست آمده در آزمایش قرار دارند که نشان‌دهنده خطای اندک شبکه است. در شکل (۴-ج)، ۴۰ خروجی حدس زده شده توسط شبکه خطایی کمتر از  $0.03549$  از خروجی به دست آمده در آزمایش دارند که باز نشان‌دهنده تخمین با خطای کم شبکه و نزدیک بودن مقادیر تخمین زده شده به مقادیر به دست آمده از آزمایش است. همچنین در شکل (۴-د)، ۳۰ خروجی از خروجی‌های حدس زده شده توسط شبکه، خطای کمتر از  $0.03784$  دارد که نشان‌دهنده خطای ناچیز این شبکه است. برای مقایسه بهتر، اطلاعات به دست آمده در جدول (۴) خلاصه شده است.



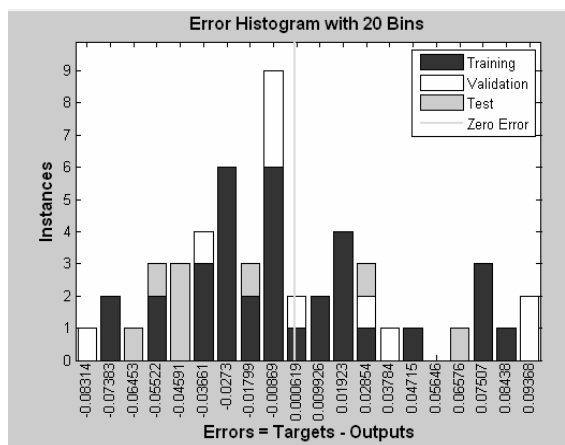
(الف) ۸۰-۱۵-۵



(ب) ۷۵-۲۰-۵



(ج) ۶۵-۱۰-۲۵



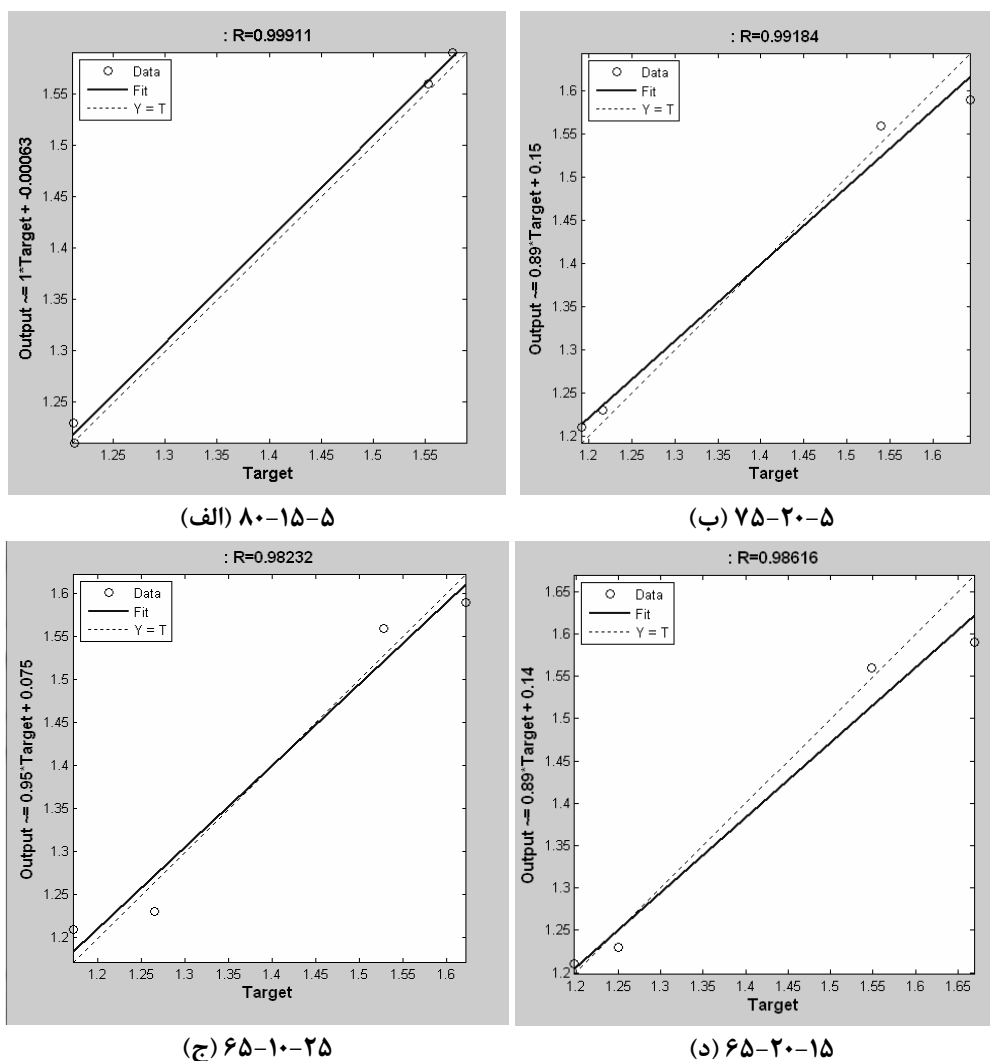
(د) ۶۵-۲۰-۱۵

شکل ۴- (الف-د): بافت نمای خطای شبکه‌های عصبی

جدول ۴- تعداد نمونه و مقدار خطای آن‌ها در هر شبکه

نام شبکه	میزان خطا	تعداد نمونه با خطای کمتر
۸۰-۱۵-۵	۰/۰۴۸۵۶	۴۷
۷۵-۲۰-۵	۰/۰۳۵۳۶	۵۰
۶۵-۱۰-۲۵	۰/۰۳۵۴۹	۴۰
۶۵-۲۰-۱۵	۰/۰۳۷۸۴	۳۰

بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده از مرحله قبل، مشاهده می‌شود که شبکه‌ها با مقدار خطای قابل قبولی قادر، به تخمین خروجی هستند. برای اطمینان از عملکرد شبکه‌ها، هر یک از چهار شبکه با استفاده از ۴ داده جدید مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج خروجی و میزان خطای به دست آمده در شکل (۵) نشان داده شده است. در نمودارهای (الف)، (ب) و (ج)، مقدار خطا به طور مشخصی از مقدار خطا در نمودار (د) کمتر است. این بدان معنی است که تغییرات ایجاد شده در طراحی شبکه باعث کاهش خطا و بهبود عملکرد آن شده است. بهترین نتیجه در شبکه ۸۰-۱۵-۵ (نمودار ۵- الف) مشاهده می‌شود.



شکل ۵- (الف-د): نمودارهای رگرسیون شبکه‌های عصبی برای داده‌های جدید

## ۴- نتیجه‌گیری

یک شبکه عصبی مصنوعی با الگوریتم یادگیری پس‌انتشار خطا، برای پیش‌بینی شرایط سنتز کلسیم‌فسفات دوفازی طراحی شد که عوامل تاثیرگذار بر روی سنتز، pH و Ca/P به عنوان ورودی شبکه عصبی و خروجی آن Ca/P محصولات در نظر گرفته شد. داده‌های سه مرحله یادگیری، اعتبارسنجی و آزمون از ۵۲ داده تجربی حاصل از آزمایش به صورت تصادفی انتخاب شدند. بهترین نتیجه مربوط به شبکه‌ای با ۸۰ درصد از داده‌ها برای مرحله یادگیری، ۱۵ درصد برای مرحله اعتبارسنجی و ۵ درصد برای مرحله آزمون بود. انتخاب مناسب تعداد داده برای هر مرحله با توجه به الگوریتم یادگیری Levenberg-Marquardt دلیل عملکرد بهینه این شبکه نسبت به شبکه‌های دیگر طراحی شده در این پژوهش است. از آنجا که عملکرد مطلوب به معنی تخمین خروجی مورد نظر توسط شبکه (Ca/P محصولات) با حداقل خطا است (برای داده‌هایی که از قبل در فرایند سه مرحله یادگیری، اعتبارسنجی، و آزمون شبکه‌ها استفاده نشده‌اند)، هر کدام از چهار شبکه با استفاده از چهار داده تجربی جدید مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد خروجی تخمین‌زده‌شده توسط شبکه (Ca/P محصولات) همان طور که انتظار می‌رفت با در نظر گرفتن خطای حاصل از شبکه با داده‌های حاصل از آزمایش‌های تجربی مطابقت دارند.

## مراجع

1. K. S. Katti, "Biomaterials in total joint replacement", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 39, pp.133–142, (2004).
2. S. J. Kalita, Abhilasha Bhardwaj, Himesh A. Bhatt, "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering", *Materials Science and Engineering C* 27, pp. 441–449, (2007).
3. فرزادی و م. صولتی هاشجین، "فراوری بیوسرامیک‌های کلسیم‌فسفاتی دوفازی با استفاده از مایکروویو"، فصلنامه سرامیک، سال چهارم، شماره ۱۹ و ۲۰، صص. ۴۷–۵۲ (۱۳۸۸).
4. م. صولتی هاشجین، آ. گودرزی و ف. مضطرزاده، "بررسی تاثیر عملیات حرارتی بر ترکیب شیمیایی و مورفولوژی نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت غیراستوکیومتری سنتز شده به روش شیمی تر"، امیرکبیر، سال هجدهم، شماره ۱–۶۷، صص. ۵۳–۵۸ (۱۳۸۶).
5. N. Y. Mostafa, "Characterization, thermal stability and sintering of hydroxyapatite powders prepared by different routes", *Materials Chemistry and Physics* 94, pp. 333–341, (2005).
6. H. Eslami, M. Solati- Hashjin, M. Tahriri, F. Bakhshi. "Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite obtained by the wet chemical technique", *Materials Science-Poland*, Vol.28, No.1, pp.5-13 (2010).
7. Goudarzi, M. Solati- Hashjin, and F. Moztarzadeh, "Surfactant Assisted Synthesis of Hydroxyapatite Nano-rods by Aqueous Precipitation and Hydrothermal Post-Treatment,"



- Proceedings of 10th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, June 17 - 21, Berlin, Germany, pp. 964-968, (2007).
8. X. Ruan, W. M. Gao, R. F. Zhao, Y. F. Chen, Y. S. Xie, "Aided Sintering Behaviour of Nano Hydroxyapatite Particles", Solid State Phenomena Vols. 121-123, pp. 89-92, (2007).
  9. Farzadi, M Solati- Hashjin, Z. Tahmasebi-Birgani, A. Aminian, "Microwave-assisted synthesis and characterization of biphasic calcium phosphate nanopowders", Advances in Bioceramics and Biotechnologies: Ceramic Transactions, Vol. 218, pp.59-65, (2010).
  10. Aminian, M. Solati- Hashjin, A. Samadikuchaksaraei, F. Bakhshi, A. Farzadi, F. Gorjipour, F. Moztarzadeh, M. Schmücker, "Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite by a hydrothermal method with two different phosphorous sources", Ceramics International, Vol. 37, No.4, pp.1219-1229, (2011).
  11. M. Youn, R. Kanti Paul, H. Song, B. Lee, "Fabrication of Porous Structure of BCP Sintered Bodies Using Microwave Assisted Synthesized HAp Nano Powder", Materials Science Forum Vols. 534-536, pp. 49-52, (2007).
  12. R. Wang, W. Weng et al., "Dissolution behavior of submicron biphasic tricalcium phosphate powders", Key Engineering Materials Vols. 309-311, pp. 223-226, (2006).
  13. Farzadi, M. Solati-Hashjin, F. Bakhshi, A. Aminian, "Synthesis and characterization of hydroxyapatite/ $\beta$ -tricalcium phosphate nanocomposites using microwave irradiation", Ceramics International, Vol.37, No.1, pp. 65-71, (2011).
  14. L. Pan, Y. Li, et al., "Preparation submicron biphasic  $\alpha$ -TCP/HA powders", Key Engineering Materials Vols. 309-311, pp. 219-222, (2006).
  15. S. Kwon, Y. Jun, S. Hong, H. Kim, "Synthesis and dissolution behavior of b-TCP and HA/b-TCP composite powders", Journal of the European Ceramic Society 23, pp. 1039-1045, (2003).
  ۱۶. م. صولتی هاشجین، "تأثیر روش سنتز پودر بر ریزساختار و خواص هیدروکسی آپاتیت"، رساله دکتری مهندسی مواد (سرامیک)، پژوهشگاه مواد و انرژی، (۱۳۷۶).
  17. M. Paliwal, U. A. Kumar, "Neural networks and statistical techniques: A review of applications", Expert Systems with Applications, 36(1), pp. 2-17, (2009).
  18. P. Lisboa, "A review of evidence of health benefit from artificial neural networks in medical intervention", Neural Networks, 15(1), pp. 11-39, (2002).

