

(علمی - پژوهشی)

جلد سوم شماره ۱ بهار ۱۳۹۳

ISSN: 2322-2352

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

صاحب امتیاز:

انجمن سرامیک ایران

مدیر مسئول:

دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان، دانشگاه علم و صنعت ایران

سر دبیر:

دکتر حسین سرپولکی، دانشگاه علم و صنعت ایران

هیئت تحریریه:

دکتر محمد علی بهره‌ور، پژوهشگاه مواد و انرژی

دکتر علی بیت‌اللهی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دکتر جعفر 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

صندوق پستی: تهران، ۱۱۱ - ۱۶۸۴۵

نشانی سایت اینترنتی: www.ijcse.ir

پست الکترونیکی: jcse@ICerS.org

طراحی، گرافیک، صفحه‌آرایی: تمام‌طرح ۷۷۲۰۹۲۲۸

گروه مشاوران:

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

داوران این شماره:

- ◀ دکتر محمدرضا ابوطالبی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر علیرضا آقایی - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر مسعود اعرابی - موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ
- ◀ دکتر بیژن افتخاری یکتا - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر محمدعلی بهره‌ور - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر محمد رضوانی - دانشگاه تبریز
- ◀ دکتر رضا ریاحی‌فر - پژوهشگاه مواد و انرژی
- ◀ دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر امیر غفاری - دانشگاه ملایر
- ◀ دکتر ارغوان کاظمی - دانشگاه آزاد علوم و تحقیقات تهران
- ◀ دکتر فرهاد گلستانی فرد - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین‌المللی امام خمینی
- ◀ دکتر علیرضا میرحبیبی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر سید محمد میرکاظمی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ مهندس نسیم نایب پاشایی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر رحیم نقی‌زاده - دانشگاه علم و صنعت ایران
- ◀ دکتر امیرعباس نوربخش - دانشگاه آزاد نجف آباد
- ◀ مهندس حسین وفایی‌نژاد - دانشگاه علم و صنعت ایران

فهرست مقالات

- ۱ بررسی سازوکار تشکیل اسپینل محلول جامد $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده به روش هم رسوبی
علی بقائی، ساسان اطرج، سعید باغشاهی، محمد مسعود محبی
- ۱۵ بررسی وابستگی دمایی گرانروی (ویسکوزیته) و هدایت الکتریکی یک مینای ویژه مس
علیرضا سبلانی، علیرضا میرحبیبی، حسین قصاعی
- ۲۵ بررسی تطبیقی وریستور نسل جدید بر پایه اکسید قلع با وریستور بر پایه اکسید روی در کاربرد ولتاژ پایین
محمد علی بهره‌ور، محمد مالکی شهرکی، سید محمد صادق میرغفوریان
- ۳۳ بررسی عوامل موثر بر ریز ساختار و خواص کامپوزیت NiO-SDC ریخته‌گری ژلی شده جهت کاربرد در آند پیل سوختی اکسید جامد
شهرزاد اویسی، زهرا خاکپور، محمد علی فقیهی ثانی، محمود کاظم زادآسیابی
- ۴۳ بررسی ساخت و خواص کامپوزیت‌های PZT-PVDF به روش ریخته‌گری نواری
رضا کاوه، محمد مسعود محبی، مریم کاری، سعید باغشاهی
- ۵۵ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کربن اکتیو و کامپوزیت‌های کربن اکتیو / اکسید نیکل به عنوان الکتروود در ابرخازن‌ها
نرجس باقری، علیرضا آقایی، محمد یگانه قطبی، احسان مرزبان راد
- ۶۵ مدل سازی فرآیند خشک شدن مخلوط اشباع خاک رس و انقباض قطعه در طی فرآیند
خلیل خلیلی، سید یوسف احمدی بروغنی، محسن باقریان
- ۸۱ جدول واژه‌های مصوب سرامیک

بررسی سازوکار تشکیل اسپینل محلول جامد $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ سنتز شده

به روش هم رسوبی

علی بقائی^۱، ساسان اطرج^۲، سعید باغشاهی^۱، محمد مسعود محبی^۱

^۱ گروه علم و مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، ^۲ گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهرکرد

a.baghaei88@yahoo.com

چکیده: در این پژوهش، سازوکار تشکیل محلول جامد $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ توسط روش هم رسوبی بررسی شد. بدین منظور محلولی از مقادیر متناظر آلومینیم کلرید شش آب ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، آهن (II) کلرید چهار آب ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) و منیزیم کلرید (MgCl_2) با نسبت مولی $\text{Fe}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{Mg}^{2+} = 1:1:2$ در آب مقطر با دمای 60°C تهیه و سپس با افزودن محلول (NaOH) به محلول اولیه تا رسیدن به $10/5 - 9/5 \sim \text{pH}$ یک رسوب ژل مانند ایجاد شد. رسوب حاصل در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و به وسیله طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) شناسایی و رفتار حرارتی آن توسط آنالیز حرارتی هم زمان (STA) مطالعه شد. برای تفسیر رفتار حرارتی، نمونه‌هایی در دماهای مختلف در اتمسفر هوا کلسینه و ترکیب فازی آن‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. همچنین مورفولوژی نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ارزیابی شد. نتایج نشان دادند که در دمایی حدود 80°C اسپینل آلومینات منیزیم از واکنش بین MgO و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به صورت درجا تشکیل شد. اسپینل ایجاد شده شرایط مناسبی برای تشکیل $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ فراهم کرد و محلول جامدی بر پایه هرسینیت ($\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) از اسپینل به وجود آمد. علاوه بر این مورفولوژی محلول جامد ایجاد شده به اسپینلی که به صورت درجا تشکیل می‌شود بستگی دارد و به نظر می‌رسد محلول‌های جامد با ساختار ستونی از تبدیل ذرات اسپینل شکل گرفته از واکنش MgO و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ محلول‌های جامد با اشکال تخت‌های و هشت وجهی در اثر واکنش MgO با فاز کوراندوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد شده‌اند.

کلید واژه: هرسینیت، سازوکار تشکیل، اسپینل، هم رسوبی، منیزیم کلرید.

۱- مقدمه

هرسینیت یک اکسید مرکب اسپینل نرمال است که فرمول ساختاری FeAl_2O_4 دارد و به سیستم بلوری ایزومتريک طبقه هگزاکتاهدرال متعلق است. در این سیستم، یک هشتم از مکان‌های چهار وجهی توسط کاتیون‌های Fe^{2+} و نیمی از مکان‌های هشت وجهی توسط کاتیون‌های Al^{3+} اشغال شده است. گاهی اوقات، بسته به فرآیند سنتز، کاتیون‌های Fe^{2+} می‌توانند مکان‌های هشت وجهی را نیز اشغال کنند [۱،۲].

در چند سال اخیر تاثیر هرسینیت به عنوان جایگزین بدون کروم برای آجرهای منیزیا - کروم [۳]، پیوند سرامیکی در دیرگدازهای منیزیا - کلسیم زیرکونات [۴]، رنگدانه‌ی سرامیکی [۵]، کاتالیزور [۶]، تقویت کننده در نانو کامپوزیت‌های زمینه آلومینایی [۷] و پوشش‌های کامپوزیتی نانو ساختار محافظ مواد فلزی در مقابل سایش و خوردگی [۸] بررسی شده است. به دلیل شرایط خاص تشکیل آن به ندرت در طبیعت وجود دارد و با توجه به مشکلات خاص، عوامل موثر بر سنتز آن کمتر مورد

مطالعه قرار گرفته است. در سال‌های اخیر و با توجه به خطرات ناشی از استفاده ترکیبات حاوی اکسید کروم به سبب شکل‌گیری ترکیب محلول در آب و سرطان‌زای Cr^{6+} ، استفاده از هرسینیت به عنوان جایگزینی مناسب برای دیرگدازهای منیزیا-کروم مورد استفاده به عنوان پوشش کوره‌های دوار سیمان مورد توجه قرار گرفته است [۱]. تاکنون روش‌هایی برای سنتز این ماده به کار گرفته شده که از جمله آن می‌توان به سنتز هرسینیت از طریق فعال سازی آلومینیم فلزی به همراه مگنتیت در آسیاب سیاره‌ای فعال و عملیات حرارتی آن تحت اتمسفر آرگون در دمای $1200^{\circ}C$ [۹]، سنتز هرسینیت به وسیله حرارت دادن کمپلکس‌های استیل استون آهن و آلومینیم در کوره الکتریکی تحت اتمسفر نیتروژن در دمای $450^{\circ}C$ [۲]، سنتز هرسینیت تقریباً خالص از طریق واکنش اکسید آهن و اسپینل غنی از آلومینا در دمای $1300^{\circ}C$ [۱۰] و سنتز هرسینیت توسط روش تف‌جوشی واکنشی با استفاده از مواد اولیه آلومینای صنعتی، پورته‌ی نوردی ($FeO + Fe_2O_3$) و کربن سیاه تحت اتمسفر نیتروژن در دمایی بالاتر از $1550^{\circ}C$ [۱] اشاره کرد. برای فهمیدن سازوکار تشکیل هرسینیت، سازوکارهای تشکیل دیگر اکسیدهای از نوع اسپینل باید مطالعه شوند. در این راستا، تلاش‌های زیادی در جهت بررسی سازوکار تشکیل اسپینل آلومینات منیزیم انجام شده است. نتایج آن‌ها نشان داده است که شکل‌گیری اسپینل آلومینات منیزیم از اکسیدهای تشکیل دهنده‌اش یک فرآیند نفوذ متقابل یون‌های Al^{3+} و Mg^{2+} است که به عوامل متعددی بستگی دارد [۱۱]. بر اساس سازوکار واگنر^۱، نفوذ یون‌ها در درون ساختار برای واکنش اسپینل باید خنثی بودن ساختار را از نظر الکتریکی حفظ کند. بنابراین، برای نفوذ هر جفت از یون‌های Al^{3+} به سمت منیزیا، سه یون Mg^{2+} باید به سمت مخالف مهاجرت کنند که نتیجه آن مقدار بیش‌تر اسپینل در سمت آلومینا است [۱۲].

فن^۲ و همکارانش [۱۳] به تازگی مقاله جالبی در خصوص تولید نانو لوله‌های اسپینل آلومینات روی بر پایه اثر کرکندال^۳ منتشر کردند. آن‌ها از یک سیم نانو متری ZnO پوشش داده شده با لایه‌ی یکنواخت Al_2O_3 استفاده کردند و پس از عملیات حرارتی، نانو لوله $ZnAl_2O_4$ توسط نفوذ Zn^{2+} به لایه آلومینای خارجی شکل گرفت. اگرچه آلومینات روی مثال استفاده شده در آن کار بود، اما آن‌ها تأیید کردند که این واکنش معمول در تولید انواع دیگر اسپینل نظیر آلومینات منیزیم $MgAl_2O_4$ است [۱۲]. بر پایه همین اطلاعات ساکو^۴ و همکارانش آزمایشاتی را برای اثبات این فرضیه طراحی کردند و در نهایت نتیجه گرفتند به علت نفوذ سریع‌تر یون‌های Mg^{2+} و احتمال شکل‌گیری اسپینل با نسبت ضخامت بالا، اثر کرکندال به عنوان عاملی تعیین کننده در تشکیل اسپینل نقش ایفا می‌کند [۱۲]. بنابراین، این طور به نظر می‌رسد که سازوکار تشکیل هرسینیت هم بتواند به عنوان یکی از انواع اسپینل بر پایه اثر کرکندال در نظر گرفته شود. در این پژوهش تلاش خواهد شد تا با بررسی مراحل مختلف سنتز اسپینل محلول جامد بر پایه هرسینیت به روش هم رسوبی در اتمسفر هوا سازوکار تشکیل آن مشخص شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

محلولی با نسبت استوکیومتری $Al^{3+}:Fe^{2+}:Mg^{2+} = 1:1:2$ از حل کردن مقادیر متناظر آلومینیم کلرید شش آبه ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)

¹ Wagner

² Fan

³ Kirkendall

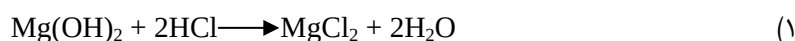
⁴ Sako

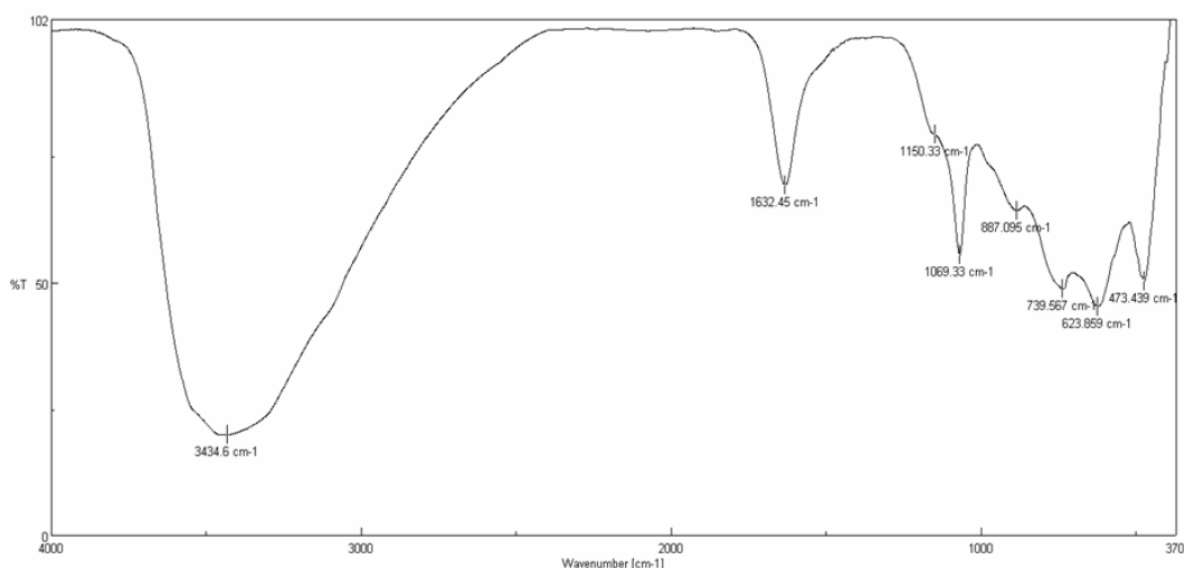
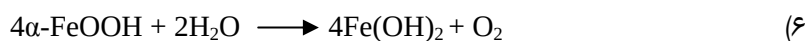
با درجه خلوص ۹۹/۵٪ (مرک آلمان)، آهن (II) کلرید چهار آبه ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) با درجه خلوص ۹۹٪ (مرک آلمان) و منیزیم کلرید (MgCl_2) با درجه خلوص ۹۸٪ (مرک آلمان) () در آب مقطر با دمای 60°C تهیه شد. سپس محلول ۲ نرمال سدیم هیدروکسید با درجه خلوص ۹۹٪ (مرک آلمان) تا رسیدن به $9/5 - 10/5 \sim \text{pH}$ به محلول اضافه شد که این امر باعث به وجود آمدن رسوب ژل ماندی شد. رسوب حاصل در دمای 110°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. برای شناسایی فازهای آمورف از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه جاسکو (JASCO) مدل (FT/IR-6300) در محدوده ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) استفاده شد. علاوه بر این رفتار حرارتی نمونه با استفاده از آنالیز حرارتی هم زمان (STA) با به کارگیری دستگاه آنالیز حرارتی هم زمان پلیمر لابراتوریز (Polymer Laboratories) مدل (PL-STA 1640) در اتمسفر هوا و با سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ مطالعه شد. پس از آن، نمونه‌هایی از پودر خشک شده در دماهای 350°C ، 800°C ، 1000°C ، 1200°C ، 1300°C و 1400°C به مدت ۱ ساعت کلسینه شدند و ترکیب فازی آن‌ها توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (Bruker) مدل (D8 advance) ساخت آلمان با کاتد هدف Cu (با طول موج $1/5406 \text{ \AA}$) تحت ولتاژ 40 kV و جریان 30 mA و مجهز به نرم‌افزار شناسایی فازی ($\text{DIFFRAC}^{\text{plus}}$) شناسایی شد. ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تی اسکن (TESCAN) مدل (VEGA) ساخت جمهوری چک بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی نتایج آنالیز FTIR

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) در شکل ۱ نشان داده شده است که حضور $\text{Al}(\text{OH})_3$ ، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و $\alpha\text{-FeOOH}$ آمورف را در این نمونه پس از خشک شدن تأیید کرد. باند موجود در حوالی 473 cm^{-1} با ارتعاشات شبکه Fe-OH در بسامدهای پایین مطابق است [۱۴]. باند موجود در 739 cm^{-1} به طرز حرکت انتقالی Fe-OH نسبت داده شد اما با توجه به اینکه ارتعاشات خمشی گروه‌های Mg-OH در محدوده $670 - 600 \text{ cm}^{-1}$ رخ می‌دهد بنابراین باند موجود در 623 cm^{-1} به طرز حرکات انتقالی Al-OH و ارتعاشات خمشی Mg-OH نسبت داده شد [۱۴، ۱۵، ۱۶]. باند موجود در 887 cm^{-1} به علت ارتعاشات خمشی Fe-O-H در گوشتایت است [۱۷]. باند موجود در 1069 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی در گروه‌های هیدروکسیل است و همچنین باند موجود در 1150 cm^{-1} به حالت کششی Fe-O نسبت داده شد [۱۶]. باندهای مادون قرمزی که مرکزشان در نزدیکی 1632 cm^{-1} و 3434 cm^{-1} است به علت ارتعاشات کششی و خمشی گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) است که نشان دهنده وجود آب ساختاری و جذب شده است [۱۵، ۱۶]. واکنش‌های پیشنهادی ذیل (۱ تا ۶) سازوکار تشکیل هیدروکسیدهای موجود در ترکیب را با توجه به نتایج آنالیز FTIR توجیه می‌کنند.

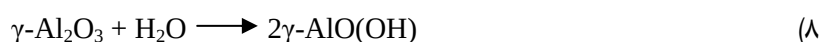
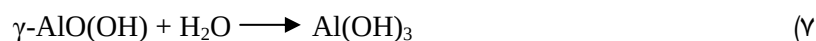


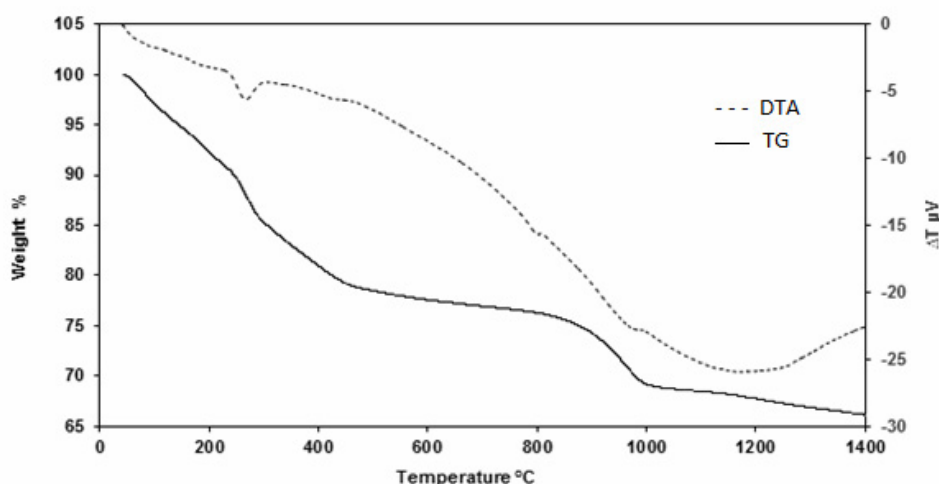


شکل ۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR).

۳-۲- بررسی نتایج آنالیز حرارتی هم‌زمان

شکل ۲ رفتار حرارتی (DTA/TG) رسوب خشک شده را با ترکیب $\text{Mg}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Al}^{3+} = 1:1:2$ حاوی هیدروکسید آلومینیم، اکسی هیدروکسید آهن و هیدروکسید منیزیم آمورف نشان می‌دهد. منحنی DTA سه پیک گرماگیر را در 268°C ، 425°C و 802°C نشان می‌دهد. پیک گرماگیری که مرکز آن در 268°C است به همراه شانه‌ی آن در 376°C مربوط به آب زدایی هیدروکسیدهای آمورف آلومینیم و اکسی هیدروکسید آهن (واکنش‌های ۷، ۸ و ۹) است. پیک گرماگیر دیگر که در دمای 425°C قرار دارد مربوط به آب زدایی حرارتی هیدروکسید منیزیم (واکنش ۱۰) و خروج آب ساختاری است [۱۸].





شکل ۲- منحنی DTA/TG رسوب خشک شده بین دمای اتاق و ۱۴۰۰°C.

آب زدایی حرارتی هیدروکسیدهای آمورف از تبدیل آن‌ها به اکسیدهای آهن، آلومینیم و منیزیم بدون آب پیروی می‌کند. از آنجایی که NaCl در فرآیند هم رسوبی طبق واکنش ۴ تولید شد، باید یک پیک تیز گرماگیر ناشی از ذوب نمک مشاهده شود اما بر خلاف آن یک پیک ملایم در ۸۰۲°C مشاهده می‌شود. علت این پدیده وجود پیک گرمازای تشکیل فاز اسپینل آلومینات منیزیم از واکنش (۱۱) بین MgO و γ -Al₂O₃ در دمای ۸۰۴°C است [۱۹]. در حقیقت هم‌زمانی این دو پدیده باعث عدم آشکار شدن آن‌ها به صورت مشهود در آنالیز حرارتی ترکیب شده است. کاهش وزن سه مرحله‌ای در منحنی TG مشهود است و تا انتهای گرمایش نمونه در دمای ۱۴۰۰°C کاهش وزن ادامه دارد که آن را می‌توان مربوط به تغییر ظرفیت آهن (III) به آهن (II) و از دست دادن اکسیژن و پیرو آن کاهش وزن نمونه دانست [۲۰]. پس از حرارت دادن نمونه از دمای اتاق تا ۱۴۰۰°C، کاهش وزن کلی حدود ۳۴٪ است. این میزان از کاهش وزن مطابق با خروج بخار آب از راه واکنش تجزیه بر اساس واکنش‌های ۷، ۸، ۹ و ۱۰ و نیز خروج نمک از ترکیب است.



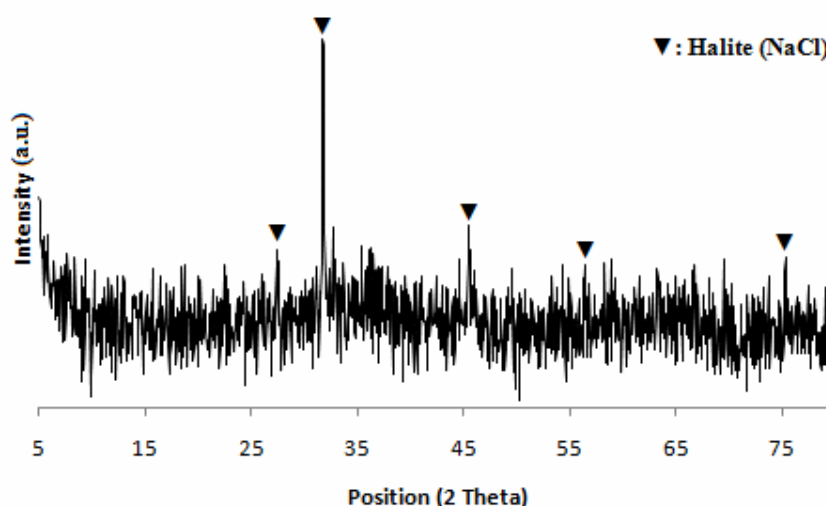
در مرحله اول از کاهش وزن در منحنی TG کاهش وزن تدریجی در حدود ۲۳٪ از دمای اتاق تا حدود ۴۳۰°C مشخص می‌شود که به علت تجزیه گیسیت و تبدیل آن به بوهمایت و تجزیه و تبدیل آن به γ -Al₂O₃ [۱۱]، تجزیه و تبدیل گوئتایت به اکسید آهن آمورف [۲۱] و هیدروکسید منیزیم آمورف به و اکسید منیزیم آمورف است [۲۲]. مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمای ۱۰۰۰-۴۳۰°C در جایی که کاهش وزنی در حدود ۸٪ به علت وجود آب اضافی اکسیدهای آلومینیم، آهن و منیزیم آمورف و هم‌چنین خروج NaCl باقی‌مانده در بالاتر از دمای ذوب آن رخ داده است. مرحله سوم کاهش وزن در محدوده دمایی ۱۴۰۰-۱۲۰۰°C اتفاق افتاده که در این مرحله کاهش وزنی در حدود ۳٪ رخ داده است. این کاهش وزن به تغییر ظرفیت کاتیون‌های آهن و تشکیل Fe(Mg)O.Al₂O₃ نسبت داده شد. به غیر از پیک گرمازایی که در ۸۰۴°C مشاهده می‌شود دو پیک گرمازای دیگر هم در منحنی DTA وجود دارد. نخست پیک

گرمایا در 984°C و دیگری پیک گرمایی که از دمای 1224°C آغاز شده و تا پایان آنالیز STA یعنی 1400°C امتداد یافته است که به ترتیب مربوط به انتقال اکسید آهن به شکل پایدار بلوری آن و ورود کاتیون های آهن به ساختار اسپینل و دگرگونی آن به محلول جامدی بر پایه ساختار هرسینیت است.

۳-۳- بررسی نتایج آنالیز فازی

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در دماهای مختلف برای تعیین سازوکار تشکیل فاز $\text{Fe(Mg) O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ در این پژوهش الگوهای XRD نمونه های کلسینه شده در دماهای 350 ، 800 ، 1000 ، 1200 ، 1300 ، 1400 و 1500 درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تهیه شد.

شکل ۳ الگوی XRD نمونه کلسینه شده را در دمای 350°C نشان می دهد. این شکل نشان دهنده ساختاری آمورف به همراه وجود ناخالصی NaCl است. در حقیقت این آنالیز فازی حضور ناخالصی NaCl ناشی از فرآیند هم رسوبی را در محصول این فرآیند ثابت می کند. اما، اطلاعات بیش تری راجع به فازهای موجود در ترکیب پس از کلسیناسیون در این دما ارائه نمی دهد.



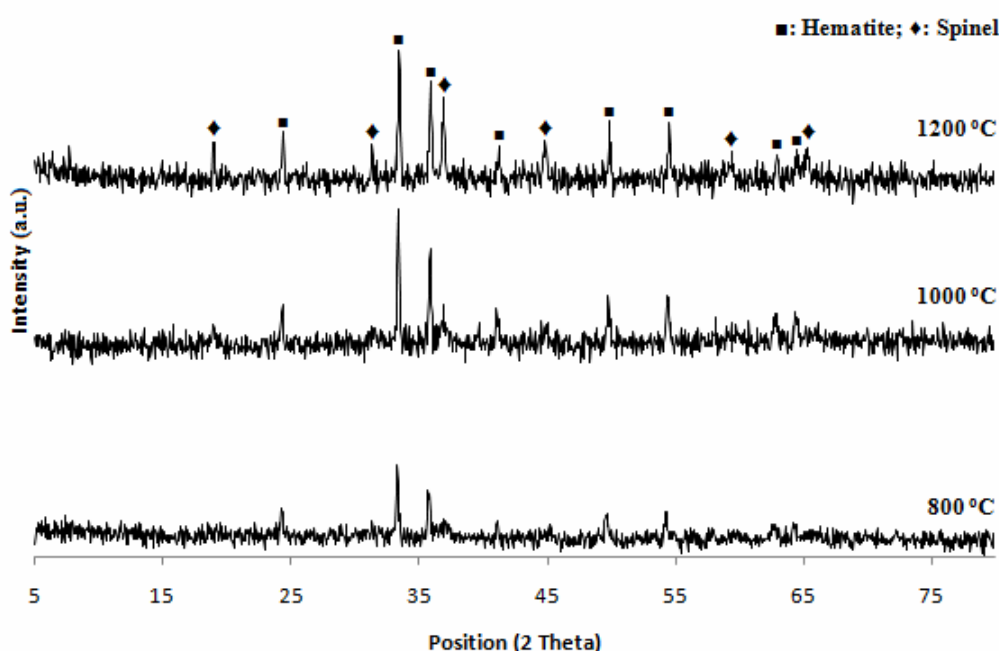
شکل ۳- نتیجه XRD نمونه ی کلسینه شده در 350°C .