19. I. Mukherjee, S. Routroy, "Comparing the performance of neural networks developed by using Levenberg- Marquardt and Quasi-Newton with the gradient descent algorithm for modelling a multiple response grinding process", *Exper Systems with Application*, 39, pp. 2379-2407, (2012).
20. M. A. Costa, A. de Padua Braga, B. Rodrigues de Menezes, "Improving generalization of MLPs with sliding mode control and the Levenberg–Marquardt algorithm", *Neurocomputing*, 70, pp. 1342–1347, (2007).

## بررسی پوشش شیشه زیستی ایجاد شده بر روی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به وسیله لیزر CO<sub>2</sub>

سید محمود ربیعی، علیرضا فتحی، میثاق عزیزیان، ایلیا محمدپور

دانشگاه صنعتی بابل

Rabiee@nit.ac.ir

**چکیده:** در این تحقیق به منظور بهبود خواص سطحی و زیستی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L از پوشش شیشه زیست فعال استفاده شده است. شیشه زیست فعال به روش سل-ژل تهیه شد و سپس به کمک آنالیز حرارتی افتراقی DTA ارزیابی گردید. فولاد زنگ نزن در محلول تهیه شده غوطه ور شده و سپس اثر عملیات حرارتی به وسیله تابش لیزر CO<sub>2</sub> با توان‌های ۵ و ۱۰ وات و کوره الکتریکی مورد بررسی قرار گرفت. خواص ساختاری و توپوگرافی شیشه‌ها توسط آنالیزهای XRD, FTIR, SEM و AFM بررسی شدند. نتایج نشان می‌دهند که نمونه تولید شده به روش سل-ژل پس از عملیات حرارتی در کوره، به صورت جزئی کریستالیزه شده و فاز هیدروکسی آپاتیت شکل گرفته است. در حالیکه نمونه‌های پایدار سازی شده توسط لیزر همچنان به صورت آمورف باقی مانده‌اند.

**کلید واژه:** شیشه زیست فعال، پوشش دهی، سل-ژل، لیزر CO<sub>2</sub>.

### ۱- مقدمه

ایمپلنت‌های فلزی نظیر فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، تیتانیوم، کبالت و آلیاژهای آن به دلیل خواص مکانیکی مناسب به طور گسترده‌ای در حوزه‌های پزشکی و دندان پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده از این ایمپلنت‌های فلزی در محیط خورنده بدن مشکلات زیادی را در بر دارد، از جمله این مشکلات محصولات ناشی از خوردگی است که سبب عفونت شده و موجب عدم کارایی این نوع از ایمپلنت‌ها در محیط بدن می‌گردد [۱]. همچنین این ایمپلنت‌ها به علت عدم اتصال مناسب به بافت سخت احتیاج به تثبیت کننده‌های خارجی داشته که عملیات نگهداری در موضع شکست را با مشکل روبرو می‌سازد [۲]. از طرفی دیگر شیشه و شیشه-سرامیک‌هایی بر پایه SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> به دلیل خواص زیستی مناسب در ترمیم و درمان ضایعات استخوانی مورد توجه قرار گرفته است [۳]. شیشه‌های زیست سازگار دسته‌ای از مواد زیستی هستند که توانایی اتصال به بافت‌های زنده بدن را از طریق تشکیل یک لایه غنی از فسفات کلسیم در فصل مشترکشان با بافت‌های زنده، دارا می‌باشند. از شیشه‌های زیست سازگار به طور موفقیت آمیزی به عنوان پرکننده‌های استخوانی در ارتوپدی و جراحی دندان استفاده شده است. از ویژگی‌های شیشه زیست سازگار می‌توان به زیست فعالی، هدایت استخوانی و زیست تخریب پذیری خوب آنها اشاره نمود [۴-۷]. اما خواص مکانیکی ضعیف این دسته از سرامیک‌ها استفاده توده‌ای آن‌ها را با مشکلات زیادی مواجه کرده است [۸]. به منظور دست یابی به مجموعه‌ای از خواص زیستی و خواص مکانیکی مناسب، محققین ایجاد پوشش‌های زیست فعال بر روی ایمپلنت‌های فلزی را پیشنهاد داده‌اند [۹ و ۱۰]. روش‌های مختلفی برای ایجاد این نوع از پوشش‌ها نظیر کاشت یونی، لیزر، پلاسما اسپری، سل-ژل و... وجود دارد [۱۰]، که از میان روش‌های موجود پلاسما اسپری

و سل-ژل به طور گسترده‌ای در پوشش‌دهی بر روی ایمپلنت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]. از معایب روش پلازما اسپری می‌توان به دمای کاری بسیار بالا، تجهیزات گران قیمت، هزینه بالا، امکان انحلال پوشش به دلیل ناپایداری ناشی از انجماد سریع و ترکیب غیرهمگن فازی اشاره کرد [۱۰ و ۴]. اما در سال‌های اخیر روش سل-ژل به دلیل کنترل راحت‌تر ترکیب شیمیایی، ایجاد پوشش همگن و کاهش دمای تثبیت مورد توجه قرار گرفته است. همچنین از ویژگی‌های این روش دستیابی به ساختار نانومتری است. از مزیت‌های ساختار نانومتری می‌توان به افزایش چسبندگی سلول‌های استخوان ساز و کاهش احتمال مرگ سلولی اشاره کرد [۱۳ و ۱۲]. از مباحث مهم در پوشش‌دهی به روش سل-ژل فرایند پایدارسازی به وسیله عملیات حرارتی است که نقش مهمی را در خواص نهایی پوشش ایجاد شده از جمله ساختار و دانسیته پوشش بازی می‌کند. با وجود تحقیقات فراوان صورت گرفته هنوز واکنش‌های حرارتی پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل کاملاً قابل کنترل نبوده و ممکن است محصول نهایی ترک خورده و از سطح زیر لایه جدا گردد. همچنین فازهای ناخواسته زیادی ممکن است در پوشش به وجود آید که مطلوب نباشد. یکی از روش‌هایی که می‌تواند بر این مشکلات غلبه کند، استفاده از تابش پرتو لیزر به جای عملیات حرارتی است تا بدین ترتیب بتوان به پوشش‌های کنترل شده عاری از ترک و همگن دست یافت [۱۱]. در حالت کلی دو روش استفاده از لیزر در پوشش‌دهی سطوح وجود دارد. در روش اول پودر پوشش به نقطه تمرکز پرتو تزریق می‌شود و در روش دوم سطحی که قبلاً پوششی از جنس مورد نظر بر روی آن ایجاد شده است، تحت تابش پرتو لیزر قرار داده می‌شود. از جمله مزایای این روش نسبت به روش‌های معمول عملیات حرارتی می‌توان به تمرکز انرژی بسیار زیاد لیزر بر روی سطح در مدت زمان بسیار کوتاهتر نسبت به کوره، کاهش منطقه متأثر از حرارت و جلوگیری از رشد بی رویه دانه‌ها در مناطق مجاور، رفتار تراکم پذیری بهتر پوشش‌ها و امکان عملیات سطحی موضعی و غیر مخرب اشاره کرد [۱۴].

هدف از این پژوهش ایجاد پوشش زیست سازگار بر روی سطح فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به روش سل-ژل و بررسی اثر فرآیند تثبیت‌سازی با استفاده از لیزر و کوره عملیات حرارتی بر روی ساختار پوشش می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- تهیه سل

۰/۰۶۴ مول تری اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع تامین کننده  $\text{SiO}_2$  به آهستگی در مقدار معینی از اسید نیتریک ۰/۲ مولار به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط می‌شود. در ادامه ۰/۰۰۵ مول تری اتیل فسفات (TEP) به صورت قطره قطره به محلول در حال هم خوردن اضافه شده و محلول به مدت ۴۵ دقیقه به همین حالت بر روی دستگاه همزن باقی می‌ماند. سپس مقدار ۰/۰۳۱ مول از پودر کلسیم نیترات ۴ آبه در مدت ۱ ساعت به آهستگی به محلول اضافه می‌گردد. پلی اتیلن گلیکل (PEG) با جرم مولکولی ۴۰۰۰ و با نسبت مولی  $\text{PEG/TEOS} = ۰/۰۱$  به محلول اضافه شده و به مدت ۱ ساعت تحت هم خوردن قرار می‌گیرد. در مرحله بعد محلول به خشک کن با دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد منتقل می‌شود تا ویسکوزیته آن به ویسکوزیته نزدیک نقطه ژل شدن برسد.

### ۲-۲- آماده سازی زیرلایه و پوشش‌دهی

در مرحله آماده سازی پوشش زیر لایه‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶L با ابعاد  $۲ \times ۲ \times ۰/۲ \text{ cm}^3$  سنباده زده و به منظور چربی‌زدایی با الکل و سپس با آب مقطر شسته و خشک می‌شود. نمونه‌ها به روش غوطه‌وری در محلول با سرعت  $5 \text{ cm/min}$

پوشش داده می‌شود. نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفته و سپس تعدادی از نمونه‌ها به کوره با اتمسفر هوا منتقل شدند. در محدوده ۱۲۰-۱۰۰ و ۲۲۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل خروج مواد فرار و جلوگیری از ترک، سرعت گرمایش  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بوده است. در سایر محدوده‌های دمایی، سرعت گرمایش برابر با  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بوده است. سرانجام نمونه‌ها در دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت باقی مانده و سپس تا دمای محیط در کوره سرد می‌شوند. همچنین به منظور بررسی اثر عملیات حرارتی و بررسی اثر توان لیزر نمونه‌های غوطه‌ور شده تحت تابش لیزر گازی دی اکسید کربن قرار می‌گیرند و لیزر به صورت خطی با توان‌های مختلف تابانده می‌شود (جدول ۱). به منظور جلوگیری از اکسید شدن سطح زیرلایه، از گاز محافظ آرگون استفاده شد.

جدول ۱- شرایط پایدار سازی نمونه‌های مختلف

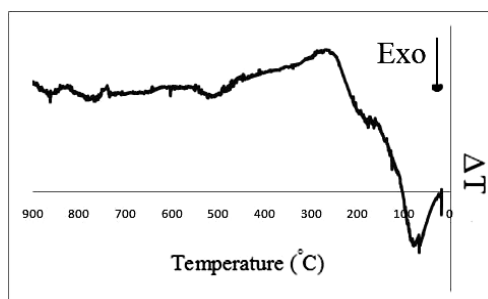
نمونه	شرایط پایدار سازی
BG	کوره عملیات حرارتی
I5	لیزر با توان ۵ وات
I10	لیزر با توان ۱۰ وات

### ۲-۳- روش‌های آنالیز نمونه‌ها

به منظور بررسی رفتار حرارتی شیشه تولید شده به روش سل-ژل آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) در هوا تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  صورت پذیرفت. آنالیز ساختاری و فازی پودر به واسطه پراش پرتو ایکس (XRD) (Philips PW ۳۷۱۰) در محدوده زاویه‌ایی  $2\theta < 70$  با گام  $0.02^{\circ}/\text{min}$  و طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام گرفت. اندازه دانه‌ها توسط رابطه شرر محاسبه شد. مورفولوژی و توپوگرافی سطح توسط میکروسکوپ الکترونی (SEM) (Philips ۳۰) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) (Easyscan2 Flex AFM) صورت پذیرفت. زبری سطح با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی و به کمک نرم افزار Nanosurf easyScan 2 مورد بررسی قرار گرفته است.