شکل ۴ الگوهای XRD نمونه های کلسینه شده را در دماهای 800 ، 1000 و 1200 درجه سانتیگراد نشان می دهد. نتایج حاکی از حضور فازهای هماتیت (Fe_2O_3) و اسپینل (MgAl_2O_4) است. در حقیقت با توجه به بی نظمی، پهنای زیاد و ارتفاع کم پیک های فاز اسپینل در دمای 800°C بلورینگی این فاز در این دما بسیار کم است و با توجه به اطلاعات به دست آمده از آنالیز STA، این دما را می توان به عنوان دمای آغاز تشکیل اسپینل در نظر گرفت. اسپینل ایجاد شده در این دما با توجه به مطالعات واجلر^۱ [۲۳]، لی^۲ [۲۴]، ژنگ^۳ [۱۱] و همکارانشان ناشی از واکنش فازهای MgO و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (واکنش ۱۱) است.

¹ Wajler

² Li

³ Zhang



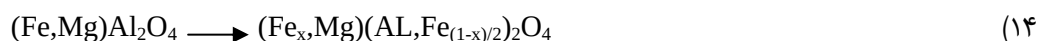
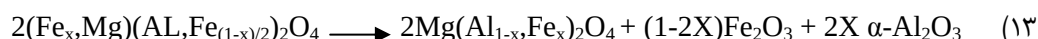
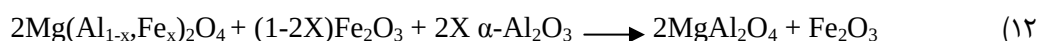
شکل ۴- نتایج XRD نمونه‌ی کلسینه شده در ۸۰۰ °C، ۱۰۰۰ °C و ۱۲۰۰ °C.

با افزایش دما تا ۱۰۰۰ °C شدت پیک‌های هر دو فاز اسپینل و هماتیت افزایش می‌یابد که این امر حاکی از افزایش بلورینگی و نظم بلورهای این دو فاز است. این در حالی است که با افزایش دما تا ۱۲۰۰ °C فقط شدت پیک‌های فاز اسپینل افزایش پیدا می‌کند و شدت پیک‌های فاز هماتیت ثابت است. افزایش شدت پیک‌های فاز اسپینل را می‌توان به افزایش نظم بلوری و رشد بلورک‌های این فاز مربوط دانست. در حقیقت به این علت که در الگوهای پراش پرتو ایکس نشانه‌ای از وجود مواد اولیه واکنش نکرده و همچنین وجود چند ریخت‌های دیگر آلومینا و به طور خاص فاز کوراندوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ نیست؛ اسپینل ایجاد شده از واکنش میان MgO و $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای بالاتر از ۱۱۰۰ °C [۲۳] تشکیل نشده است.

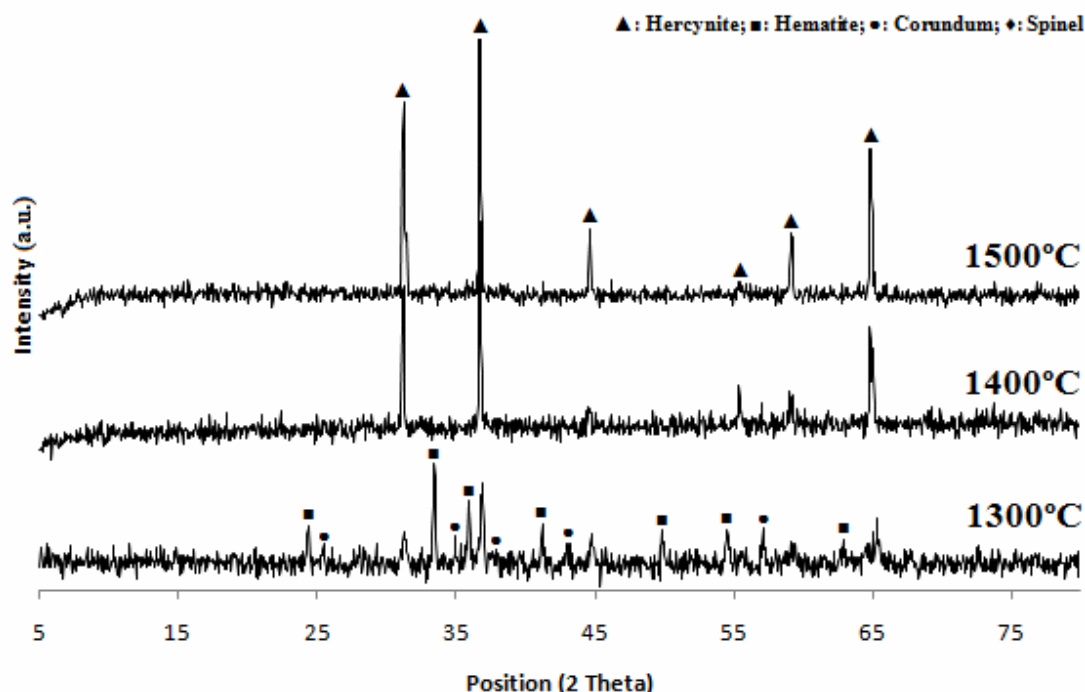
برای درک واکنش گرمایی که آنالیز STA آغاز آن را در دمایی در حدود ۱۲۲۴ °C نشان می‌دهد الگوهای XRD در سه دمای ۱۳۰۰ °C، ۱۴۰۰ °C و ۱۵۰۰ °C بررسی شد. شکل ۵ الگوهای XRD را از دمای ۱۳۰۰ °C تا ۱۵۰۰ °C نشان می‌دهد. فازهای تشکیل دهنده نمونه در دمای ۱۳۰۰ °C به صورت کلی با الگوهای قبلی (۸۰۰-۱۲۰۰ °C) متفاوت است. در حقیقت این الگو نشان‌دهنده‌ی به‌وجود آمدن دو فاز جدید $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ و کوراندوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و محو شدن الگوی فاز اسپینل است. در حقیقت می‌توان پیک گرمایی موجود در آنالیز STA را به تشکیل محلول جامد $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ نسبت داد. اما، نکته ویژه در این الگو کاهش معنی دار شدت پیک فاز هماتیت Fe_2O_3 است. با ورود کاتیون‌های آهن به ساختار اسپینل ابتدا این کاتیون‌ها جایگزین کاتیون‌های آلومینیم شده و با خارج کردن آن‌ها از شبکه فاز کوراندوم شکل گرفته است چرا که در این شرایط دمایی تنها فاز پایدار اکسید آلومینیم فاز کوراندوم است. تشکیل فاز کوراندوم را می‌توان با توجه به آنتالپی آن توجیه کرد.

در صورت محاسبه مقدار آنتالپی دو فاز اسپینل و کوراندوم از دمای تشکیل فاز اسپینل (۸۰۴ °C) تا دمای کلسیناسیون (۱۳۰۰ °C) این نتیجه به‌دست می‌آید که مقدار آنتالپی فاز کوراندوم کمتر از فاز اسپینل است و بنابراین با توجه به این اصل که اکسید با

آنتالپی کمتر در شرایط برابر پایدارتر است، تشکیل فاز کورانوم در اثر انحلال هماتیت در ساختار اسپینل توجیه می‌شود و این امر کاهش شدت پیک‌های فاز هماتیت را نیز توجیه می‌کند [۲۵]. به این ترتیب مطابق با واکنش پیشنهادی ۱۲ روند تدریجی تحول فاز اسپینل به محلول جامد بر پایه هرسینیت آغاز شده است. در این شرایط به هنگام افزایش دما تا 1400°C این تحول مطابق با واکنش‌های پیشنهادی ۱۳ و ۱۴ تکمیل شده است. با افزایش دما انرژی کافی برای ورود کاتیون‌های آهن (III) به مواضع هشت وجهی ساختار شبکه اسپینل تأمین می‌شود و با رسیدن به دمای 1400°C تغییر ظرفیت کاتیون‌های آهن و تبدیل آن‌ها از کاتیون‌های آهن (III) به آهن (II) $[2+]$ و بنابراین ورود آن‌ها به مواضع چهار وجهی و قرار گرفتن در مواضع Mg^{2+} رخ می‌دهد. در این هنگام کاتیون‌های آلومینیم هم با خروج کاتیون‌های آهن (III) از مواضع هشت وجهی به جاهای خالی هشت وجهی ایجاد شده در ساختار باز می‌گردند و بنابراین محلول جامدی بر پایه هرسینیت $(\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ از اسپینل به‌وجود می‌آید.



با افزایش بیشتر دما تا 1500°C شدت پیک‌های پراش فاز $\text{Fe}(\text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ افزایش می‌یابد که حاکی از افزایش بلورینگی و رشد بلورهای این فاز است.

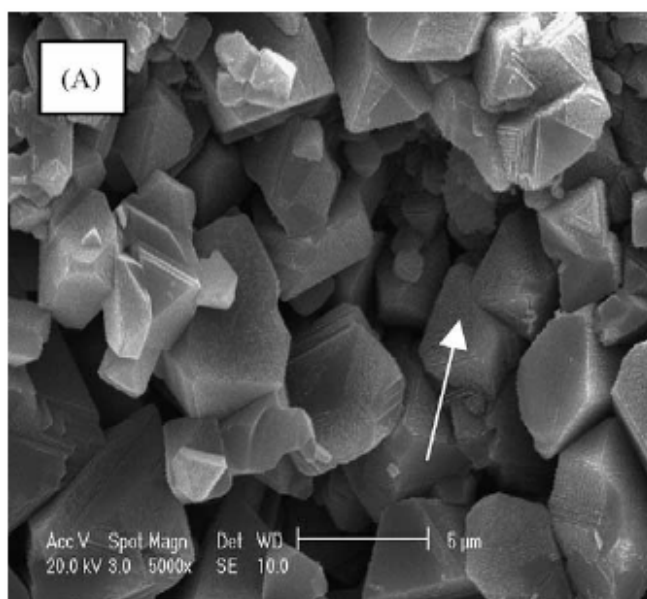


شکل ۵- نتایج XRD نمونه‌ی کلسینه شده در 1300°C ، 1400°C و 1500°C .

۳-۴- بررسی ریز ساختاری

اکسید آلومینیم (Al_2O_3) تعداد متعددی حالت‌های چند ریخت دارد، به عنوان مثال $\alpha-Al_2O_3$ ، $\gamma-Al_2O_3$ ، $\kappa-Al_2O_3$ و $\rho-Al_2O_3$ از جمله این چند ریخت‌ها هستند. ساختار بلوری $\gamma-Al_2O_3$ با ساختار بلوری اسپینل آلومینات منیزیم یکسان است. به همین دلیل تشکیل اسپینل از واکنش MgO با $\gamma-Al_2O_3$ با توجه به سازوکار تشکیل فاز اسپینل که در مقدمه شرح داده شد آسان‌تر از تشکیل آن از دیگر چند ریخت‌های Al_2O_3 است و می‌تواند در دمای پایین‌تری ایجاد شود.

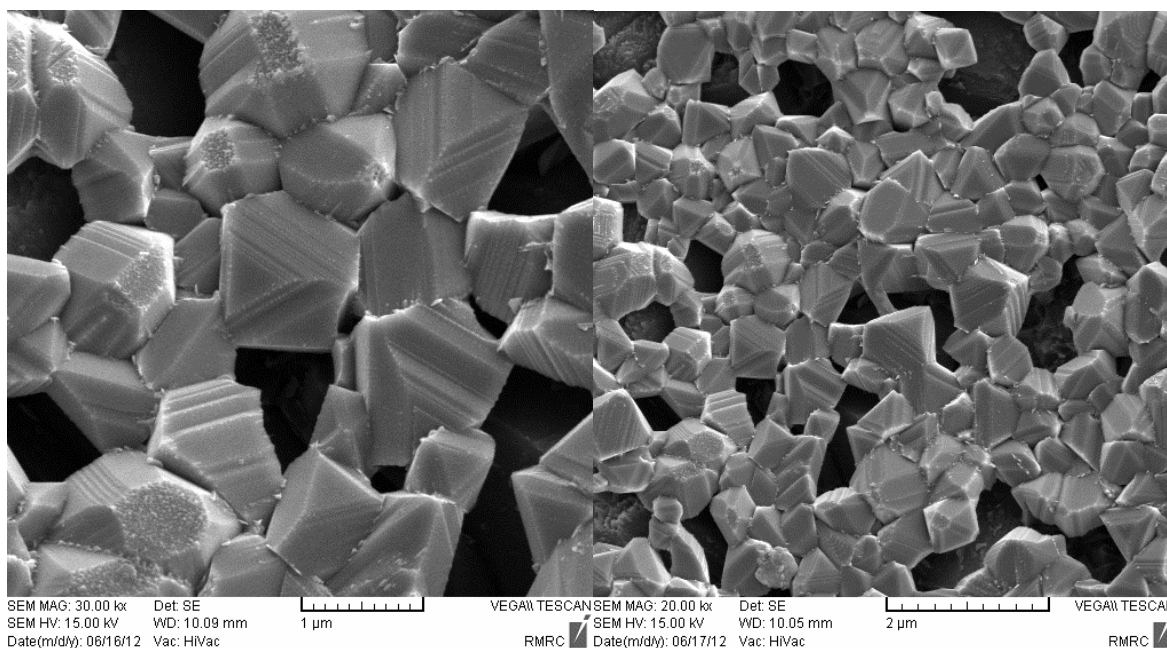
در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات اسپینل ایجاد شده از MgO و $\gamma-Al_2O_3$ نشان داده شده است. با توجه به این شکل ذرات اسپینل تشکیل شده از واکنش MgO و $\gamma-Al_2O_3$ ساختاری ستونی شبیه به بلورهای بوهمایت دارند که سطوح (۱۱۱) آن‌ها کاملاً توانسته‌اند رشد کنند. ژنگ [۱۱] و همکارانش با مشاهده این رفتار دریافتند که آلومینای ایجاد شده از تجزیه هیدروکسید شکل ذراتشان (شبه ریخت^۱) را تا زمانی که اسپینل آلومینات منیزیم ایجاد شود حفظ می‌کنند. بنابراین با توجه به نوع چند ریخت آلومینای شرکت کننده در تشکیل اسپینل مورفولوژی محصول نهایی متفاوت خواهد بود و این مهم امکان نفوذ Mg^{2+} به ساختار آلومینا را به عنوان سازوکار شکل‌گیری اسپینل نشان می‌دهد.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات اسپینل ایجاد شده از MgO و $\gamma-Al_2O_3$ [۱۱].

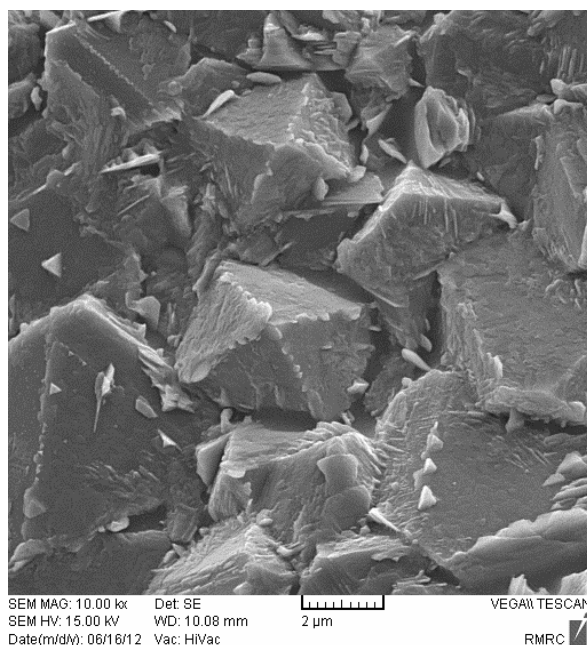
در شکل ۷ ریزنگار SEM نمونه‌ی کلسینه شده در دمای $1400^\circ C$ نشان داده شده است. با مقایسه شکل‌های ۶ و ۷ (الف و ب) و با در نظر گرفتن آنچه گفته شد نشانه‌ی دیگری برای اثبات تشکیل اسپینل از واکنش ۱۱ مطرح می‌شود. در شکل ۷ به صورت واضحی مشاهده می‌شود که فاز تشکیل شده ساختاری ستونی شبیه به آنچه در مطالعات ژنگ و همکارانش بررسی شده بود، دارد و با مراجعه به نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (شکل‌های ۴ و ۵) مشخص می‌شود که در حقیقت اسپینل ایجاد شده پس از تبدیل به $Fe(Mg)O \cdot Al_2O_3$ نیز مورفولوژی اشاره شده را حفظ می‌کند.

¹ Pseudomorph



شکل ۷- ریزنگار SEM نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 1400°C .

شکل ۸ ریزنگار SEM دیگری را از نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 1400°C نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن این شکل و شکل‌های ۴ و ۵ متوجه می‌شویم که محلول‌های جامد با اشکال تخت‌های^۱ و هشت وجهی در اثر واکنش با فاز کوراندوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد شده‌اند [۱۱] که در نتیجه واکنش‌های ۱۲ و ۱۳ است.



شکل ۸- ریزنگار SEM نمونه‌ی کلسینه شده در دمای 1400°C .

¹ Tabular

۴- نتیجه گیری

هرسینیت در اتمسفر هوا با استفاده از فرآیند هم‌رسوبی کلریدهای منیزیم، آهن (II) و آلومینیم تشکیل شد. مطالعه سازوکار تشکیل $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ توسط این روش نشان داد، در دمایی در حدود 800°C اسپینل از واکنش فازهای MgO و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به صورت درجا تشکیل شد و پس از آن اسپینل ایجاد شده بستری مناسب برای به وجود آمدن محلول جامدی بر پایه‌ی هرسینیت فراهم کرد.

با توجه به نوع چند ریخت آلومینای شرکت کننده در تشکیل اسپینل مورفولوژی محصول نهایی متفاوت شد که علت آن سازوکار شکل‌گیری اسپینل بر پایه اثر کرکندال و با نفوذ Mg^{2+} به ساختار آلومینا و تشکیل اسپینل است. اسپینل ایجاد شده پس از تبدیل به $\text{Fe(Mg)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ مورفولوژی اولیه را حفظ کرد و بنابراین محلول‌های جامد با ساختار ستونی از تبدیل ذرات اسپینل شکل گرفته از واکنش MgO و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و محلول‌های جامد با اشکال تخته‌ای و هشت وجهی در اثر واکنش MgO با فاز کوراندوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ایجاد شدند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) با شماره ۷۵۱۳۹۴/۱۳۹۰ تشکر می‌نمایند.

مراجع

- [1] J. Chen, L. Yu, J. Sun, Y. Li, W. Xue, "Synthesis of hercynite by reaction sintering" J. Eur. Ceram. Soc. 31: 259-263 (2011).
- [2] D. P. Dutta, G. Sharma, "Synthesis and magnetic behavior of spinel FeAl_2O_4 nanoparticles" Mater. Sci. Eng. B 176: 177-180 (2011).
- [3] G. Buchebner, H. Harmuth, "Magnesia–hercynite bricks: an innovative burnt basic refractory" In: Uni. Int. Tech. Conf. Ref.(UNITECR'99): 201-203 (1999).
- [4] J. E. Contreras, G. A. Castillo, E. A. Rodríguez, T. K. Das, A. M. Guzmán, "Microstructure and properties of hercynite–magnesia–calcium zirconate refractory mixtures" Mater. Charac. 54: 354-359 (2005).
- [5] G. B. Andreozzi, G. Baldi, G. P. Bernardini, F. Di Benedetto, M. Romanelli, " ^{57}Fe Mössbauer and electronic spectroscopy study on a new synthetic hercynite-based pigment" J. Eur. Ceram. Soc. 24: 821-824 (2004).
- [6] A. H. de Morais Batista, F. S.O. Ramos, T. P. Braga, C. L. Lima, F. F. de Sousa, E. B.D. Barros,

- J. M. Filho, A. S. de Oliveira, J. R. de Sousa, A. Valentini, A. C. Oliveira, "Mesoporous MAl_2O_4 (M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 " Appl. Catal. A General 382: 148-157 (2010).
- [7] A. Mukhopadhyay, R. I. Todd, "Relationship between microstructure and abrasive wear resistance of Al_2O_3 - FeAl_2O_4 nanocomposites produced via solid-state precipitation" J. Eur. Ceram. Soc. 31: 339-350 (2011).
- [8] D. Yan, Y. Dong, Y. Yang, L. Wang, X. Chen, J. He, J. Zhang, "Microstructure Characterization of the FeAl_2O_4 -Based Nanostructured Composite Coating Synthesized by Plasma Spraying $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Powders" J. Therm. Spr. Tech. 20: 1269-1277 (2011).
- [9] P. M. Botta, E. F. Aglietti, J. M. Porto López, "Mechanochemical synthesis of hercynite" Mater. Chem. Phys.: 76 104-109 (2002).
- [۱۰] محمد ولاشجردی، حسن اسلامی داشبلاغ، حسین سرپولکی، حسین قصاعی، حسن لائح، "تأثیر دما و نوع ماده اولیه در سنتز هرسینیت (FeAl_2O_4)" مجموعه مقالات ششمین کنگره سرامیک ایران، کرج (۱۳۸۶).
- [11] Z. Zhang, N. Li, "Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the synthesis of magnesium aluminate spinel" Ceram. Int. 31: 583-589 (2005).
- [12] E. Y. Sako, M. A. L. Brulio, E. Zinngrabe, S. R. van der Laan, V. C. Pandolfelli, "Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al_2O_3 -MgO refractory castables" Ceram. Int. 38: 2243-2251 (2012).
- [13] H. J. Fan, M. Knez, R. Scholz, K. Nielsch, E. Pippel, D. Hesse, M. Zacharias, U. G. Sele, "Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect" Nature. Mater. 5: 627-631 (2006).
- [14] J. E. Amonette, D. Rai, "Identification of noncrystalline $(\text{Fe,Cr})(\text{OH})_3$ by infrared spectroscopy" Clay. Clay. Miner. 38: 129-136 (1990).
- [15] Klopogge, J. Theo and Frost, R. L. and Hickey, Leisel, "FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of the local structure of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites" J. Raman. Spectrosc. 35: 967-974 (2004).
- [16] P. A. Schroeder, Infrared spectroscopy in clay science: In CMS workshop lectures, Vol. 11, "Teaching clay science", A. Rule and S. Guggenheim, eds., The Clay Mineral Society, Aurora, CO, 181-206, (2002).

- [17] M. Gotic, S. Music, "Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO_4 solutions" J. Mol. Struct. 834-836: 445–453 (2007).
- [18] V. K. Singh, R. K. Sinha, "Low temperature synthesis of spinel (MgAl_2O_4)" Mater. Lett. 31: 281-285 (1997).
- [19] J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, "Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant" J. Eur. Ceram. Soc. 21: 139-148 (2001).
- [20] W. S. Treffner, "Behavior of chromite spinel as related to microstructure" J. Am. Ceram. Soc. 44: 583-591 (1961).
- [21] F. S. Yen, W. C. Chen, J. M. Yang, C.T. Hong, "Crystallite Size Variations of Nanosized Fe_2O_3 Powders during γ - to α -Phase Transformation" Nano Lett. 3: 245-252 (2002).
- [22] L. Kumari, W.Z. Li, C. H. Vannoy, R. M. Leblanc, D. Z. Wang, "Synthesis, characterization and optical properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ micro-/nanostructure and its conversion to MgO " Ceram. Int. 35: 3355-3364 (2009).
- [23] A. Wajler, H. Tomaszewski, E. Drożdż-Cieśla, H. Węglarz, Z. Kaszkur, "Study of magnesium aluminate spinel formation from carbonate precursors" J. Eur. Ceram. Soc 28: 2495-2500 (2008).
- [24] J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori, Y. Yajima, "Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant" J. Eur. Ceram. Soc. 21: 139-148 (2001).
- [25] M. Binnewies, E. Mike, "Thermochemical data of elements and compounds" 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, (2002).

بررسی وابستگی دمایی گرانیروی (ویسکوزیته) و هدایت الکتریکی یک مینای ویژه مس

علیرضا سبلانی، علیرضا میرحبیبی، حسین قصاعی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

ar_mirhabibi@iust.ac.ir

چکیده: هدف از این پژوهش، بررسی تغییرات گرانیروی (ویسکوزیته) و هدایت الکتریکی یک مینای پروسیلیکات سربدار ویژه مس نسبت به دما است. با استفاده از نمودار دیلاتومتری دماهای T_g و T_s این مینا به ترتیب ۴۷۸/۶ و ۵۲۲/۹ درجه سانتیگراد تعیین شدند. با استفاده از رویت انحنای مینا در میکروسکوپ حرارتی دمای $T_{1/2}$ برای ویسکوزیته $1.0^{23/55}$ Pa.s استخراج گردید. با استفاده از ۳ دما و ویسکوزیته مربوط به آن‌ها و به کمک معادله VFT، منحنی وابستگی ویسکوزیته نسبت به دما برای این مینا رسم شد. با توجه به منحنی گرانیروی و بررسی‌های میکروسکوپی شرایط بهینه پخت و دماهای مشخصه استخراج گردید. برای این مینا هدایت الکتریکی $10^{-4} \text{ cm}^{-1} \Omega^{-1}$ در دمای ۳۳۵ درجه سانتیگراد حاصل شد.

کلید واژه: مینای مس، پروسیلیکات سربدار، گرانیروی، هدایت الکتریکی.

۱- مقدمه

رفتار ذوب و ویسکوزیته (گرانیروی) میناها و پوشش‌های شیشه‌ای بر روی خواصی چون صافی و همگنی سطح، تبلور، حلالیت اکسیدهای دیرگداز و رنگی، واکنش بین پایه و لعاب و نیز تشکیل فصل مشترک آن‌ها تاثیرگذار است. بنابراین بررسی رفتار ذوب لعاب‌ها در هنگام پخت دارای اهمیت زیادی است [۱-۳].

شیشه‌ها و لعاب‌ها (میناها) در زیر دمای T_g دارای رفتار آرنیوسی هستند و وابستگی گرانیروی آن‌ها به دما با رابطه‌ی ۱ بیان می‌گردد:

$$\eta = \eta_0 \exp(Q/RT) \quad (1)$$

که در آن Q انرژی اکتیواسیون برای جریان ویسکوز، η گرانیروی مذاب و η_0 ضریبی مستقل از دماست [۲-۴]. اما در دماهای بالاتر از T_g گرانیروی حقیقی بیشتر از معادله فوق است، زیرا انرژی اکتیواسیون برای جریان ویسکوز ثابت نیست. معادله وگل - فولچر - تامان^۱ (VFT) متغیر دیگری، T_0 (ثابتی که نشان دهنده درجه پیوستگی ذرات می‌باشد)، را به معادله آرنیوس اضافه می‌کند:

$$\log \eta = A + B/(T-T_0) \quad (2)$$

که در آن A ، B و T_0 ثابت هستند [۲].

چون برای تعیین ثابت‌های معادله VFT جهت تعیین وابستگی گرانیروی از دما به سه زوج عددی (گرانیروی و دما) نیاز است پس به

¹ Vogel-Fulcher-Tamman

این طریق امکان یافتن ثابت‌های رابطه VFT شیشه‌ها و لعاب‌ها فراهم می‌گردد. یکی از روش‌ها برای دستیابی به ثابت‌های رابطه ۲ تعیین دماهای T_g ، T_s و $T_{1/2}$ است که توسط دیلاتومتر و میکروسکوپ حرارتی قابل اندازه‌گیری هستند [۴-۵]. در فلزات تنها الکترون‌های آزاد و در نیمه‌هادی‌ها، الکترون‌ها و یا حفره‌های الکترونی عامل هدایت هستند. اما در سرامیک‌ها به دلیل حضور یون‌ها، اعمال یک میدان الکتریکی می‌تواند یون‌ها را تحریک به، مهاجرت نماید. بنابراین در رابطه با هدایت الکتریکی در سرامیک‌ها بایستی دانست که هر دو نوع هدایت، یونی و الکترونی، نقش خواهند داشت، در مذاب شیشه‌ها نیز عمدتاً یون‌های محرک عامل انتقال جریان الکتریکی هستند. بیشتر شیشه‌ها در دماهای معمول عایق بودن الکتریکی خوبی را از خود نشان می‌دهند، اما در برخی موارد افزایش دما منجر به افزایش قابل توجه هدایت الکتریکی در آن‌ها می‌گردد. در بیشتر شیشه‌های تجاری و بخصوص شیشه‌های بروسیلیکاتی هدایت الکتریکی قویاً به مقدار یون‌های سدیم و حرکت آن‌ها در شبکه شیشه بستگی دارد [۶-۹]. آگاهی از هدایت یونی در شیشه‌ها به چند دلیل دارای اهمیت می‌باشد. نخست آنکه کاربردهایی همچون عایق الکتریکی اساساً به هدایت الکتریکی و وابستگی آن از دما وابسته می‌باشند. علاوه بر آن هدایت یونی می‌تواند برای پیش‌بینی برخی دیگر از خواص، همچون پایداری شیمیایی، که با نقل و انتقال یون مرتبط می‌باشند نیز به کار رود. از سوی دیگر تغییر هدایت با ترکیب می‌تواند به شناسایی ساختار شیشه‌ها کمک کند [۱۰-۱۳].