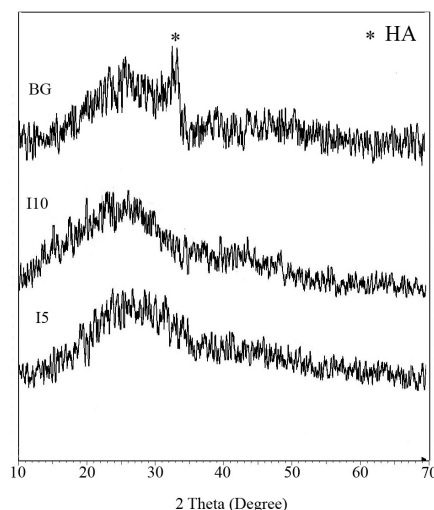
### ۳- نتایج و بحث

کنترل دما در حین پوشش‌دهی تأثیرات زیادی بر روی خواص پوشش تولید شده و پیشرفت واکنش دارد. عدم کنترل مناسب نرخ گرمایش می‌تواند منجر به ترک برداشتن پوشش و همچنین ایجاد عیوبی از جمله خارج نشدن کامل گازها در حین فرآیند عملیات حرارتی و ایجاد حفره بر روی پوشش گردد. به همین منظور آنالیز حرارتی ژل خشک شده تا دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر محیط مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱).



شکل ۱- نمودار DTA ژل خشک شده

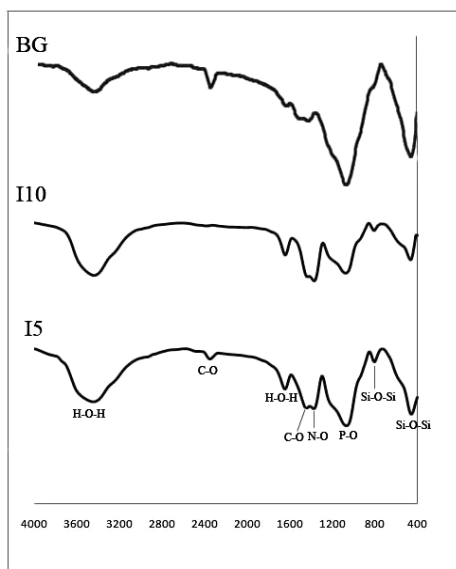
دو پیک گرمازا در محدوده دمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد در آنالیز حرارتی ژل خشک شده مشاهده می‌گردد. این پیک‌ها به دلیل سوختن و خروج مواد آلی است که واکنش‌های ناشی از آن می‌تواند منجر به ایجاد ترک بر روی پوشش گردد. پس آهنگ گرمایش در محدوده دمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ تا حد امکان باید کم باشد تا فرصت کافی برای خروج گازها وجود داشته باشد.



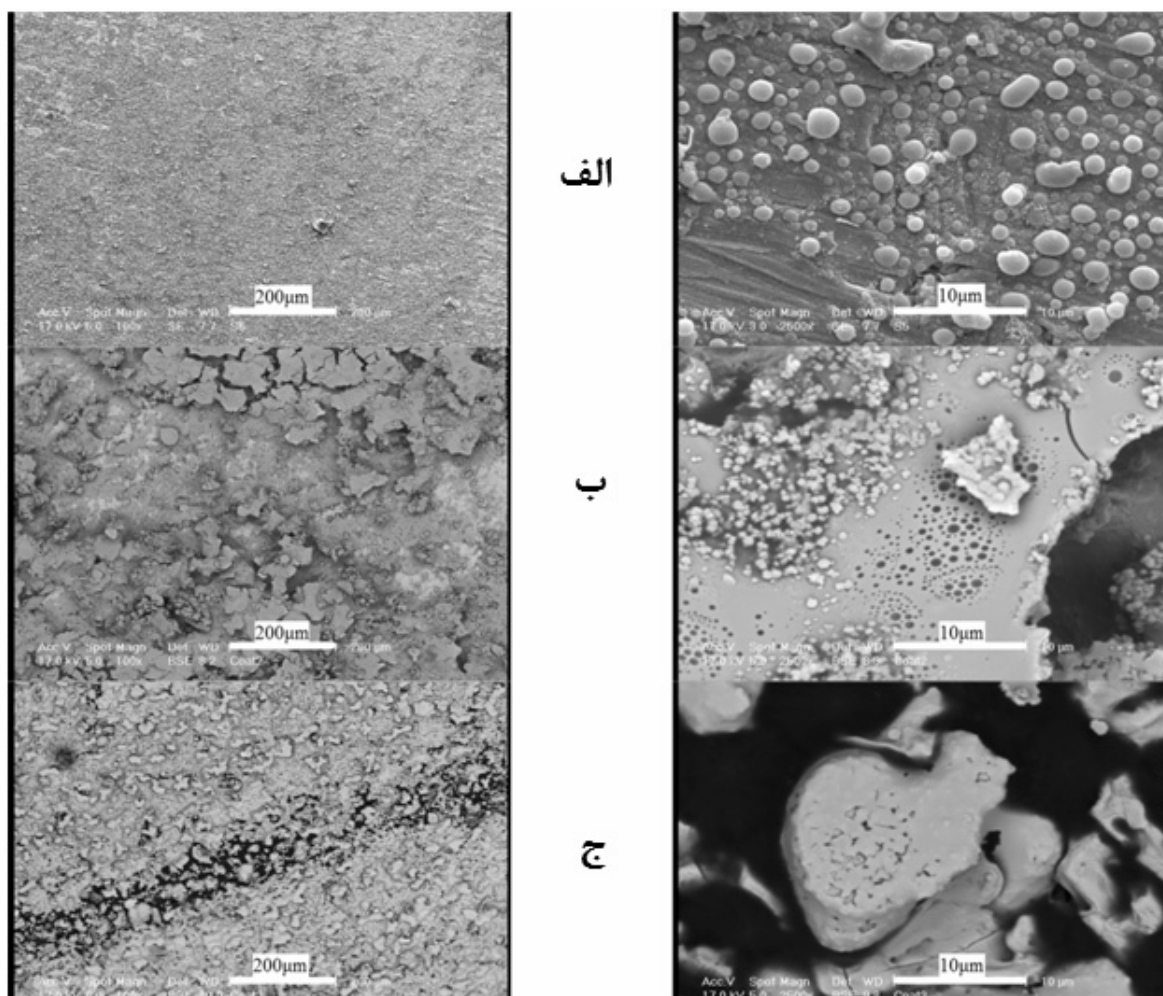
شکل ۲- آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل

نتایج حاصل از آنالیز پرتو ایکس (شکل ۲) نشان می‌دهد که شیشه تولید شده به روش سل-ژل پس از عملیات حرارتی توسط لیزر (I5 و I10)، همچنان به صورت آمورف باقی مانده و هیچ گونه فاز کریستالی رشد نکرده است. در حالیکه نمونه BG به صورت جزئی بلوری شده و فاز هیدروکسی آپاتیت شکل گرفته است. هیدروکسی آپاتیت جز سرامیک‌های زیست فعال بوده و از خواص زیستی مناسبی برخوردار می‌باشد و در حدود ۷۰٪ فاز معدنی استخوان را تشکیل می‌دهد [۱۵].

طیف سنجی مادون قرمز (شکل ۳) حضور باندهای Si-O-Si را در  $460\text{ cm}^{-1}$  و  $800\text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد. با توجه به این نکته که در پراش پرتو ایکس نمونه BG هیچ گونه پیکی مرتبط با اکسید سیلیسیم مشاهده نشده است، می‌توان نتیجه گرفت که بخش عمده‌ای از اکسید سیلیسیم موجود در نمونه بعد از عملیات حرارتی به صورت آمورف باقی مانده است. باند در  $1050\text{ cm}^{-1}$  و  $1385\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب متعلق به گروه‌های  $\text{PO}_4^{3-}$  و  $\text{NO}_3^-$  است. به دلیل پیرولیز ناقص، کربنات ناشی از سوختن مواد آلی ممکن است در ساختار هیدروکسی آپاتیت حل شده و جایگزین گروه  $\text{PO}_4^{3-}$  گردد که با باندی در محدوده  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  قابل تشخیص است [۱۶]. این نوع از هیدروکسی آپاتیت تشابه بیشتری با بافت استخوان داشته و در نتیجه ترمیم استخوان را بهبود می‌بخشد [۱۷]. همچنین در طیف سنجی مادون قرمز نوسانات ناشی از H-O-H در  $1631\text{ cm}^{-1}$  و  $3450\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$  مشاهده گردید. با افزایش توان لیزر باند گروه کربنی در محدوده  $2350\text{ cm}^{-1}$  ناپدید می‌گردد که بیانگر این نکته است که با افزایش توان لیزر مواد فرار کربنی بیشتری از شیشه تولید شده به روش سل-ژل خارج می‌گردند. در حالیکه این باند کربنی در نمونه BG پس از عملیات حرارتی در ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد همچنان باقی مانده است. حضور این باند کربنی در نمونه BG می‌تواند به دلیل  $\text{CO}_2$  موجود در هوا باشد که در حین فرآیند تثبیت سازی با کوره در آن حل شده است. تغییرات باندها در محدوده  $2200\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  تابعی از غلظت  $\text{CO}_2$  حل شده در نمونه‌ها می‌باشد [۱۸].



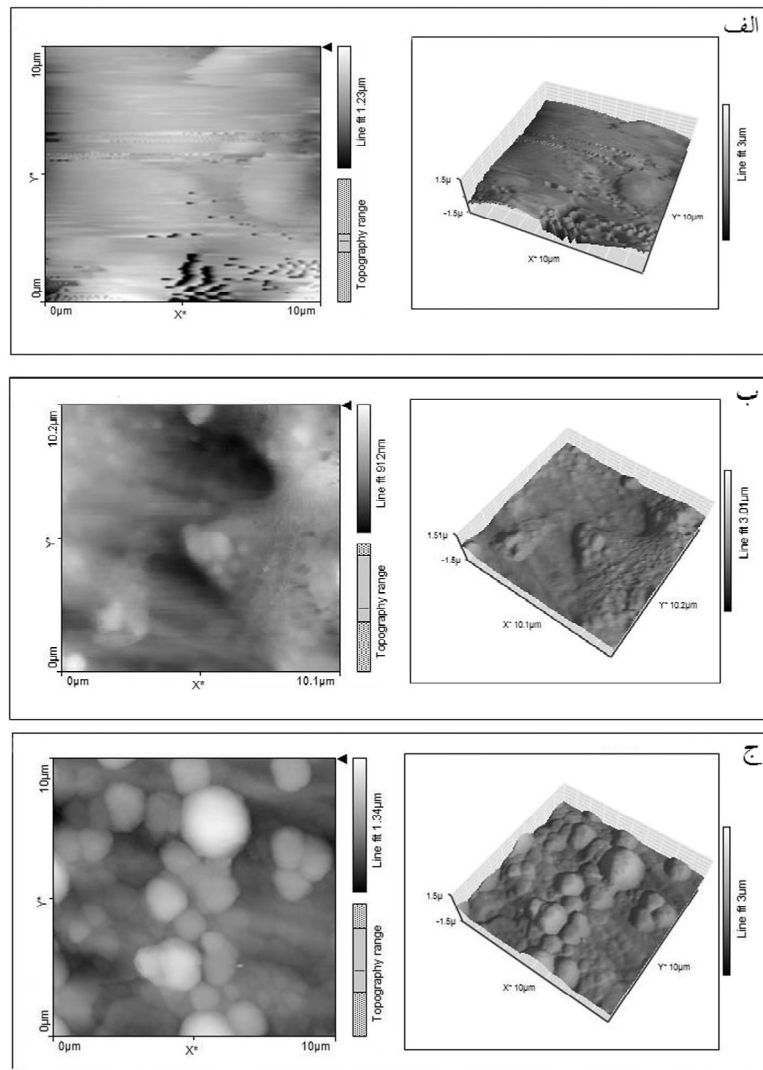
شکل ۳- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز نمونه‌های تولید شده به روش سل-ژل



شکل ۴- تصویر SEM پوشش‌های ایجاد شده به روش سل-ژل (الف) BG، (ب) I5، (ج) I10

تصاویر SEM در شکل ۴ ایجاد سطوح پوشش داده شده با استفاده از روش سل-ژل را نشان می‌دهد. در حالیکه پوشش عملیات حرارتی شده در کوره عملیات حرارتی، شامل مجموعه‌ایی از ذرات کروی با اندازه‌های مختلف است، در نمونه‌های پایدار شده با لیزر، با افزایش توان لیزر، انرژی تابشی لیزر بر پوشش و در نهایت بر زیر لایه فولادی اثر گذاشته و موجب ذوب زیرلایه گشته است. در صورتیکه ذوب زیرلایه بصورت سطحی باشد، می‌تواند در بهبود چسبندگی پوشش به زیر لایه موثر باشد. اما افزایش توان لیزر می‌تواند ذوب و تخریب زیر لایه را نیز به همراه داشته باشد.

شکل ۵ تصاویر دو بعدی و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی را نشان می‌دهد. با استفاده از نتایج بدست آمده از این آزمایش می‌توان میانگین زیری پوشش‌های تولید شده به روش سل-ژل را بررسی نمود. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، پوشش عملیات حرارتی شده در کوره، دارای بیشترین زبری سطح است. از طرفی دیگر با افزایش توان لیزر به دلیل ذوب شدگی سطح زیرلایه، زبری سطح کاهش می‌یابد و سطوح صافتری تشکیل می‌گردد. به علت تمایل پیوند سلول‌های استخوانی با سطوح زبر، پوشش‌های زیستی به وجود آمده با سطوح زبرتر می‌توانند از خواص زیستی مناسبتری برخوردار باشند [۱۹].



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی پوشش‌های ایجاد شده به روش سل-ژل (الف I5، ب I10، ج BG)



جدول ۲- میانگین زبری سطح پوشش‌های ایجاد شده به روش سل-ژل

نمونه	میانگین زبری سطح (nm)
BG	۱۴۸/۹۴
I5	۱۳۵/۳۹
I10	۱۱۲/۳۴

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان ایجاد پوشش بر روی فولاد زنگ نزن با استفاده از روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از لیزر CO<sub>2</sub> فرآیند تثبیت فاز شیشه به خوبی صورت پذیرفت. در حالیکه پوشش‌های تثبیت شده در کوره عملیات حرارتی تبدیل به شیشه-سرامیک شده و بلورهای آپاتیتی رشد کرده است. با استفاده از لیزر فاز آمورف و شیشه کلسیم فسفاتی تولید گردید. زبری سطوح فازهای شیشه‌ای به دست آمده توسط دو توان لیزر نسبت به شیشه-سرامیک کمتر بوده است. افزایش توان لیزر می‌تواند سبب ذوب زیر لایه گردد.

#### مراجع

1. M. H. Fathi and A. Dostmohammadi, "Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant", J. Mater. Sci. Tech. 209:1385-1391 (2009).
2. P. Galliano, J. Jos de damborenea, M. J. Pascual, A. Duran, "Sol-gel coating on 316L steel for clinical application", J. Sol-Gel. Sci. Tech. 13: 723-727 (1998).
3. R. Ravarian, F. Moztaezadeh, M. Solati Hashjin, S. M. Rabiee, P. Khoshakhlagh and M. Tahriri, "Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite," Ceram. Int. 36: 291-297 (2010).
4. C. Garcia, S. Cere and A. Duran, "Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L", J. Non-Cryst. Solids. 348: 218-224 (2004).
5. M. H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Mortazavi and S. B. Moosavi, "In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants", Dent. Mater. 19: 188-198 (2003).
6. L. L. Hench, "The story of Bioglass", J. Mater.Sci: Mater. Med. 17: 967-978 (2006).
7. J. V. Rau, R. Teghil, M. Fosca, A. De Bonis, I. Cacciotti, A. Bianco, V. Rossi Albertini, R. Caminiti and A. Ravaglioli, "Bioactive glass-ceramic coatings prepared by pulsed laser deposition from PKKP targets (sol-gel Vs melt-processing rout)", Mater. Reasch. Bull., 47: 1130-1137 (2012).

8. M. Mazrooei and M. H. Fathi, "Preparation and characterization of hydroxyapatite-forsterite-bioactive glass nano composite coatings for biomedical applications", *Ceram. Int.*, 38: 1325-1330 (2012).
9. D. Tanaskociv, B. Jokic, G. Socol, A. Popescu, I. N. Mihailescu, R. Petrovic and Dj. Jankovic, "Synthesis of functionally graded bioactive glass-apatite multistuctures on Ti substrate by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 254: 1279-1282 (2007).
10. S. R. Paital and N. B. Dahotre, "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies", *Mat. Sci. Eng. R.* 66: 1-70 (2009).
11. N. Mirhosseini, P. L. Crouse, L. Li and D. Garrod, "Combined laser/sol-gel synthesis of calcium silicate coating on Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration", *Appl. Surf. Sci.* 253: 7998-8002 (2007).
12. D. Liu, Q. Yang and T. Troczynski, "Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates", *Biomaterials*, 23:691-698 (2002).
13. L. L. Hench and J. Eilson, "An introduction to bioceramics", (Word scientific publishing Co, 1993).
14. C. S. Sandu, V. S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M. G. Blanchin, J. A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann and C. Garapon "Densification and Crystallization of SnO<sub>2</sub>: Sn sol-gel films using Excimer laser annealing", *Appl. Surf. Sci.* 208:38-387 (2003).
15. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan and S. Rajeswari, "Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical application", *Mater. Lett.* 60: 2288-2293 (2006).
16. N. Nabian, M. Jahanshahi and S. M. Rabiee, "Synthesis of nano-bioactive glass-ceramic powders and its in vitro bioactivity study in bovine serum albumin protein", *J. Mol. Struct.* 998: 37-41 (2011).
17. S. Salehi and M. H. Fathi, "Fabrication and characterization of sol-gel derived hydroxyapatite/zirconia composite nanopowders with various yttria contents", *Ceram. Int.* 36: 1659-1667 (2010).
18. G. Moore, A. Chizmeshya and P. Mcmillan, "Calibration of a reflectance FTIR method for determination of dissolved CO<sub>2</sub> concentration in rhyolitic glass", *Geochim. Cosmochim. Acta.* 64[20]: 3571-3579 (2000).
19. E. Gyorgy, S. Grigorescu, G. Socol, I.N. Mihailescu, D. Janockovic, A. Dindune, Z. Kanepe, E. Palcevskis, E.L. zdrenta and S.M. Petrescu, "Bioactive glass and hydroxyapatite thin films obtained by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 253:7981-7986 (2007).

## بررسی تأثیر زیر پایه‌های مختلف کربنی بر عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی دما پایین پلیمری

لیلا سمیعی، فاطمه گودرزوند چگینی

پژوهشکده توسعه و بهینه سازی فناوری‌های انرژی، پژوهشگاه صنعت نفت

Samieel@ripi.ir

**چکیده:** هدف از پژوهش حاضر، بررسی تأثیر زیر پایه‌های مختلف کربنی بر عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی دما پایین پلیمری بوده است. در همین راستا نمونه‌های کربنی مزوپور CMK-3 تهیه شده به روش قالبگیری سخت<sup>۱</sup> توسط اکسید نیکل، کربن نانوتیوب و پلاتین عامل‌دار گردیدند. سپس بررسی‌های ساختاری بر روی الکتروکاتالیست‌های تهیه شده توسط تکنیک‌های آنالیز پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویه‌ای کوچک (SAXRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و جذب و واجذب نیتروژن صورت گرفت. نتایج نشان می‌دهند که مزوساختار کربنی در اثر عامل‌دار شدن توسط NiO و CNT تخریب می‌شوند. همچنین مطالعات پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویه‌ای پهن (WAXRD) پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویه‌ای کوچک ثابت می‌کند که بلورک‌های پلاتین کوچکتری در نمونه‌های مزوپور در مقایسه با نمونه کربن ولکان تشکیل می‌شود. نتایج منحنی‌های پلاریزاسیون نیز تأیید می‌کنند که پایه کربنی کامپوزیتی تهیه شده از کربن مزوپور- کربن نانوتیوب دارای بهترین عملکرد الکتروشیمیایی در مقایسه با سایر نمونه‌های مورد مطالعه نظیر کربن تجاری می‌باشد.

**کلید واژه:** پیل‌های سوختی دما پائین، واکنش احیاء اکسیژن، الکتروکاتالیست، کربن مزوپور.

### ۱- مقدمه

جایگزینی سیستم‌های سنتی و قدیمی توسط پیل‌های سوختی از سال‌های گذشته مورد توجه قرار گرفته است که در میان انواع مختلف پیل‌های سوختی، سیستم‌های دما پایین بدلیل پیچیدگی‌های موجود در سیستم‌های دما بالا بسیار قابل توجه هستند. اما استفاده از سیستم‌های دما پایین مستلزم مدیریت مناسب آب و استفاده از کاتالیزورهای بسیار موثرتری است [۱-۳]. مواد متخلخل با شبکه ساختاری منظم سه بعدی از اهمیت تکنولوژیکی بالایی برخوردار هستند و از آنها بعنوان کاتالیزور، زیر پایه، جاذب، خازن‌های دو لایه‌ای و مواد ذخیره کننده هیدروژن استفاده می‌شود [۴]. این مواد با فرآیند قالبگیری و سپس از طریق کربونیزاسیون در تخلخل‌های قالبگیر و سپس خروج قالبگیر بدست می‌آید. در این سیستم‌ها کاتالیزورهای پایه کربنی عامل ایجاد ارتباط بین نانوذرات فلزی هستند و معمولاً این کاتالیزورها از پایه‌های کربنی عامل‌دار شده توسط فلز پلاتین ساخته شده‌اند. اخیراً استفاده از کربن‌های مزوپور منظم با سطح ویژه بالا که پایه‌های مناسبی برای پخش کردن نانو ذرات پلاتین هستند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. الکتروکاتالیست‌های مورد استفاده در پیل‌های سوختی باید دارای خصوصیات سطح ویژه بالا جهت دیسپرز کردن ذرات فلزی کاتالیزوری، هدایت الکتریکی بالا جهت ایجاد مسیرهای الکتریکی، تخلخل‌های مزوپور برای نفوذ راحت مواد واکنشگر

<sup>۱</sup> Hard Templating

و سپس محصولات و در نهایت نیز توانایی جابجایی آب جهت خروج آب ایجاد شده در کاتد را داشته باشند [۵].  
علیرغم وجود کلیه مزایای فوق در سیستم‌های مزوپور، یکی از معضلات این سیستم‌ها، هدایت الکتریکی نسبتاً پایین آنهاست که این مشکل باعث افت راندمان الکتروشیمیایی پیل می‌شود [۲ و ۴ و ۵].

لذا در جهت ارتقاء خواص الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌های مورد استفاده در پیل سوختی، در این تحقیق و برای اولین بار روش جدیدی جهت عامل‌دار کردن کربن مزوپور با استفاده از کربن نانوتیوب چند جداره<sup>۱</sup> پیشنهاد شده است. در این روش با استفاده از عامل‌دار کردن کربن مزوپور توسط اکسید فلزات انتقالی (نیکل) و سپس رشد در جا<sup>۲</sup> کربن نانوتیوب چند جداره بر روی مواضع کاتالیستی اکسید نیکل، کامپوزیت کربن مزوپور- کربن نانو تیوب تولید و در ضمن ارتقاء راندمان پیل، سطح ویژه پایه کربن مزوپور نیز حفظ می‌گردد.