مقاومت الکتریکی و مقاومت به خوردگی مهم‌ترین خواص مورد انتظار میناهای استفاده شده در سیم‌ها و سیم‌پیچ‌های مسی هستند که این سیم‌ها در دماهای مختلفی مورد استفاده قرار می‌گیرند. زمانی که جریان الکتریکی در این سیم‌ها جاری می‌شود به منظور عدم ایجاد میدان الکتریکی و محافظت از آن‌ها از پوششی استفاده می‌کنند که معمولاً پلیمری است ولی محدوده کاربرد این پوشش‌ها زمانی که دما از محدوده‌ای بالاتر رود کمتر می‌شود، از این رو میناهای سرامیکی پوشش‌هایی هستند که این عیب را برطرف می‌کنند. البته رفتار مقاومت الکتریکی میناهای سرامیکی نسبت به دما متفاوت است. بنابراین از این رو بررسی هدایت الکتریکی میناها نسبت به دما ضروری است [۱۴-۱۵].

۲- فعالیت تجربی

در این پژوهش از یک مینا بر پایه بروسیلیکاتی سرب‌دار و ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ استفاده شد: برای رسم نمودار گرانشی بر حسب دما از روش پیشنهاد شده توسط Earl و Ahmed [۴] استفاده شد که بر اساس نتایج دیلاتومتری (Netzsch مدل 402E) و میکروسکوپ حرارتی (Hengtech) حاصل می‌شود.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی مینای مورد مطالعه

اکسید	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	CaO	MgO	PbO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	F
درصد وزنی	۷/۸۹	۵/۴۸	۲/۸۸	۱/۸۵	۰/۲۷	۲۷/۷۱	۳/۷	۰/۱	۰/۸	۳۵/۳	۱۲/۰۷	۰/۰۷	۱/۰۷	۰/۷۶

^۱ دمای انتقال شیشه

^۲ دمای نرم شدن

^۳ دمایی است که نمونه در میکروسکوپ حرارتی به شکل نیم کره (ارتفاع نمونه نصف عرض آن و زاویه تماس ۹۰°) در می‌آید.

براساس جدول ۲ با معلوم بودن دماهای مشخصه و گرانیروی آنها ثوابت A، B و T_0 با استفاده از روابط ۳، ۴ و ۵ قابل استخراج هستند.

جدول ۲- گرانیروی دماهای مشخصه و دستگاه تعیین کننده دماها

دستگاه	گرانیروی (Pa.s)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
دیلاتومتر	10^{12}	T_g
دیلاتومتر	$10^{9/25}$	T_s
میکروسکوپ حرارتی	$10^{3/55}$	$T_{1/2}$

$$T_0 = \frac{12T_g - 3.55T_{\frac{1}{2}} + \frac{(9.25T_s - 12T_g) \left(T_{\frac{1}{2}} - T_g \right)}{K(T_s - T_g)}}{8.45 - 2.75 \frac{(T_{\frac{1}{2}} - T_g)}{K(T_s - T_g)}} \quad (3)$$

$$A = \frac{(9.25T_s - 12T_g + 2.75T_0)}{T_s - T_g} \quad (4)$$

$$B = (T_g - T_0)(12 - A) \quad (5)$$

برای بررسی ریز ساختاری مقطع عرضی نمونه‌های میناکاری شده بعد از سمباده زنی و پولیش از میکروسکوپ نوری (Meiji) استفاده شد. دو نمونه برای پیدا کردن زمان بهینه پخت انتخاب گردید و مورد بررسی قرار گرفت. به کمک رابطه ۶ مقدار هدایت الکتریکی شیشه (مینا) محاسبه می‌شود.

$$X_x = \frac{L}{R_p \left(\frac{U}{U_p} - 1 \right) A} \quad (6)$$

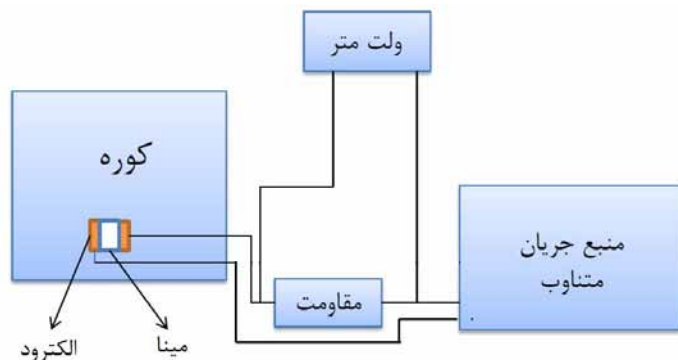
که در این رابطه X_x هدایت الکتریکی، U اختلاف پتانسیل اعمال شده روی مینا، U_p تغییرات اختلاف پتانسیل مقاومت A، R، سطح تماس مینا با الکترود، L ضخامت مینا و R_p مقاومت معادل مقاومت داخلی ولت متر است. برای مقایسه هدایت الکتریکی شیشه‌ها دمایی که در آن هدایت الکتریکی $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ باشد، را بیان می‌کنند. وابستگی دمایی هدایت الکتریکی شیشه‌ها و لعاب‌ها بر اساس رابطه ۷ تعریف شده است [۱۶].

$$\log X_x = A' - B'/T \quad (7)$$

که در آن A' و B' ثابت معادله‌اند.

برای تعیین تغییرات هدایت الکتریکی مینای آزمایشی بر حسب دما از دستگاه طراحی شده بر اساس شکل ۱ استفاده شد. برای این منظور پس از ذوب مینا و آنیل نمودن آن، نمونه‌ای مکعب مستطیلی به ابعاد $1/1 \times 1/4 \times 1/6$

سانتی متر مکعب از آن تهیه شد. برای بهبود رسانایی الکتریکی ابتدا دو سطح جانبی نمونه با نقره مایع پوشش داده شده و سپس با پخت در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به پوشش نقره‌ای نازک تبدیل گردید. به کمک دو الکترود مسی انتقال ولتاژ جریان متناوب به نمونه صورت گرفت در حالی که به وسیله کوره الکتریکی به صورت پیوسته و براساس نرخ ثابت دمای محل استقرار نمونه افزایش می‌یافت.

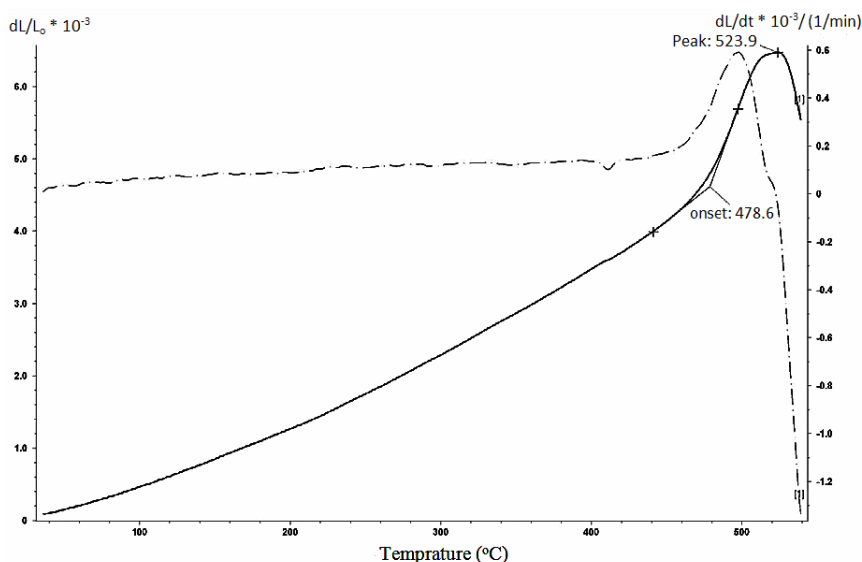


شکل ۱- شمای سیستم اندازه‌گیری تغییرات هدایت الکتریکی بر حسب دمای مینای آزمایشی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویسکوزیته (گرانروی)

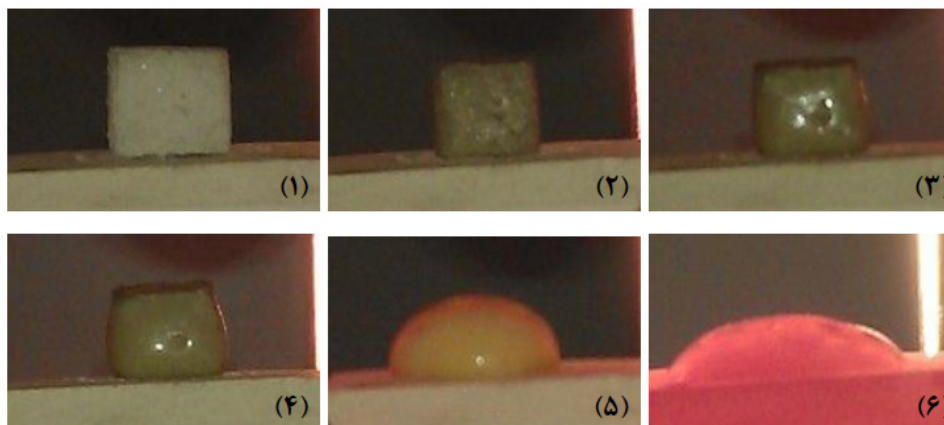
دو دمای T_g (۴۷۸/۶ °C) و T_s (۵۲۳/۹ °C) با توجه به نمودار دیلاتومتر که در شکل ۲ آمده است، تعیین گردیدند.



شکل ۲- نمودار دیلاتومتری مینای آزمایشی

دمای $T_{1/2}$ به کمک میکروسکوپ حرارتی تعیین گردید. در شکل ۳ مراحل مختلف پخت مینا از دمای محیط تا دمای ذوب کامل نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود از دمای ۶۹۰ درجه سانتیگراد، تغییراتی در ابعاد نمونه بوجود می‌آید و نمونه

شروع به انقباض می کند که این نشان دهنده شروع اتصال ذرات به یکدیگر و آغاز زینتر شدن نمونه می باشد. زمانی که سطح نمونه براق می شود و گوشه ها شروع به پخ شدن می کنند، ذوب مینا آغاز می گردد، سپس با افزایش دما حالت نیم کره ای شدن ظاهر می شود، تا جایی که ارتفاع این نیم کره نصف حالت اولیه می گردد و زاویه تماس با سطح تقریباً ۹۰ درجه می شود که این دما همان دمای $T_{1/2}$ ($^{\circ}\text{C}$) می باشد. در نهایت نیم کره پهن شده و ذوب شدن مینا در دمایی معادل ۸۵۰ درجه سانتیگراد صورت می گیرد.



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپ حرارتی مینای آزمایشی در دماهای: (۱) محیط، (۲) شروع زینتر $^{\circ}\text{C}$ ۶۹۰، (۳) پایان زینتر $^{\circ}\text{C}$ ۷۰۵، (۴) شروع ذوب $^{\circ}\text{C}$ ۷۱۰، (۵) نیم کره شدن $^{\circ}\text{C}$ ۸۰۰ ($T_{1/2}$) و (۶) ذوب $^{\circ}\text{C}$ ۸۵۰

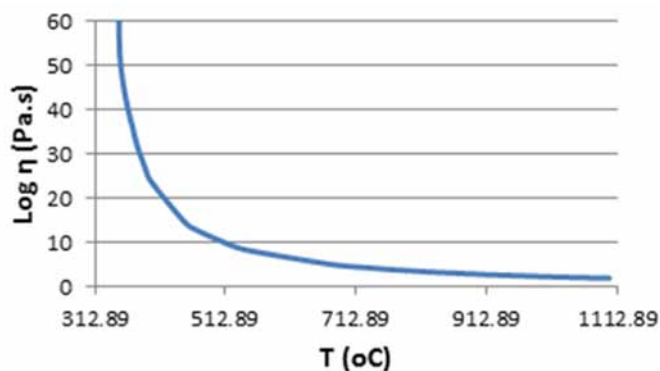
حال با مشخص شدن سه دما برای ویسکوزیته های معین محاسبه ثوابت معادله VFT صورت می گیرد. نتیجه در جدول ۳ و سپس پس از جایگزینی در رابطه ۶ مشاهده می شود:

جدول ۳- ثوابت محاسبه شده معادله VFT

A	B	T_0
-۰/۸۰۵	۲۱۲۱/۴۶	۳۱۲/۸۹

$$\log \eta = -0.805 + 2121.46/(T-312.89) \quad (6)$$

با استفاده از رابطه ۶ نمودار ویسکوزیته بر حسب دما برای این مینا در شکل ۴ رسم شده است.



شکل ۴- منحنی وابستگی ویسکوزیته از دما مینا

با توجه به شکل ۴ در دمای پخت ۸۵۰ درجه سانتیگراد، گرانیروی برابر $10^{۳/۵۵}$ Pa.s بدست می‌آید. که در بازه‌ی ایده‌آل گرانیروی پخت قرار می‌گیرد. درکل بر اساس منحنی گرانیروی اطلاعاتی به صورت جدول ۴ بدست می‌آید.

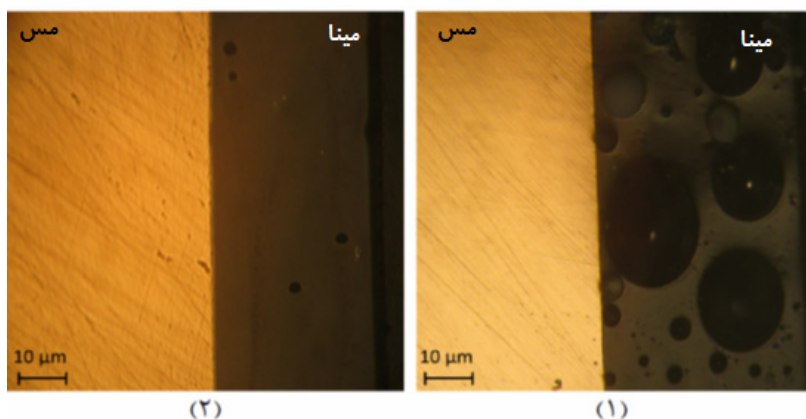
جدول ۴- اطلاعات استخراج شده از منحنی ویسکوزیته بر حسب دما

نقاط مشخصه	گرانیروی (Pa.s)	دما (°C)
نقطه کارپذیری	$10^۳$	۸۷۰
نقطه نرم‌شوندگی	$10^{۶/۶۵}$	۵۹۷/۵
نقطه آنیل	$10^{۱۲}$	۴۷۸/۶
نقطه کرنش	$10^{۱۳/۵}$	۴۶۱/۲

نقطه کارپذیری دمایی است که توده شیشه‌ای برای شکل دادن بهترین شرایط را دارد. نقطه نرم‌شوندگی حداقل گرانیروی که باید شیشه داشته باشد، پیش از آن که تحت تاثیر وزن خود تغییر شکل دهد. از نقطه کارپذیری تا نقطه نرم‌شوندگی را محدوده‌ی کارپذیری می‌گویند. نقطه آنیل و کرنش به ترتیب قسمت میانی و انتهایی محدوده‌ی انتقال به شیشه را مشخص می‌سازند که در عمل برای تنش‌زدایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۷].