تنها تحقیق حاضر در کشور در زمینه عامل‌دار کردن پایه‌های کربنی مربوط به پژوهش آقای دکتر خیرمند و همکارانش در اختراع ایرانی به شماره ۶۴۲۳۹ می‌باشد [۶] که در آن پایه‌های کربنی با استفاده از ترکیبات منتهی به گروه‌های عاملی مانند سولفونیک اسید، کربوکسیلیک اسید، هیدروکسیل و نظایر آنها عامل‌دار می‌شوند. از تفاوت‌های پژوهش حاضر با اختراع مذکور تفاوت در نوع پایه استفاده شده یعنی مزوپورهای کربنی می‌باشد که با برخورداری از تخلخل یکنواخت و حفرات بزرگتر سطح ویژه بیشتری را در دسترس کاتالیست قرار داده و هدایت بهتر آب ایجاد می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در پژوهش حاضر از تترا اتیل اورتو سیلیکات، ساکارز، کاپلیمری سه بلوکی P123 با وزن مولکولی ۵۸۰۰،  $H_2PtCl_6.6H_2O$  و نیکلوسین استفاده شده‌اند که همگی از شرکت Aldrich تهیه شدند. کلیه مواد اولیه دارای درجه Analytical grade می‌باشند. در جدول (۱) مشخصات مواد اولیه آورده شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه

CAS.NO	ساختار مولکولی	نام ماده اولیه
9003-11-6	$(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$	کاپلیمر بلوکی P123
78-10-4	$Si(OC_2H_5)_4$	تترا اتیل ارتوسیلیکات
1271-28-9	$Ni(C_5H_5)_2$	نیکلوسین
18497-13-7	$H_2PtCl_6.6H_2O$	هگزاکلروپلاتینیک اسید ۶ آبه

### ۲-۲- ساخت الکتروکاتالیست عامل‌دار شده با پلاتین

بهترین روش تهیه برای این مواد قالبگیری سخت می‌باشد. از مواد مزوساختار سیلیکایی بعنوان قالبگیر استفاده می‌شود و سپس مواد کربنی بصورت عکس بردان معکوس از سیلیکا تهیه می‌شود.

<sup>1</sup> MWCNTs

<sup>2</sup> In Situ

ماده کربنی مزوپور CMK-3 (مطابق با روش توضیح داده شده در مرجع [7] تهیه گردید) عامل دار شده توسط اکسید نیکل با استفاده از ماده سیلیکا مزوپور SBA-15 بعنوان قالبگیر و ساکارز بعنوان منبع کربنی سنتز شد.

سپس کربن مزوپور ساخته شده با استفاده از منبع نیکلوسین با مقدار ۱ درصد وزنی اکسید نیکل عامل دار گردید. برای عامل دار کردن، CMK-3 با نیکلوسین و اتانول در دمای ۷۰-۸۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شود. پس از خشک شدن محلول فوق، محصول بدست آمده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۵ ساعت حرارت داده می شود.

بر روی کربن مزوپور عامل دار شده با اکسید نیکل با استفاده از روش رسوب دهی به روش بخار<sup>۱</sup> و بر روی سایت های نیکل دار، کربن نانوتیوب نشانده شد. واکنش با استفاده از فلوی گاز متان (بعنوان منبع کربنی) با سرعت ۲۵۰ cc/min در ۹۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۳۰ دقیقه صورت می گیرد. سپس نمونه های کربنی عامل دار شده با اکسید نیکل با استفاده از ۲۰٪ وزنی پلاتین تلقیح شدند. این فرآیند تحت گاز نیتروژن، بمدت ۶ ساعت و در دمای محیط انجام شد. سپس، بمنظور احیاء نانو ذرات پلاتین، پودرهای خشک شده در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد بمدت ۲ ساعت در مخلوط گازی ۱۰٪ H<sub>2</sub> و ۹۰٪ N<sub>2</sub> حرارت داده شدند.

## ۲-۳- ساخت مجموعه الکتروُد-غشاء (MEA<sup>2</sup>)

الکترودهای نفوذ گازی تهیه شده در این تحقیق از نوع الکترودهای سه لایه می باشند که شامل ورقه کربنی هیدروفوب شده، لایه نفوذی گاز رسان و لایه کاتالیست می باشند. برای تهیه الکترودهای نفوذ گازی ابتدا باید لایه نفوذ گازی را آماده نمود و سپس بر روی آن لایه کاتالیست را قرار داد. در تهیه لایه نفوذ گازی از ورقه های کربنی هیدروفوب شده خریداری شده از شرکت Electrochem استفاده گردید. این ورقه ها قبل از استفاده، برای اطمینان از تمیز بودن سطح آنها از هر گونه آلودگی و چربی باید آماده سازی گردند. معمولاً مقدار تفلون و کربن به کار رفته در لایه نفوذ الکترودهای نفوذ گازی به ترتیب ۳۰٪ و ۷۰٪ وزنی می باشد. میزان بارگذاری لایه نفوذ در الکترودهای ساخته شده در این پژوهش ۲ میلی گرم در سانتی متر مربع می باشد. در انتها آن نمونه به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد برای پخت تفلون در کوره قرار داده می شود.

سپس بر روی لایه نفوذ، لایه کاتالیست اعمال می گردد. میزان بارگذاری لایه کاتالیست نیز ۵/۰ میلی گرم فلز (پلاتین یا آلیاژهای پلاتین) در هر سانتی متر مربع می باشد. در نهایت نیز برای تهیه مجموعه الکتروُد-غشاء بترتیب زیر عمل می شود:

برای حذف ناخالصی ها، غشاء پلیمری نفیون (ElectroChem, EC-NM-117) به ترتیب به مدت یک ساعت در محلول ۳٪ وزنی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، یک ساعت در آب دی یونیزه، یک ساعت در محلول اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار و در پایان دو مرتبه (هر بار به مدت ۳۰ دقیقه) در آب دی یونیزه جوشانیده می شود. غشاء فرآوری شده تا زمان استفاده در آب دی یونیزه نگهداری می شود. قبل از آغاز مراحل ساخت MEA، غشاء از آب دی یونیزه خارج شده و در آن خلاء در دمای کمتر از ۷۰ درجه سانتیگراد به آرامی خشک می گردد تا چین و چروک های ناپدید شده و غشاء به ابعاد اصلی خود باز گردد. سپس لایه کاتالیست های تهیه شده در دو طرف غشاء نفیون قرار داده شده و برای مدت ۵ دقیقه در دمای ۱۲۵°C و فشار ۱۰۰۰ psi تحت فرآیند پرس گرم قرار می گیرند [۸].

<sup>1</sup> Chemical Vapor Deposition (CVD)

<sup>2</sup> Membrane-Electrode Assembly

## ۲-۴- روش تعیین مشخصات نمونه‌ها

آنالیز پراش اشعه ایکس در یک بازه زاویه‌ای پهن (WAXRD) برای شناسایی ساختارهای کریستالی و در یک محدوده زاویه‌ای کوچک (SAXRD) برای تشخیص نظم برد کوتاه با استفاده از دیفراکتومتر Rigaku Cu Ka ( $k = 0.154 \text{ nm}$ ) انجام شد. اندازه بلورک‌های پلاتین نیز با استفاده از اعمال رابطه شرر بر پیک (۱۱۱) محاسبه شدند [۹].

ایزوترم‌های جذب-واجذب در دمای  $196^\circ\text{C}$  - و با استفاده از دستگاه Quantachrome Autosorb 1 تهیه گردیدند. قابل ذکر است قبل از آنالیز جذب، کلیه نمونه‌ها بمدت ۱۲ ساعت در دمای  $25^\circ\text{C}$  و در خلاء گاز زدایی شدند. سپس سطح ویژه نمونه‌ها نیز با استفاده از روش BET (Brunauer-Emmett-Teller) محاسبه گردیدند. همچنین توزیع اندازه تخلخل نیز با استفاده از شاخه جذب ایزوترم‌ها و با استفاده از روش BJH (Barrett-Joyner-Halend) بدست آمد. برای بررسی مورفولوژی سطح الکتروکاتالیست‌های سنتزی، میکروسکوپ الکترونی روبشی Hitachi S-4800 به کار برده شد. آماده سازی نمونه‌ها جهت آنالیز TEM توسط سونیکیشن و بمدت ۲-۵ دقیقه در اتانول و سپس رسوب بر روی grid مسی صورت گرفت. مدل دستگاه مورد استفاده از نوع JEOL JEM-2000EX2 و KV ۲۰۰ می‌باشد.

برای تعیین عملکرد و ارزیابی الکترودهای ساخته شده، از تک سل واحد پیل سوختی مرکز مهندسی اصفهان با سطح الکتروده  $5\text{cm}^2$ ، با مجرای جریان مارپیچی شکل، همراه با صفحات گرمکن در دو طرف و مجهز به صفحات مسی آب کاری شده با طلا استفاده گردید. این تک سل، در دستگاه تست پیل سوختی (ساخت مرکز مهندسی اصفهان) مورد آزمایش قرار گرفت.

در این آزمایش از سیلندرهای فشرده گازهای هیدروژن (۹۹/۹۹٪) در آند و اکسیژن (۹۹/۹۹٪) در کاتد به ترتیب به عنوان سوخت و اکسید کننده استفاده شد. از رسم منحنی ولتاژ برحسب دانسیته جریان (منحنی پلاریزاسیون)، عملکرد MEA‌های ساخته شده در دمای عملیاتی ۷۰ درجه سانتیگراد و فشار ۳ اتمسفر بررسی گردید.

نمونه‌های تهیه شده بترتیب با علائم اختصاری Vulcan-nPt و Meso-X-nPt کدگذاری شدند که در اینجا n نمایانگر درصد پلاتین بکار رفته و X نشان دهنده جزء عامل‌دار کننده است.

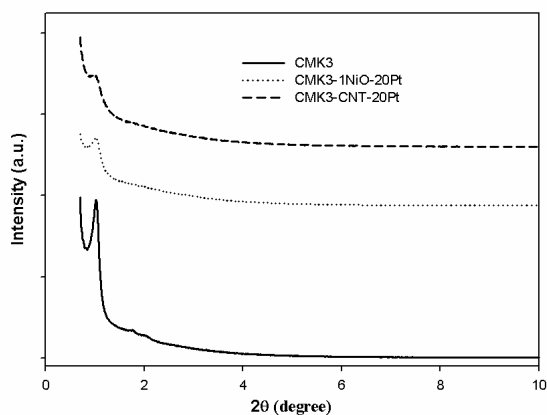
## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی‌های ساختاری

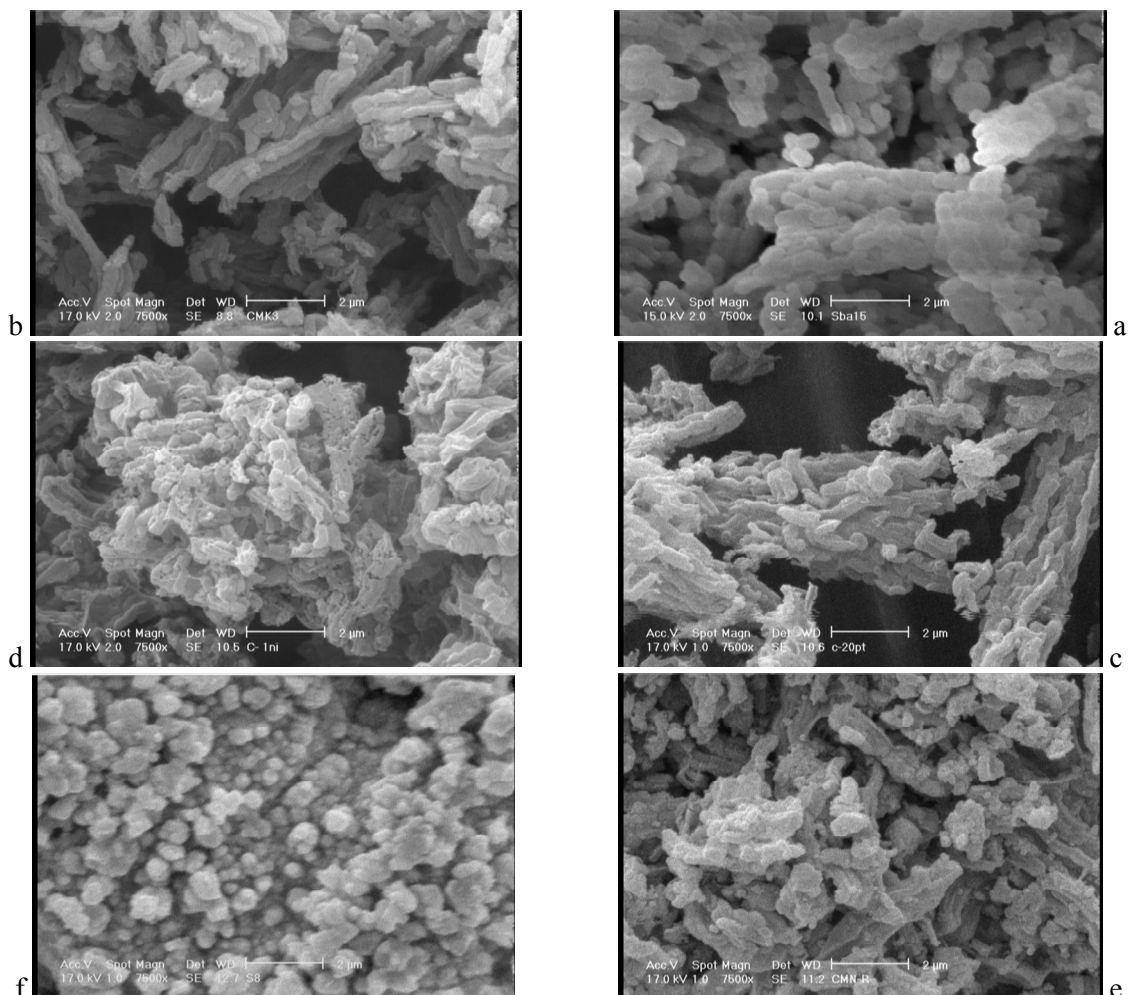
در شکل (۱) الگوی SAXRD نمونه‌های کربنی با زیر پایه‌های مختلف بارگذاری شده با ۲۰ درصد وزنی پلاتین مشاهده می‌شود. همانطور که در بخش قبلی نیز اشاره شد، پیک (۱۰۰) در تمامی نمونه‌ها در حوالی زاویه ۱ دیده می‌شود. این پیک‌ها مربوط به الگوی کربن مزوپور با ساختار هگزاگونالی می‌باشد [۴-۵].