۳-۲- ریز ساختاری

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری از مقطع عرضی نمونه‌ی میناکاری شده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود نمونه‌ی ۱ دارای حباب زیادی در بافت مینا است، در حالی که نمونه‌ی ۲ حباب خیلی کمتری نسبت به آن دارد. این دو نمونه با شرایط یکسان دمایی پخت شده‌اند ولی زمان پخت آن‌ها متفاوت است. نمونه‌ی ۱ در ۱۰ دقیقه پخت شده است و نمونه‌ی ۲ در ۲۰ دقیقه پخت شده است. زمان بیشتر باعث خروج بهتر حباب از مینا می‌گردد، به صورتی که اجازه می‌دهد حباب‌های کوچکتر به همدیگر بپیوندند (به دلیل گرانیروی مناسب و زمان بیشتر برای حرکت حباب‌های ریز) و در نهایت از سطح مینا خارج گردند. بنابراین شرایط بهینه پخت از لحاظ زمانی به این صورت انتخاب می‌شود.



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ نوری از مقطع عرضی نمونه‌های میناکاری شده،

(۱) زمان پخت ۱۰ دقیقه، (۲) زمان پخت ۲۰ دقیقه

۳-۳- هدایت الکتریکی

در جدول ۵ ابعاد نمونه آزمایشی و مشخصات ولت‌متر (Gen-Tech) و مقاومت مشاهده می‌شود.

جدول ۵- مشخصات مینا و مقاومت‌های ولت‌متر و مصرف کننده

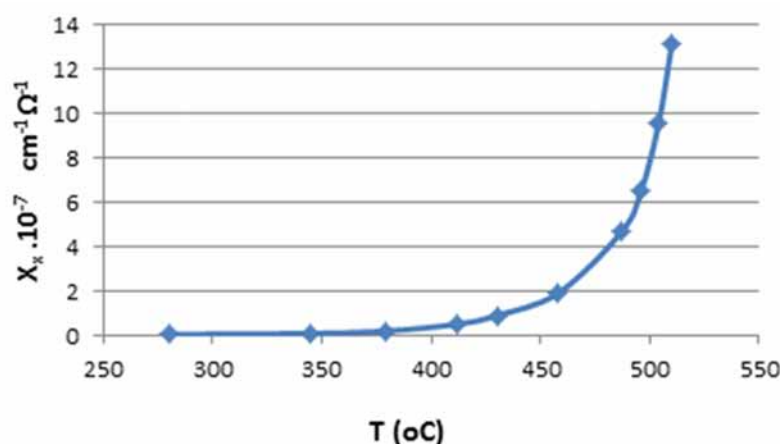
A (cm ²)	L (cm)	U (v)	Rp (Ω)	مقاومت داخلی ولت‌متر (Ω)	توان مقاومت (Ω)
۱/۲۵	۰/۶	۷۰	۱۰ ^۷ / ۱۱	۱۰ ^۶	۱۰ ^۷

به کمک رابطه ۶ و با استفاده از داده‌ها در جدول ۵ امکان محاسبه تغییرات ولتاژ بر حسب دما فراهم است (جدول ۶).

جدول ۶- تغییرات هدایت الکتریکی مینای آزمایشی بر حسب دما

T (°C)	۲۸۰	۳۴۵	۳۷۹	۴۱۲	۴۳۰	۴۵۸	۴۸۷	۴۹۶	۵۰۴	۵۱۰
Up (v)	۰/۶	۱/۲	۲/۴۱	۵/۹۲	۹/۵	۱۶/۹۴	۳۰/۶	۳۶/۷	۴۳/۱	۴۷/۵
$X_x \Omega (\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^{-1})$	۰/۰۴۷	۰/۰۹۶	۰/۱۹۹	۰/۵۱۴	۰/۹۰۳	۱/۹۰۵	۴/۶۷۲	۶/۵۳۵	۹/۵۷۷	۱۳/۱۸۰

شکل ۶ منحنی تغییرات هدایت الکتریکی مینا را نسبت به دما نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما، هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. افزایش هدایت الکتریکی در دمای تقریبی ۴۹۰ درجه سانتیگراد خیلی شدیدتر است که دلیلش می‌تواند رسیدن به دمای $T_g (478/6^\circ \text{C})$ باشد. در جدول ۷ پارامترهای تاثیرگذار بر ثابت‌های A' و B' در رابطه ۷ آمده است.



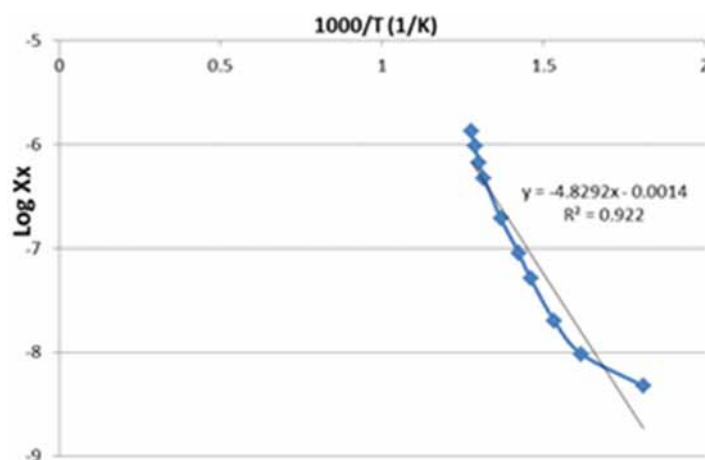
شکل ۶- منحنی تغییرات هدایت الکتریکی مینا نسبت به دما

جدول ۷- هدایت الکتریکی در دماهای مختلف مینای آزمایشی

T (K)	۵۵۳	۶۱۸	۶۵۲	۶۸۵	۷۰۳	۷۳۱	۷۶۰	۷۶۹	۷۷۷	۷۸۳
1000/T (K ⁻¹)	۱/۸۰۸	۱/۶۱۸	۱/۵۳۴	۱/۴۶۰	۱/۴۲۲	۱/۳۶۸	۱/۳۱۶	۱/۳۰۰	۱/۲۸۷	۱/۲۷۷
logX _x	-۸/۳۲۴	-۸/۰۱۸	-۷/۷۰۱	-۷/۲۸۹	-۷/۰۴۴	-۶/۷۲۰	-۶/۳۳۰	-۶/۱۸۵	-۶/۰۱۹	-۵/۸۸۰

شکل ۷ منحنی تغییرات لگاریتمی هدایت الکتریکی مینا نسبت به عکس دما را نشان می‌دهد. دلیل انحراف منحنی از حالت

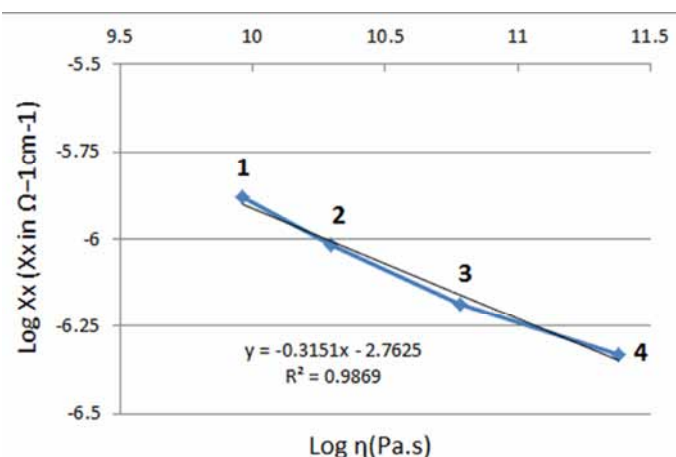
خطی بیشتر به دستگاه مورد استفاده ارتباط دارد. در اندازه گیری های دقیق الکترودهای متصل به آزمون از فلز پلاتین که در برابر اکسیداسیون مقاوم است، انتخاب می شود ولی در این تست الکترودهای مسی عامل انتقال جریان الکتریکی بودند.



شکل ۷- منحنی تغییرات لگاریتمی هدایت الکتریکی مینا نسبت به دما

این انتخاب می تواند منشاء بروز خطا در اندازه گیری به ویژه غیر خطی شدن نمودار باشد. هدایت الکتریکی مینای آزمایشی در دمای ۳۳۵ درجه سانتیگراد برابر $10^{-8} \cdot \text{cm}^{-1} \Omega$ شد. بر اساس طبقه بندی مواد از این نظر، مینای مورد استفاده کاملاً در محدوده ی عایق الکتریکی قرار می گیرد [۱۰].

جایگزینی اکسیدهای قلیایی توسط اکسید سیلیسیم در شیشه های بوروسیلیکاتی باعث افزایش ضریب مقاومت الکتریکی آن ها در دمای محیط شده و در نتیجه کاهش هدایت الکتریکی آن ها را به همراه دارد. وجود تعداد اکسیدهای بیشتر باعث کاهش تحرک یون ها در مینای آزمایشی شده در نتیجه هدایت الکتریکی را کاهش می دهد. بخش دگرگون ساز اکسید PbO با هر دو واحدهای بوراتی و سیلیکاتی ارتباط دارد. یون های Pb^{2+} زمانی که نقش دگرگون ساز داشته باشند یکی از عوامل انتقال جریان خواهند بود، به عبارتی باعث افزایش هدایت الکتریکی خواهند شد. البته تا ۲۵٪ وزنی از PbO هدایت الکتریکی کاهش پیدا می دهد و بیشتر از این درصد هدایت الکتریکی را افزایش خواهد داد [۱۸-۱۹].



شکل ۸- مقاومت الکتریکی و گرانروی مینای آزمایشی در دماهای ۱. (۴۸۷°C)، ۲. (۴۹۶°C)، ۳. (۵۰۴°C)، ۴. (۵۱۰°C)

شکل ۸ رابطه بین گرانروی و مقاومت الکتریکی بعد از دمای T_g را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ارتباط گرانروی (لگاریتم گرانروی) و مقاومت الکتریکی (لگاریتم مقاومت الکتریکی) با تقریب زیادی خطی است.

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به منحنی تغییرات گرانروی در دمای پخت بهینه (۸۵۰ درجه سانتیگراد) ویسکوزیته مینا در این دما $10^{-3/145}$ بدست آمد. بررسی گرانروی مینا نشان داد که گرانروی آن در محدوده‌ی گرانروی ایده‌آل (10^{-4} – 10^{-3} Pa.s) مذاب‌ها در پیک دمایی پخت می‌باشد.

بررسی تغییرات هدایت الکتریکی مینا با دما نشان داد که هدایت الکتریکی مینا در دمای ۳۳۵ سانتیگراد برابر 10^{-8-1} cm $^{-1}$ Ω است. از این رو نتیجه می‌توان گرفت مینای آزمایش شده عایق است. همچنین مشخص شد که ارتباط لگاریتمی گرانروی نسبت به مقاومت الکتریکی با تقریب بالایی خطی است.

مراجع

- [۱] ر. اپلر، د. اپلر، لعاب‌ها و پوشش‌های شیشه‌ای، ترجمه ع. میرحبیبی، س. باغشاهی، م. قهاری، ر آقابازاده، جهاد دانشگاهی امیرکبیر، چاپ اول، ۱۳۸۲.
- [2] M. Ahmed, and D. A. Earl, "Characterizing glaze-melting behavior via HSM". American Ceramic Society Bulletin, Vol 81, 2002, pp. 47-51.
- [3] B. Burzacchini, "Use of the hot stage microscope to evaluate the characteristics and behaviour of frits and glazes at different heating rates".in Qualicer 96. IV World Congress on Ceramic Tile Quality, General Conferences and Communications. Pt. 2, Castellon, 1996.
- [4] S. Link, and M. Engels, "Glaze characterisation using the hot stage microscope: A practical approach". Interceram, Vol 55, 2006, p. 334.
- [5] C. Baldwin, and S. Feldman. "Surface Tension and Fusion Properties of Porcelain Enamels". in Proceedings of the Porcelain Enamel Institute Technical Forum. Vol 69, 2007, pp. 1-10.
- [6] M. W. Barsoum, Fundamentals of ceramics, CRC Press, 2002, pp.190-209.
- [7] A. Fluegel, D. A. Earl, and A. K. Varshneya, "Electrical Resistivity of Silicate Glass Melts Calculation Based on the SciGlass Database". New York State College of Ceramics; Alfred University; Alfred NY 14802; USA, 2007, pp. 1-36.
- [8] E. Rasch, and F. Willy Hinrichsen, "Über eine Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur". Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, vol 14,

- 1908, pp. 41-46.
- [9] D. Ehrt, and R. Keding, "Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts". Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B, Vol 50, 2009, pp. 165-171.
- [10] R. H. Doremus, Glass science, Wiley, 1973, pp. 260-273.
- [11] G. El-Damrawi, and E. Mansour, "Electrical properties of lead borosilicate glasses". Physica B: Condensed Matter, Vol 364, 2005, pp. 190-198.
- [12] R. M. Klein, and D. A. Ploof, "Technique to measure ionic conductivity of glass". American Ceramic Society Bulletin, Vol 57, 1978, pp. 582-586.
- [13] J. Forrest, "The Electrical Properties of Semi-Conducting Ceramic Glazes". Journal of Scientific Instruments, Vol 24, 1947, pp. 211-217.
- [14] E. Yatsenko, A. Zubekhin, and A. Nepomnyashchev, "Protection of copper against high-temperature corrosion". Glass and Ceramics, Vol 56, 1999, pp. 295-297.
- [15] E. A. Yatsenko, A. A. Nepomnyashchev, and A. P. Zubekhin, "New Glass-Enamel Lead-Free Coating for Copper, Modified with Fe_3O_4 , MnO_2 , and Co_2O_3 ", Russian Journal of Applied Chemistry, 73(3), July 1999, pp. 468-470.
- [16] E. Rasch, F. W. Hinrichsen, "Über eine Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur", Z. Elektrochem, 14, 1908, pp. 41-46.
- [۱۷] و. مارقوسیان، شیشه، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ۱۳۸۱.
- [18] H. Bach, Baucke, K. G. Friedrich, D. Krause, Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, Including Glass Electrodes, Schott glas hattenbergstr.10, 2001, pp. 269-283.
- [19] H. Scholze, Glas Natur Struktur und Eigenschaften, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg NewYork, 1977, pp. 238-250.