آثار ضعیفی از پراش دیگر صفحات این الگو (۲۰۰) در نمونه CMK3-1NiO-20Pt مشاهده می‌شود، در حالیکه در نمونه CMK3-CNT-20Pt تنها آثار ضعیفی از الگوی (۱۰۰) در نمونه دیده می‌شود. شیفت جزئی پیک (۱۰۰) به زوایای بالاتر در اثر کرنش شبکه‌ای در اثر عامل‌دار شدن، نشان از بی نظم شدن مزو ساختار ایجاد می‌دارد. از آنجایی که شدت و وضوح پیک‌ها در نمونه‌ها به درجه نظم تخلخل‌های آرایش یافته در ساختار وابسته می‌باشد و از اختلاف دانسیته‌ی الکترون بین دیواره‌ها و

تخلخل‌ها در ساختار ناشی می‌شود، کاهش شدت پیک در اثر رشد نانو لوله‌ها در درون دیواره‌ها و از دست رفتن نظم رخ داده است. در شکل‌های (۲) نیز تصاویر SEM نمونه‌ها نشان داده شده است.



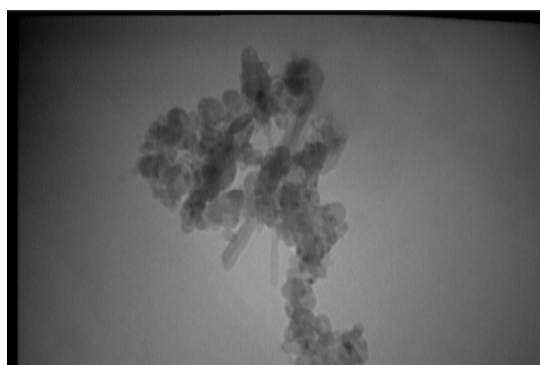
شکل ۱- SAXRD نمونه‌های کربنی با زیر پایه‌های مختلف بارگذاری شده با ۲۰ درصد وزنی پلاتین



شکل ۲- تصاویر SEM الکتروکاتالیست‌های سنتز شده، SBA-15 (a)، CMK-3 (b)، CMK3-20Pt (c)، CMK3-NiO- (d)، CMK3-CNTs-20Pt (e)، 20Pt و Vulcan-20Pt (f)

در شکل (۲f) ذرات کربنی آگلومره شده با مورفولوژی کروی همراه با تخلخل‌های بزرگ مابین آگلومره‌ها مشاهده می‌شود. در مقابل در نمونه‌های مزوپور (شکل‌های ۲a تا ۲e) مورفولوژی میله‌ای [۱۰-۱۲] در کلیه نمونه‌ها دیده می‌شود. این نوع مورفولوژی از شکل قالبگیر اولیه SBA-15 بکار رفته ناشی می‌شود. در تصاویر SEM نیز بخوبی میزان افت نظم ساختاری در اثر عامل‌دار شدن توسط اکسید نیکل و سپس کامپوزیت شدن با کربن نانوتیوب مشاهده می‌شود. این تصاویر نیز بخوبی نتایج SAXRD و نتایج جذب بعدی بدست آمده را تایید می‌کنند.

همچنین در شکل (۳) تصویر TEM مربوط به نمونه CMK3-CNT-20Pt مشاهده می‌شود. با توجه به محدوده یکسان اندازه‌ای میان نانوخوشه‌های اکسید نیکل و کربن لوله‌ای می‌توان فرض نمود که اندازه نانو ذرات اکسید نیکل (۲۰-۴۰ نانومتر) معیاری از قطر نانو لوله‌های کربنی رشد کرده است.



شکل ۳- تصویر TEM مربوط به کربن مزوپور CMK3-CNT-20Pt

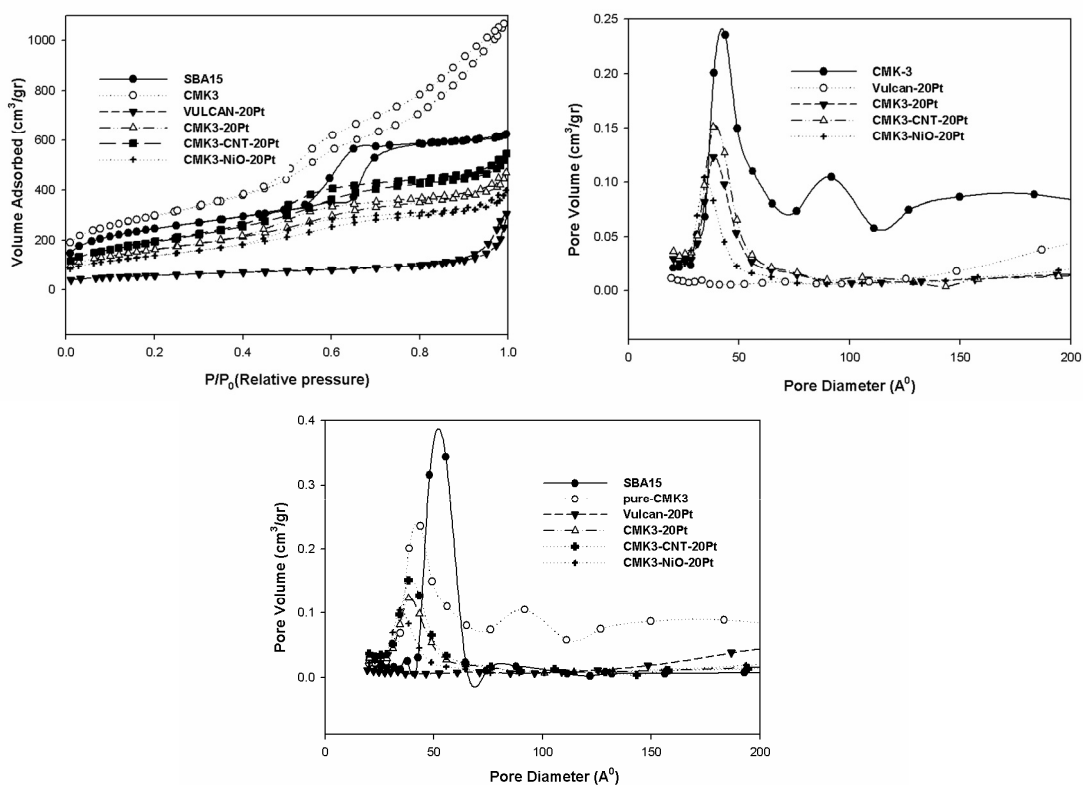
نتایج مربوط به محاسبه اندازه بلورک‌های پلاتین نیز در جدول (۲) آورده شده است. نتایج حاکی از بزرگتر بودن اندازه کریستال‌های پلاتین در نمونه Vulcan-20Pt در مقایسه با نمونه‌های ساخته شده بر پایه کربن مزوپور دارد. جوانه‌زنی مواد میکروپور بی نظم بدلیل آزاد بودن در شکل و اندازه بلورک‌ها بسیار مطلوبتر از مواد مزوپور ساخته شده توسط قالبگیر است که بدلیل ممانعت‌های تناوبی نانومتریکی نیاز به انرژی بمراتب بالاتری برای جوانه‌زنی دارند [۱۳]. مواد مزوپور، بسیار همگن‌تر از مواد متخلخل بی نظم هستند که این یکنواختی اجازه جوانه‌زنی به مکان‌های با انرژی پایین را در آنها نمی‌دهد در حالیکه در سیستم‌های متخلخل بی نظم محدوده وسیعی از مکان‌های جوانه‌زنی وجود دارد که این مسئله باعث رشد نانوذرات پلاتین‌های احیاء شده در بستر کربن ولکان می‌شود [۱۴].

جدول ۲- تاثیر پایه‌های مختلف کربنی بر پارامترهای ساختاری و جذب نمونه‌های تهیه شده

کد نمونه	سایز تخلخل (nm)	BET ( $m^2 g^{-1}$ )	حجم تخلخل ( $cm^3 g^{-1}$ )	سایز کریستالیت‌های پلاتین (nm)
CMK-3	۵/۹	۱۰۵۹	۱/۵۵	-
CMK3-20Pt	۴/۳	۵۸۹	۰/۶۳۴	۷/۴
CMK3-1NiO-20Pt	۴	۵۵۰	۰/۶۱	۹/۵
CMK3-CNT-20Pt	۴/۲	۷۰۱	۰/۷۵۰	۹/۷
Vulcan-20Pt	۵/۵	۲۰۳	۰/۲۷۷	۱۱/۸



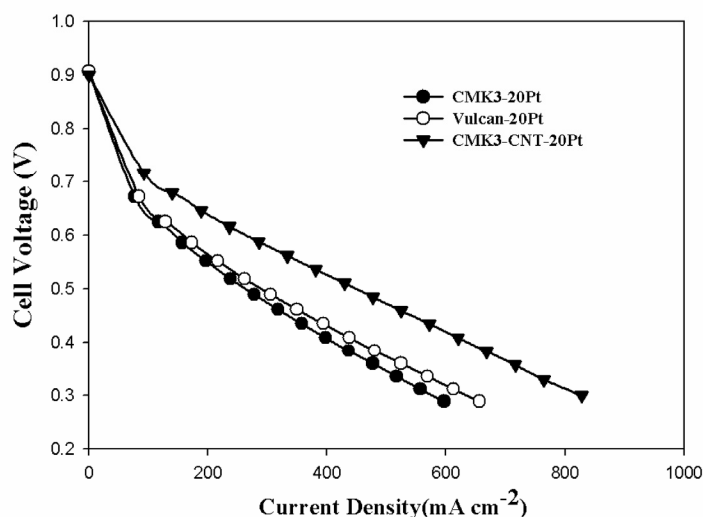
در شکل (۴) نیز نتایج مربوط به آنالیز جذب و واجذب کاتالیست‌های تهیه شده نشان داده شده است. در منحنی‌های شکل (۴) (a) همانطور که پیداست تمامی نمونه‌ها دارای حلقه‌ی پسماند بوده که مطابق دسته‌بندی IUPAC از نوع IV است. این امر نشان دهنده‌ی این مطلب است که تمامی نمونه‌ها ویژگی‌های مواد مزوپور را دارا هستند. در تعیین نوع حلقه‌ی پسماند با مقایسه و مطابقت با انواع حلقه‌های پسماندی که در شکل نشان داده شده است، مشخص می‌شود که ایزوترم نمونه‌ها شکلی بین نوع H1 و H2 دارد. ایزوترم نمونه SBA-15 حالت H1 دارد و شاخه‌های جذب و واجذب کاملاً حالت موازی دارند. تراکم موئینگی در تمامی نمونه‌ها حدوداً از یک فشار نسبی (۰/۳) آغاز شده و در یک فشار نسبی (۰/۸) به پایان رسیده است. این امر نشان می‌دهد که سایز تخلخلی در این نمونه‌ها احتمالاً در یک محدوده‌ی مشخص تغییر می‌کند. همچنین نمونه‌ها توزیع نسبتاً یکنواختی از اندازه تخلخل‌ها را نشان می‌دهند. در نمونه Vulcan-20 نیز هیستریزس جذب بیشتر از نوع III است که نشان از نانوپروس بودن نمونه می‌باشد. این نمونه دارای کمترین سطح ویژه نیز می‌باشد (جدول ۲). نمونه SBA-15 دارای بیشترین سطح فعال و حجم تخلخلی است. اما نتایج جذب نمونه CMK-3 نشان از سطح ویژه کمتر و تخلخل‌های کوچکتر نسبت به مزوپور سیلیکا دارد که این مسئله در اثر فرو ریختن بخشی از مزو ساختار در اثر فرآیند پلیمریزاسیون پیش‌ماده‌های کربنی درون تخلخل‌ها رخ می‌دهد. همچنین بدلیل پر شدن تخلخل‌ها با پلاتین و اکسید نیکل میزان سطح ویژه و حجم تخلخل‌ها در نمونه‌های CMK3-20Pt و CMK3-CNT-20Pt نسبت به نمونه CMK-3 خالص کاهش یافته است اما در مقایسه نمونه CMK3-CNT-20Pt دارای سطح فعال بیشتری نسبت به CMK3-20Pt و CMK3-1NiO-20Pt می‌باشد که این موضوع در اثر رشد انتخابی کربن‌های نانوتیوب در مواضع انتخابی حاوی اکسید نیکل و همچنین بالا بودن سطح فعال خود نانو لوله‌های کربنی رخ می‌دهد.



شکل ۴- (a) ایزوترم‌های جذب، واجذب و (b) دیاگرام توزیع اندازه تخلخل نمونه‌های تهیه شده با پایه‌های کربنی مختلف

## ۳-۲- منحنی‌های آزمون پیل سوختی

منحنی‌های پلاریزاسیون MEA‌های ساخته شده در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  و فشار ۳ اتمسفر در شکل (۵) نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که MEA ساخته شده از الکتروکاتالیست Meso-CNT-20Pt دارای بیشترین کارایی است و مقدار جریان بیشتری را نشان می‌دهد.



شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون از الکترودهای تهیه شده با پایه‌های کربنی مختلف

همانگونه که ملاحظه می‌شود کاهش ناگهانی ولتاژ در ناحیه اول (از صفر تا  $20\text{ mA cm}^{-2}$ ) مربوط به تاثیر انرژی فعال سازی واکنش‌های الکتروشیمیایی است. همانگونه که مشاهده می‌شود تلفات فعال سازی (شیب نمودار I-V) برای نمونه‌های Meso-20Pt و Vulcan-20Pt بیشتر از سایر نمونه‌ها است و به عبارت دقیق‌تر، انرژی فعال سازی اکسایش هیدروژن برای نمونه Meso-CNT-20Pt کمتر از نمونه‌های Meso-20Pt و Vulcan-20Pt می‌باشد با توجه به اینکه فصل مشترک میان پلاتین و پایه کربنی مهمترین فاکتور در تعیین انرژی فعال سازی مورد نیاز واکنش بوده [۱۵] و با توجه به جدول (۲) که نمونه Meso-CNT-20Pt دارای بیشترین سطح می‌باشد لذا کمتر بودن تلفات فعال سازی برای این نمونه کاملاً توجیه‌پذیر می‌باشد. همچنین افت تدریجی ولتاژ در ناحیه دوم (از  $20\text{ mA cm}^{-2}$  تا حدود  $500\text{ mA cm}^{-2}$  برای نمونه‌های Meso-20Pt و Vulcan-20Pt و  $20\text{ mA cm}^{-2}$  تا حدود  $700\text{ mA cm}^{-2}$  برای نمونه Meso-CNT-20Pt مربوط به مقاومت اهمی اجزاء پیل، نظیر مقاومت الکتریکی و مقاومت تماسی الکترودها، غشاء و صفحات جمع کننده جریان می‌باشد [۱۵]. همانگونه که مشاهده می‌شود، میزان مقاومت اهمی برای نمونه Meso-CNT-20Pt وزنی پلاتین کمتر از سایر نمونه‌هاست. با توجه به بالاتر بودن سطح ویژه و همچنین بالاتر بودن هدایت الکتریکی در شرایط برابر درصد وزنی پلاتین این نمونه نیز مقاومت اهمی کمتر و جریان الکتریکی بالاتری را نشان می‌دهد.

نهایتاً، تغییرات ناگهانی ولتاژ در ناحیه سوم (دانسیته جریان‌های بالاتر از محدوده ناحیه دوم) مربوط به مقاومت انتقال جرم پروتون از میان غشاء، و همچنین مقاومت انتقال فاز گازی از میان ساختار متخلخل الکترودها می‌باشد [۸ و ۱۵]. در این ناحیه نیز نمونه Meso-CNT-20Pt حائز تلفات انتقال جرم کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها می‌باشد که یکی از دلایل اصلی آن

ظرفیت جذب بالای هیدروژن روی نانو لوله‌های کربنی در نمونه Meso-CNT-20Pt می‌باشد. لذا (در میزان بارگیری یکسان پلاتین) لایه کاتالیستی آنها نازک تر بوده و به تبع آن انتقال واکنشگرها و همچنین تخلیه محصولات واکنش (به ویژه در کاتد) بهتر صورت می‌گیرد. این مسئله می‌تواند موجب بهبود عملکرد پیل سوختی در دانسیته‌های جریان بالا برای MEA‌های ساخته شده از Meso-CNT-20Pt شود.

در مجموع نتایج تست پیل سوختی نشان می‌دهد که نمونه Meso-CNT-20Pt دارای بیشترین و نمونه Meso-20Pt کمترین سطح الکتروشیمیایی را دارد. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول (۲) می‌توان نتیجه گرفت که بدلیل افزایش سطح ویژه و کاهش اندازه ذرات پلاتین نمونه‌های مزوپور دارای فعالیت کاتالیزوری بالاتری نسبت به واکنش ORR هستند. اما با مقایسه نتایج میان نمونه‌های ساخته شده بر پایه کربن مزوپور نتیجه‌گیری می‌شود که تنها عامل سطح ویژه و اندازه ذرات پلاتین تعیین کننده فعالیت کاتالیزوری نمی‌باشند و بطور مثال علی‌رغم کوچکتر بودن نانو ذرات پلاتین ایجاد شده در نمونه Meso-20Pt، نمونه‌های Meso-CNT-20Pt و Vulcan-20Pt دارای فعالیت بالاتری می‌باشند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

۱- نتایج بررسی‌های SAXRD، FESEM و TEM نمونه‌ها نشان دادند که در اثر عامل دار شدن پایه کربن مزوپور و رشد نانو لوله‌ها در درون دیواره‌ها نظم کاهش می‌یابد.

۲- نتایج WAXRD نیز نشان دادند که اندازه کریستال‌های پلاتین در نمونه Vulcan-20Pt در مقایسه با نمونه‌های ساخته شده بر پایه کربن مزوپور دارد که این مسئله بدلیل تفاوت میان مکانیسم جوانه‌زنی و رشد در سیستم‌های بی‌نظم و منظم دارد.

۳- نتایج حاصل از آزمون پیل سوختی نشان می‌دهند که فصل مشترک کربن-پلاتین، خواص انتقال الکترون و مقاومت انتقال جرم از فاکتورهای تعیین کننده در کارایی پیل بوده و استفاده از پایه‌های کامپوزیتی کربن مزو ساختار-کربن نانوتیوب در بهبود کلیه فاکتورهای ذکر شده موثر است.

۴- همچنین نتایج نشان می‌دهند که فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه‌ها برآیندی از خواص الکتروشیمیایی، ساختاری و ریزساختاری نمونه‌ها می‌باشد.

#### مراجع

1. E. S. Ambrosio, C. Francia, C. Gerbaldi, N. Penazzi, P. Spinelli, M. Manzoli, G. Ghiotti, "Mesoporous carbons as low temperature fuel cell platinum catalyst supports", J Appl Electrochem. 38: 1019-1027 (2008).
2. T. Maiyalagan, Abu Bakr A. Nassr, T. O. Alaje, M. Bron, K. Scott, "Three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (CMK-8) as highly efficient stable Pd electro-catalyst support for formic acid oxidation", Journal of Power Sources. 211:147-153 (2012).

3. J. Qia, L. Jianga, Q. Tanga, S. Zhua, S. Wang, B. Yia, G. Sun, "Synthesis of graphitic mesoporous carbons with different surface areas and their use in direct methanol fuel cells", *Carbon*. 50: 2824-2831 (2012).
4. G. S. Chai, S. B. Yoon, J. S. Yu, J. H. Choi, Y. E. Sung, "Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell", *J. Phys. Chem. B*. 108: 7074-7079 (2004).
5. S. H. Joo, C. Pak, D. J. You, S. A. Lee, H. I. Lee, J. M. Kim, H. Chang, D. Seung, "Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances", *Electrochimica Acta*. 52: 1618–1626 (2006).
6. مهدی خیرمند، "الکتروکاتالیست پیل سوختی پلیمری بر پایه کربن‌های هادی"، شماره ثبت: ۶۴۲۳۹ تاریخ ثبت: ۸۹/۱/۲۴
7. Ajayan Vinu, "Fabrication and Electrocatalytic Application of Nanoporous Carbon Material with Different Pore Diameters", *Top Catal*. 53: :291–296 (2010).
8. A. Esmailifar, S. Rowshanzamir, MH. Eikani, E. Ghazanfari, "Preparation of low-platinum-loading electrocatalysts using electroless deposition method for proton exchange membrane fuel cell systems", *Electrochim Acta*. 56: 271-277 (2010).
9. V. Radmilovic, H. A. Gasteiger, J. P. N. Ross, "Structure and chemical composition of a supported Pt-Ru electrocatalyst for methanol oxidation", *J. Catal*. 154: 98–106 (1995).
10. A. Vinu, M. Hartmann, "Characterization and microporosity analysis of mesoporous carbon molecular sieves by nitrogen and organics adsorption", *Catalysis Today*. 102–103: 189–196 (2005).
11. A. Vinu, "Two-Dimensional Hexagonally-Ordered Mesoporous Carbon Nitriles with Tunable Pore Diameter, Surface Area and Nitrogen Content", *Adv. Funct. Mater*. 18: 816–827(2008).
12. A. Vinu, P. Srinivasu, M. Takahashi, T. Mori, V. V. Balasubramanian, K. Ariga, "Controlling the textural parameters of mesoporous carbon materials", *Microporous and Mesoporous Materials*. 100: 20–26 (2007).

13. Bradley L. Kirsch, Erik K. Richman, Andrew E. Riley, and Sarah H. Tolbert, "In-Situ X-Ray Diffraction Study of The Crystallization Kinetics Of Mesoporous Titania Films", J. Phys. Chem. B. 108: 12698-12706 (2004).
14. G. J. Exarhos, M. Aloï, "Crystallite growth kinetics in isothermallyannealed sol-gel films ", Thin Solid Films. 193: 42-50 (1990).
15. X. -Z. yuan, H. wang, "PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications, in: J. Zhang (Ed.), PEM Fuel Cell Fundamentals", (Springer, Vancouver, Canada, 2008, pp. 76-77).