بررسی تطبیقی وریستور نسل جدید بر پایه اکسید قلع با وریستور بر پایه اکسید روی در کاربرد ولتاژ پایین

محمد علی بهره‌ور^۱، محمد مالکی شهرکی^۱، سید محمد صادق میرغفوریان^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۲ شرکت تجهیزات برق پارس

mabahrevar@gmail.com

چکیده: در این تحقیق برای اولین بار، افزودن اکسید مس به سیستم وریستور اکسید قلع دوپ شده با کبالت، کروم و نئوبیم برای کاربرد ولتاژ پایین بررسی و با وریستور تجاری بر پایه اکسید روی مقایسه شد. الگوی پراش اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی در وریستور اکسید قلع نشان داد که وریستور اکسید قلع تک‌فاز است و اندازه دانه متوسط در آن ۱۰ میکرومتر است در حالیکه وریستور اکسید روی چند فاز بوده و شامل اکسید روی، تیتانات روی و فاز غنی از بیسموت است و اندازه دانه متوسط آن ۱۴ میکرومتر است. ولتاژ شکست، ضریب غیرخطی و جریان نشتی وریستور اکسید قلع به ترتیب برابر با ۰/۹ کیلو ولت بر سانتی متر، ۳۵ و ۷ میکرو آمپر است که نسبت به ضریب غیرخطی ۲۴ و جریان نشتی ۳۰ میکرو آمپر در وریستور اکسید روی برای کاربرد ولتاژ پایین برتر است. مطالعه تطبیقی پدیده تباهی در این دو وریستور بیانگر عدم تباهی در وریستور اکسید قلع می‌باشد.

کلید واژه: وریستور، اکسید قلع، اکسید روی، ولتاژ شکست پایین، ضریب غیرخطی، تباهی.

۱- مقدمه

وریستورها یا مواد غیراھمی بعنوان محافظ در کنترل جریان ناگهانی در ولتاژهای پایین در مدارات الکترونیک و در ولتاژهای بالا در مدارات توزیع و پست انتقال قدرت استفاده می‌شوند [۱،۲]. فیزیک رفتار وریستور ناشی از تشکیل سدهای شاتکی دوگانه در مرزدانه است. با توجه به خاصیت وابسته به مرزدانه در وریستورها، تعداد مرزدانه فعال را در کاربردهای ولتاژ بالا، افزایش می‌دهند در حالی که در وریستورهای برای کاربرد با ولتاژ پایین، تعداد مرزدانه فعال را کاهش می‌دهند [۳]. در وریستورهای با ولتاژ شکست بالای اکسید روی، حضور اکسید بیسموت نقش تعیین کننده‌ای در خواص غیرخطی دارد و از سایر اکسیدها به منظور بهبود ریزساختار و خواص الکتریکی استفاده می‌شود. از اکسید تیتانیوم برای تسریع رشد دانه در وریستور اکسید روی به منظور کاربرد در ولتاژ پایین استفاده می‌کنند [۴]. وریستورهای اکسید روی در هر دو کاربرد ولتاژ بالا و پایین به صورت تجاری در آمده‌اند و هم اکنون نیز تحقیقات بر روی بهبود خواص آنها ادامه دارد. یکی از بزرگترین مشکلات وریستورهای اکسید روی در کاربرد ولتاژ پایین، مقاومت پایین آنها به تباهی الکتریکی^۱ یا همان اضمحلال خواص الکتریکی در برابر شرایط کاری و محیطی با گذشت زمان است [۵].

¹ Degradation

اخیراً وریستورهای بر پایه اکسید قلع علی‌رغم دمای زینترینگ بالاتر و ضریب غیرخطی پایین‌تر بدلیل ریزساختار ساده، هدایت حرارتی بالاتر، ولتاژ شکست بالاتر و مقاوم بودن به تباهی خواص الکتریکی در کاربردهای ولتاژ بالا مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶]. سیستم دوپ شده با اکسید کبالت، اکسید نئوبیوم و اکسید کروم معروف‌ترین وریستور بر پایه اکسید قلع است که پس از پخت در دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد دارای ضریب غیرخطی در حدود ۴۰ و ولتاژ شکست $3/8 \text{ kV/cm}$ است [۷-۸]. تحقیقات به منظور بهبود خواص الکتریکی و خواص صنعتی در وریستور اکسید قلع در کاربردهای ولتاژ بالا ادامه دارد [۹].

با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد وریستور اکسید قلع به نظر می‌رسد که مشابه وریستور اکسید روی از روش‌های افزایش دمای زینترینگ، دانه‌گذاری^۱ و استفاده از دوپانت‌های که رشد دانه را افزایش می‌دهند می‌توان برای کاهش ولتاژ شکست وریستور اکسید قلع به منظور کاربرد در ولتاژ پایین استفاده کرد [۳]. گزارش شده است افزایش دمای زینترینگ در وریستورهای اکسید قلع عموماً همراه با کاهش ضریب غیرخطی بوده است در عین حال روش دانه‌گذاری تاثیر چندانی بر ولتاژ شکست نداشته است هر چند که ولتاژ شکست پایین در حدود $0/5 \text{ kV/cm}$ گزارش شده است [۱۰]. افزودن دوپانت‌ها عموماً سبب افزایش ولتاژ شکست در وریستور اکسید قلع می‌شود [۱۱]. در میان دوپانت‌ها، افزودن اکسید مس بجای اکسید کبالت می‌تواند سبب افزایش دانسیته و خواص غیرخطی شود [۱۲]. افزودن اکسید مس به سیستم وریستور اکسید قلع دوپ شده با اکسید کبالت و نئوبیوم و سینترینگ در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتی‌گراد سبب کاهش ولتاژ شکست تا $2/6 \text{ kV/cm}$ می‌شود اما ضریب غیرخطی تغییر چندانی ندارد و در حدود ۱۲ می‌باشد که ضریب غیرخطی مقدار پایینی است [۱۳]. با توجه به تاثیر مطلوب اکسید مس در سیستم وریستور اکسید قلع دوپ شده با کبالت و نئوبیوم که سبب کاهش ولتاژ شکست شده است و تاثیر چندانی بر ضریب غیرخطی نداشته است، اکسید مس می‌تواند کاندیدای مناسبی برای کاهش ولتاژ شکست سیستم معروف اکسید قلع دوپ شده با اکسیدهای کبالت، کروم و نئوبیوم و در عین حال داشتن ضریب غیرخطی مناسب باشد.

هدف از این تحقیق، افزودن اکسید مس به سیستم معروف اکسید قلع دوپ شده با اکسیدهای کبالت، کروم و نئوبیوم بمنظور ساخت وریستور با ولتاژ شکست پایین و در عین حال ضریب غیرخطی مناسب است. همچنین برای اولین بار، پدیده تباهی در وریستور اکسید قلع با وریستور اکسید روی در کاربرد ولتاژ شکست پایین مقایسه شد.

۲- فعالیت تجربی

ترکیب اولیه وریستور اکسید قلع به صورت درصد مولی شامل ۹۹/۰۷٪ اکسید قلع (SnO_2)، ۰/۳۳٪ اکسید کبالت (Co_3O_4)، ۰/۵٪ اکسید مس (CuO)، ۰/۰۵٪ اکسید نئوبیوم (Nb_2O_5) و ۰/۰۵٪ اکسید کروم (Cr_2O_3) می‌باشد. ترکیب اولیه وریستور اکسید روی حاوی ۹۶/۵٪ اکسید روی (ZnO)، ۱٪ اکسید بیسموت (Bi_2O_3)، ۱٪ اکسید تیتانیوم (TiO_2)، ۰/۵٪ اکسید کبالت (Co_3O_4)، ۰/۵٪ اکسید منگنز (MnO) و ۰/۵٪ اکسید کروم (Cr_2O_3) می‌باشد. مواد اولیه پس از مخلوط شدن، به مدت ۲ ساعت در آسیاب پراورزی (SPEX) در محیط آب آسیاب شدند. دوغاب حاصل پس از خشک شدن و افزودن محلول ۲٪ وزنی محلول پلی وینیل الکل (PVA) از الک با مش ۴۰ عبور داده و گرانوله شد. از فشار پرس ۲۰۰ Mpa برای شکل‌دهی قرص‌های به قطر ۲cm و ضخامت ۱/۵mm استفاده شد.

¹ Addition of Seeds

قرص‌های خام وریستور اکسید قلع به منظور چگالش و ایجاد خواص الکتریکی، در دمای 1350°C به مدت ۵ ساعت حرارت دهی شدند در حالیکه قرص خام وریستور اکسید روی در دمای 1250°C به مدت ۲ ساعت حرارت‌دهی شد. آنالیز فازی اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه (Philips-Pw3710) انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Tescan استفاده شد. الکتروود گذاری با استفاده از خمیر نقره و حرارت‌دهی آن در 600°C انجام شد. پس از آن سیم‌های مسی به الکتروودها لحیم شد. منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی با استفاده از مولتی‌متر Keithley2430 رسم شد. ولتاژ اعمالی در ۱ میلی آمپر به ولتاژ در ۱۰ میلی آمپر طبق رابطه (۱) محاسبه شد.

$$\alpha = \frac{1}{\log \left(\frac{E_{10\text{mA}}}{\text{cm}^2} \right)} \quad (1)$$

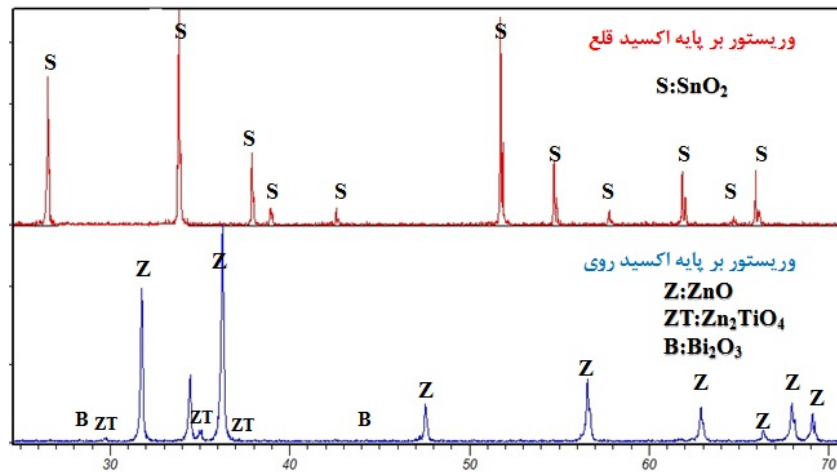
جریان نشتی، معادل جریان عبوری از قرص‌ها در میدان الکتریکی اعمالی $0.8 E_b$ اندازه‌گیری شد. بمنظور بررسی پدیده تباهی الکتریکی در وریستورها، عملیات پیرسازی الکتریکی انجام شد. میدان الکتریکی $0.8 E_b$ به قرص‌ها در دماهای ۷۵، ۱۵۰ و 300°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ ساعت اعمال شد و تغییرات جریان نشتی با زمان ثبت شد و پس از پیرسازی الکتریکی، مجدداً منحنی شدت جریان الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی رسم شد.

۳- نتایج و بحث

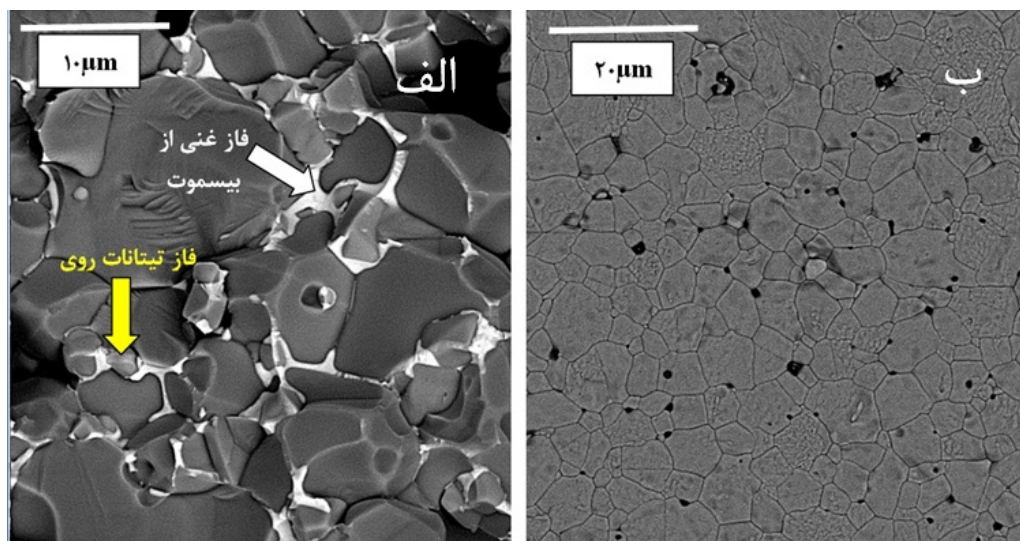
در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از دو قرص وریستور اکسید قلع و اکسید روی ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود در وریستور اکسید قلع فقط فاز اکسید قلع در محدوده دقت XRD قابل شناسایی است. در حالی که در وریستور اکسید روی فازهای اکسید روی، تیتانات روی (Zn_2TiO_4) و مقادیر جزئی فاز مذاب غنی از بیسموت قابل شناسایی است. در شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از دو قرص وریستور اکسید روی و اکسید قلع ارائه شده است. در شکل ۲ الف دیده می‌شود که ریزساختار چند فازی اکسید روی شامل اکسید روی، فاز غنی از بیسموت و تیتانات روی بوده است. متوسط اندازه دانه اکسید روی، 14nm است. شکل ۲ نمایشگر ریزساختار وریستور بر پایه اکسید قلع شامل دانه‌های اکسید قلع با متوسط اندازه دانه 10nm است در حالی گزارش شده برای وریستور بدون اکسید مس در سیستم وریستور اکسید قلع دوپ شده با کبالت، کروم و نئوبوم در حدود ۶ میکرون است [۱۴].