## راهنمای تدوین 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 موضوعات مرتبط

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱- مقاله شامل بخش‌های زیر باشد:

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

۲- مقاله به صورت یک فایل word شامل متن مقاله همراه با کلیه جداول و شکل‌ها (جداول و شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

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 تک ستون، نرمال با قلم نازنین ۱۲، عنوان مقاله نازنین ۱۶ به صورت Bold، نام نویسندگان و محل کار نازنین ۱۴

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

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

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

۵- کلیه تصاویر مقاله با کیفیت ۳۰۰ dpi بصورت فایل‌های جداگانه (بصورت TIF) و با شماره تصویر (به عنوان مثال Fig3-a.TIF) ارسال گردند.

۶- از به کار بردن آرم شرکت یا موسسات به صورت طراحی در صفحات خودداری به عمل آید.

۷- پس از تحویل کامل مقاله به نشریه حذف، افزودن یا تغییر نام هیچ‌یک از نویسندگان امکان‌پذیر نیست.

ضمن تشکر از انتخاب این نشریه خواهشمند است با رعایت نکات ذکر شده همراه با مقاله، "فرم‌های ارسال مقاله" که در سایت نشریه قابل دسترسی است تکمیل و 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.

## **Effect of different carbon supports on the electrochemical behavior of Low Temperature Polymeric Fuel Cells (PEMFCs)**

**Leila Samiee, Fatemeh Goodarzvand Chegini**

**Development and Optimization of Energy Technologies Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)**

Samieel@ripi.ir

**Abstract:** In the work presented here, attempt is made to study the effect of different carbon supports on the electrochemical behavior of Pt/Carbon supports.

In this respect, the carbon mesoporous samples (CMK-3) prepared by hard templating method were functionalized with Nickel oxide, Carbon nanotube and Platinum. Then all the materials have been characterized by XRD (Low&high), N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution field emission scanning electron (FESEM).

The results showed the mesostructural structure has been destroyed by functionalization of CMK3 with NiO and CNT. Furthermore, The WAXRD patterns revealed the formation of smaller Pt crystallites in relative to Vulcan supports. Finally, obtaining the polarization curves for the fabricated MEAs with Pt loading of 0.5 mg cm<sup>-2</sup> demonstrated that the CMK3-CNT-20Pt catalyst shows a considerably better performance than the other samples.

**Keywords:** Proton exchange membrane fuel cell, Oxygen reduction reaction (ORR), Electrocatalyst, Carbon mesoporous, MWCNT.



## **Evaluation of synthesized bioactive glass coating on stainless steel 316L by CO<sub>2</sub> laser**

**Sayed Mahmood Rabiee, Alireza Fathi, Misaq Azizian, Elya Mohamadpour**

**Department of Mechanical Engineering, Babol University of Technology, Mazandaran, Iran**

Rabiee@nit.ac.ir

**Abstract:** In this study, bioactive glass coating was used for improvement of surface and bioactivity of stainless steel 316L. Bioactive glass was made by sol-gel technique and thermal properties of the prepared powder were studied using differential thermal analysis (DTA). Stainless steel was immersed in the solution and afterward, effect of heat treatment by CO<sub>2</sub> laser with 5 and 10 w and an electrical furnace was investigated. The structural and topographical properties of the glasses were studied using, XRD, FTIR, SEM and AFM techniques. The results showed, the sample was prepared by sol-gel method after heat treatment in furnace has been partially crystallized to hydroxyapatite. Whereas, the samples were prepared by laser remained amorphous.

**Keywords:** Bioactive, glass, coating, sol- gel, CO<sub>2</sub> Laser.

## **Prediction of Biphasic Calcium Phosphate Synthesis Conditions Using Artificial Neural Network**

Amir Hossein Hakami Vala<sup>1</sup>, Mitra Asadi-Eydivand<sup>2</sup>, Arghavan Farzadi<sup>1</sup>,  
Mehran Solati-Hashjin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nanobiomaterials Laboratory (NBML), Biomedical Engineering Faculty, Amirkabir  
University of Technology, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Computer Engineering and Information Technology, Amirkabir University of  
Technology, Tehran, Iran

solati@aut.ac.ir

**Abstract:** Wet chemical methods are the most widely used routes for biphasic calcium phosphate bioceramics synthesis in which control of synthesis condition and reaction factors are very important. To predict and control the synthesis condition, mathematical models can be used. Artificial neural networks are computational tools inspired by the nervous systems of living organisms that help us to get better understanding about the complicated problems.

Powders were synthesized using aqueous solution containing different calcium/phosphorus ratio. HNO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>OH were used to adjust the pH of the solution mixture during the process. The precipitation was calcined at 1100° C for one hour. The chemical composition and Ca/P ratio were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Phase identification of powders and evaluation of the functional groups of specimens were carried out by X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy respectively.

Four three-layered feed forward networks with ten neurons in the hidden layer, linear sigmoid stimulation and Levenberg-Marquardt learning algorithm were trained using data obtained from the experiments designed in four different patterns. The best result was obtained with the network consists of 80% training process, 15% validation process and 5% testing process samples by changing number of samples in each step. To ensure optimal performance of four networks, each network was studied using four new data. The predicted results show a good comparison with those obtained experimentally.

**Keywords:** Biphasic Calcium Phosphate, Chemical Synthesis, Artificial Neural Network.

## **Studying the Effect of n-Hexane on the Formation of P123 Micelles in the Mesostructured Sol of Titania by DLS Technique**

Alieh Afzal-alghom<sup>1</sup>, Leila Sameei<sup>2</sup>, Ali Beitollahi<sup>1</sup>, Sayed Mohamad Mirkazemi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ceramic group, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran,

<sup>2</sup> Development and optimization of Energy Technologies Research Division, Research Institute of petroleum Industry (RIPI).

a\_afzalalghom@metaleng.iust.ac.ir

**Abstract:** In this research, stable mesostructured titania sols were synthesized employing P123 block copolymer as soft template under controlled hydrolysis of titanium isopropoxide (TTIP) in alcoholic media. In order to study the effect of Hexane additive on the sol characteristics and aggregation of the P123 unimers, two molar ratios of Hexane to P123 (H/P) of 60 and 240 were used in the sol composition. The effect of addition stage of Hexane to the sol and aging time (at 50°C for 1 and 14 days) on the size distribution of unimeric clusters were also investigated by dynamic light scattering (DLS) technique. It was shown that the stage of addition has a marked effect on the size distribution of the clusters formed. Comparison of DLS plots for the prepared sols with and without Hexane revealed a shift towards smaller sizes for the former. Further, no signs of micelle formation could be detected for the sample containing the highest Hexane content, based on DLS results. However, for the sample with H/P molar ratio of 60 aged for 1 and 14 days, rising sizes of the clusters close to P123 micelle size was noticed. This reached to 19 nm for the sample with 60 H/P molar ratio aged for 14 days. Finally, micelle formation and micellar aggregation will be discussed for the system studied here.

**Keywords:** Titania sol, unimer, micelle, mesoporous, swelling agent, DLS technique.

## **Effect of temperature and type of carbon on synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ti (C, N) composite by aluminothermic reduction**

Elaheh khoshomid<sup>1</sup>, Rahim Naghizadeh<sup>2</sup>, Hamid Raza Rezaie<sup>2</sup>, Saied Baghshahi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Material Eng., Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran,  
Iran,

<sup>2</sup>School of Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran,  
Iran,

<sup>3</sup>Imam khomeini international university, Qazvin, Iran

e.khoshomid@yahoo.com

**Abstract:** Titanium nitride and carbonitride have high melting point and good chemical resistance to slag. Composites of Ti(C,N) and TiN with oxides and non-oxide ceramic have potential application in structural and refractory industries. In this paper the synthesis of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ti(C,N) composites by aluminothermic reduction from MgO, Al and TiO<sub>2</sub> mix in coke bed was investigated. The effect of carbon black and sugar to above mix was also determined. The bodies after pressing, were fired in coke bed in temperature range 1200-1600°C in electrical furnace. MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Corundum, rutile and suboxides of titanium phases were present at 1200-1300°C in the microstructure. By increasing the temperature to 1400 and 1600°C for sugar and carbon black containing samples respectively, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ti(C,N) phases were established as main phases.

**Keywords:** MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ti(C,N) composite, Aluminothermic reduction.

## **Investigation on colloidal stability of iron oxide nanoparticles in water based ferrofluid using comb polymeric surfactants**

Tahmineh Giveki<sup>1</sup>, Ebrahim Ghasemi<sup>2</sup>, Farhood Najafi<sup>2</sup>, Saeid Baghshahi<sup>3</sup>, Ali nemati<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Islamic Azad University, Science and Research Branch,

<sup>2</sup>Institute for color science and Technology,

<sup>3</sup>Department of Materials Engineering, International Imam Khomeini University of Qazvin,

<sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

eghasemi@iust.ac.ir

**Abstract:** In this research, magnetite iron oxide nanoparticles were synthesized via coprecipitation method and their colloidal stability was investigated using 3 different comb polymeric surfactants based on polyacrylic acid-co-polyethylene glycol acrylate in water media. The difference of these surfactants is in tree type of polyethylene glycol with molecular weights of 1000, 2000 and 4000 which is connected to hydrophobic acrylate chain. The effects of synthesis temperature and time on particle sizes were studied. The temperature and time range was determined 27-90°C and 10-40 min, respectively. To synthesis of magnetite nanoparticles, ferric and ferrous chlorides were precipitated with pH adjustment using ammonia (25 wt %) solution. The size distribution and stability of particles were studied via dynamic light scattering (DLS) and turbidimetry, respectively. The attachment of surfactants on nanoparticles was studied using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Results showed that the particle sizes are different related to molecular weights of polyethylene glycol in comb polymeric surfactants. The com polymeric surfactant with polyethylene glycol Mw=2000 was lead to lower mean particle size and better stability relative to others. Moreover it was revealed that the best magnitude colloidal stability was with 22 wt % from comb polymeric surfactant having polyethylene glycol Mw=2000 at 70°C for 20 min. The hydrodynamic size of particles was 80nm in this condition.

**Keywords:** surfactant, stability, nanoparticles, iron oxide, ferrofluid.

## **Effect of zirconia nanoparticles on physical properties and compressibility of synthesized zirconia powders by co-precipitation method**

Melissa Bagherinia<sup>1</sup>, Hamid Reza Rezaie<sup>1</sup>, Jafar Javadpour<sup>1</sup>, Hosein Ghassai<sup>1</sup>,  
Amir Ghasemi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST),

<sup>2</sup>Dental school of Medical Science University of Shahid Beheshti

hrezaie@iust.ac.ir

**Abstract:** In the current investigation, zirconiananopowders with zirconia nanoparticles content of 0 and 10 %wt was synthesized via chemical co-precipitation method. Zirconium oxychloride and cerium nitrate salts were used as the precursors .Calcinednanopowder of zirconia was added through synthesis processing of the two types of 0 and 10%wt zirconia nanopowders. Appropriate calcined temperature of dried powders and physical properties of the resultant powders were studiedby Differential Thermal Analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), specific surface area measurement by BET method, Dynamic Light Scattering (DLS) and Scanning Electron Microscopy (SEM).Added zirconia nanoparticles act as heterogeneous sites, so crystallite size was enlarged.The compaction behavior of the calcined powders revealed that however less value in the slope of the raw density curve on the pressure logarithm caused in better compressibility of the specimen .Based on the results, raw density increasing in the sample without zirconia particle (%0 wt) was higher than the sample with zirconia particle content of 10% wt.

**Keywords:** zirconia powder, crystallite, primary particle, agglomerate, compressibility curve.



# Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 1, No. 1, 2012

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:**

***Dr. H. Sarpoolaky***

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

**Editorial Board:**

***Prof. M. A. Bahrevar***

Materials and Energy Research Center

***Prof. A. Beitollahi***

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

***Prof. F. GolestaniFard***

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

***Prof. J. JavadPour***

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

***Prof. A. Kianvash***

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

***Prof. F. MoztaZadeh***

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

***Dr. B. Eftekhari***

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

***Dr. M. A. Faghihi-Sani***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. A. Nemati***

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology

***Dr. M. Solati***

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

***Dr. E. TaheriNassaj***

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

---

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

P.O.Box: 16845-111

Tel.: +9821-77899399

Fax.: +9821-77899399

E-mail: [jcse@ICerS.org](mailto:jcse@ICerS.org)

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