در وریستور اکسید قلع، اکسید کبالت نقش افزایش دهنده چگالی را دارد و قابلیت حل شدن تا ۲ درصد مولی در ریزساختار را دارد. اکسید کروم و نئوبوم نیز بخاطر مقادیر کم استفاده شده آنها در محدوده پایین‌تر از حد حلالیت دارند. گزارش شده است که اکسید مس دو ظرفیتی (CuO)، حلالیتی در اکسید قلع ندارد و در دماهای بالاتر از 1122°C درجه سانتی‌گراد به اکسید مس یک ظرفیتی (Cu_2O) تبدیل شده که نقطه ذوب آن 1236°C درجه سانتی‌گراد است. ایجاد فاز مذاب در دمای سینتر، سبب تسریع رشد

دانه در ورستور اکسید قلع دپ شده با مس می‌شود. حضور فاز مذاب به صورت لایه نانومتری در مرزدانه اکسید قلع در بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مشاهده شده است [۱۵].



شکل ۱- الگوی XRD از قرص ورستور اکسید روی و ورستور اکسید قلع

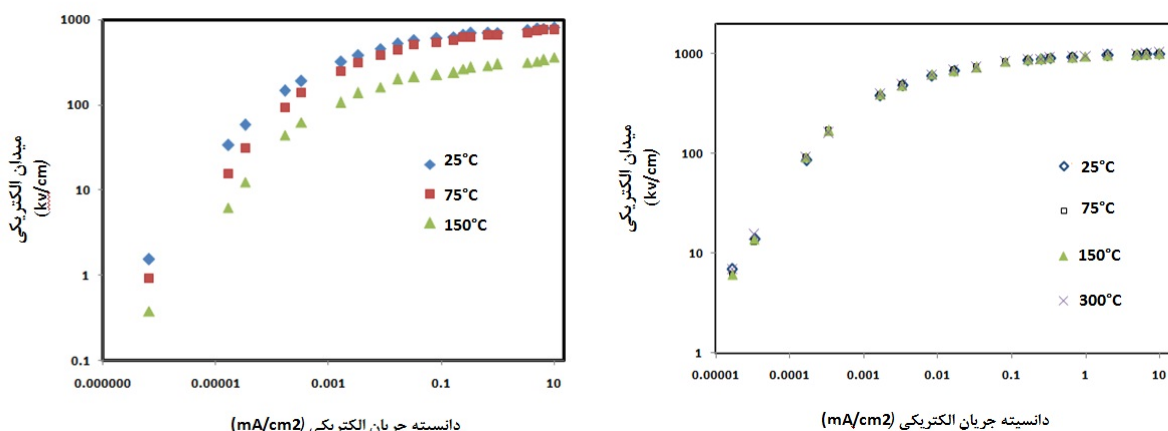


شکل ۲- تصاویر SEM از قرص الف) ورستور اکسید روی ب) ورستور اکسید قلع

در ورستور اکسید روی، فاز تیتانات بیسموت در دماهای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد بدلیل واکنش اکسید تیتانیوم و اکسید بیسموت تشکیل می‌شود و این فاز در دمای ۱۱۵۰ درجه سانتی‌گراد با اکسید روی واکنش داده و تبدیل به فاز تیتانات روی و فاز مذاب غنی از بیسموت می‌شود. فاز غنی از بیسموت شامل یون‌های کروم، کبالت و تیتانیوم است که یون‌های تیتانیوم سبب تسریع در مکانیزم انحلال و رسوب روی در مجاورت فاز مذاب شده و رشد دانه اکسید روی تسریع می‌شود. ذرات فاز ثانویه تیتانات روی مانع از رشد دانه افراطی اکسید روی می‌باشد [۱۶].

در شکل ۳، منحنی شدت جریان الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی در دمای محیط بدون عملیات پیرسازی و پس از عملیات پیرسازی در دماهای ۷۵، ۱۵۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای ورستور اکسید قلع و اکسید روی ارائه شده است. پارامترهای

خواص الکتریکی مشتق شده از این منحنی‌ها در جدول ۱ برای وریستور بدون عملیات پیرسازی و عملیات پیرسازی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد ارائه شده است.



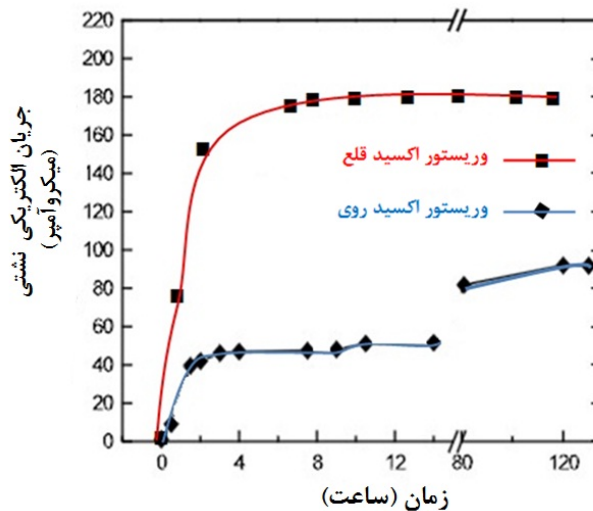
شکل ۳- منحنی شدت جریان الکتریکی بر حسب میدان الکتریکی در قرص بدون عملیات پیرسازی شده و عملیات پیرسازی شده در دماهای مختلف (الف) وریستور اکسید روی (ب) وریستور اکسید قلع

جدول ۱- پارامترهای خواص الکتریکی قبل و بعد از عملیات پیرسازی الکتریکی در وریستور اکسید روی و وریستور اکسید قلع

نمونه	پیرسازی الکتریکی در دمای ۱۷۵°C			بدون پیرسازی الکتریکی در دمای ۲۵°C		
	جریان نشتی (μ A)	ضرب غیرخطی	ولتاژ شکست (kV/cm)	جریان نشتی (μ A)	ضرب غیرخطی	ولتاژ شکست (kV/cm)
وریستور بر پایه اکسید روی	۱۵۰	۱۲	۰/۳	۳۰	۲۰	۰/۷
وریستور بر پایه اکسید قلع	۸	۳۳	۰/۹	۷	۳۵	۰/۹

همانطور که دیده می‌شود در حالت بدون عملیات پیرسازی، ولتاژ شکست در نمونه وریستور اکسید قلع در حدود ۰/۹ kV/cm است که با مقدار ولتاژ شکست وریستور اکسید روی که در حدود ۰/۷ kV/cm است کاملاً قابل رقابت است. جالب اینجاست که ضریب غیرخطی وریستور بر پایه اکسید قلع در حدود ۳۵ است که برتری قابل ملاحظه‌ای به ضریب غیرخطی وریستور اکسید روی دارد در عین حال جریان نشتی وریستور اکسید قلع به مراتب پایین‌تر از وریستور اکسید روی است. بنابراین برای اولین بار، وریستور اکسید قلع با کاربرد ولتاژ شکست پایین ساخته شده است که قابل رقابت با وریستور اکسید روی است. رشد دانه ناشی از افزودن اکسید مس سبب شده است که وریستور بر پایه اکسید قلع دارای کاربرد در ولتاژ پایین شود. ضریب غیرخطی بالاتر و جریان نشتی پایین‌تر وریستور اکسید قلع نسبت به وریستور اکسید روی را می‌توان ناشی از ساختار تک‌فاز، توزیع اندازه دانه یکنواخت و عدم تبخیر مواد آن دانست. زیرا در وریستور اکسید روی، چند فاز بودن و عدم توزیع یکنواخت و اتلاف فاز غنی از بیسموت سبب می‌شود که تعداد مرزدهانه‌های فعال کاهش یابد و خواص الکتریکی ضعیف‌تری از خود ارائه دهد [۵]. ولتاژ شکست بالاتر وریستور اکسید قلع نسبت به اکسید روی را می‌توان ناشی از اندازه دانه کوچکتر و ولتاژ بر مرزدهانه بیشتر در وریستور اکسید قلع دانست [۶].

در شکل ۴، تغییرات جریان الکتریکی بر حسب زمان در میدان E_b ۰/۸ اعمالی و دمای پیرسازی ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد ارائه شده است. همانطور که دیده می‌شود در ورستور اکسید روی، افزایش جریان الکتریکی در ابتدا شدید و سپس این تغییرات آهسته می‌شود بطوریکه جریان نشتی بتدریج از $40 \mu A$ به $80 \mu A$ افزایش می‌یابد. در ورستور اکسید قلع در ابتدا افزایش شدید در جریان نشتی ایجاد می‌شود بطوریکه تا $150 \mu A$ افزایش می‌یابد و پس از آن تقریباً ثابت می‌ماند و بنظر می‌رسد که در پیرسازی جریان نشتی در ورستور اکسید قلع افزایش شدیدتری داشته است.



شکل ۴- تغییرات جریان الکتریکی نشتی بر حسب زمان در عملیات پیرسازی الکتریکی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای قرص‌های ورستور اکسید روی و ورستور اکسید قلع

از ارزیابی خواص ورستور اکسید قلع پس از عملیات پیرسازی حرارتی در دمای مختلف در شکل ۳ ب دیده می‌شود که منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی در ورستور اکسید قلع علی‌رغم تغییرات شدید جریان نشتی (شکل ۴) در حین عملیات پیرسازی هیچگونه تغییری نداشته است.

منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی ورستور اکسید روی، از طرف دیگر، علی‌رغم تغییرات کمتر جریان نشتی در حین عملیات پیرسازی (شکل ۴)، دچار تغییرات شدیدی شده است. بطوریکه پس از پیرسازی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد (جدول ۱)، ضریب غیرخطی از ۲۰ به ۱۲، ولتاژ شکست نیز از ۰/۷ به ۰/۳ kV/cm و جریان نشتی از ۳۰ به $150 \mu A$ تغییر کرده است. بنابراین می‌توان گفت ورستور اکسید قلع در کاربرد ولتاژ شکست پایین نیز از پایداری خوبی نسبت به تباهی الکتریکی برخوردار است در حالی که ورستور اکسید روی از این ویژگی برخوردار نیست.

دلیل افزایش شدید جریان نشتی در حین پیرسازی در ورستور اکسید قلع نسبت به ورستور اکسید روی را می‌توان به منفی بودن ضریب دمایی مقاومت الکتریکی (NTCR) نسبت داد یعنی با افزایش دما مقاومت کاهش می‌یابد که سبب می‌شود جریان نشتی افزایش یابد [۱۷]. در حالی که در ورستور اکسید روی ضریب دمایی مقاومت الکتریکی، مثبت بوده و افزایش جریان نشتی ناشی از مهاجرت تدریجی یون‌های روی به مرزدانه و کاهش ارتفاع سد شاتکی در آن است. این پدیده برگشت ناپذیر بوده و بنابراین خواص الکتریکی در منحنی شدت جریان بر حسب میدان الکتریکی کاهش یافته است [۱۸].

علت عدم مشاهده تباهی خواص الکتریکی در وریستور اکسید قلع پس از عملیات پیرسازی پایداری ساختار عیوب آن می باشد زیرا در دماهای پیرسازی، هیچ یونی به مرزدانه نفوذ نمی کند که سبب شود ارتفاع سد شاتکی کاهش یابد زیرا گزارش شده است که دماهای نفوذ یون ها در وریستور اکسید قلع بسیار بالاست [۱۸]. بنابراین پس از عملیات پیرسازی و اندازه گیری خواص الکتریکی در دمای محیط، مقاومت وریستور اکسید قلع به حالت اولیه برگشته است در نتیجه خواص الکتریکی بدون تغییر می ماند. پس می توان گفت یکی دیگر از برترهای دیگر وریستور اکسید قلع به اکسید روی در کاربرد ولتاژ پایین، مقاومت به تباهی وریستور اکسید قلع است.

۴- نتیجه گیری

برای اولین بار، وریستور اکسید قلع با ولتاژ شکست پایین 0.9 kV/cm و ضریب غیرخطی ۳۵ با جریان نشتی $7 \mu\text{A}$ با افزودن اکسید مس ساخته شد. در حالی که وریستور اکسید روی دارای ضریب غیرخطی ۲۰ و جریان نشتی $30 \mu\text{A}$ است. خواص الکتریکی بهتر وریستور اکسید قلع ناشی از ریزساختار تکفاز، توزیع اندازه دانه یکنواخت و عدم اتلاف عناصر است. وریستور اکسید قلع حاوی اکسید مس در حین عملیات پیرسازی از خود جریان نشتی بزرگی نشان داد که ناشی از ضریب دمای منفی مقاومت الکتریکی است اما بنظر می رسد خواص الکتریکی پس از عملیات پیرسازی تغییری نمی کند که ناشی از عدم مهاجرت یون ها می باشد. وریستور اکسید روی در حین عملیات پیرسازی از خود جریان نشتی کمتری نشان می دهد اما دیده می شود که پس از عملیات پیرسازی، خواص الکتریکی آن بدلیل مهاجرت یون ها به مرزدانه دچار تباهی شده است.

مراجع

- [1] T. K. Gupta, "Application of Zinc Oxide Varistors" J. Am. Ceram. Soc, 73: 1817-1840 (1990).
- [2] Leslie J. Bowen and Frank J. Avella, "Microstructure, electrical properties, and failure prediction in low clamping voltage zinc oxide varistors", J. Appl. Phys. 54: 2764-2771 (1983).
- [3] D.R. Clarke, "Varistor Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 82: 485-502 (1999).
- [4] Slavko Bernik, Petra Zupancĭ and Drago Kolar, "Influence of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Sb_2O_3 and Cr_2O_3 Doping on Low-voltage Varistor Ceramics", J. Euro. Ceram. Soc. 19: 709-713 (1999).
- [5] Nina Daneu, Nives Novak Gramca, Aleksander Reĉnik, "Shock-sintering of low-voltage ZnO-based varistor ceramics with $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ additions", J. Euro. Ceram. Soc. 33: 335-343 (2013).
- [6] Paulo R. Bueno, "SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance(non-ohmic) feature", J.Euro. Ceram. Soc. 28: 505-529 (2008).
- [7] S. A. Pianaro, P. R. Buenob, E. Longob, J. A. Varela, "Microstructure and electric properties of a SnO₂ based varistor", Ceramics International 25: 1-6(1999) 25: 1-6 (1999).

- [8] Xin Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, "*Effects of Cr_2O_3 on the properties of (Co, Nb)-doped SnO_2 varistors*", Materials Science and Engineering B, 99: 470-474 (2003).
- [9] M. A. Ramírez, W. Bassi, R. Parra, P. R. Bueno, E. Longo, "*Comparative Electrical Behavior at Low and High Current of SnO_2 - and ZnO -Based Varistors*", J. Am. Ceram. Soc., 91 : 2402–2404 (2008) 91: 2402-2204 (2008).
- [10] M Mario Cilense, Miguel Angel Ramirez, Cesar Renato Foschini, "*Effect of Seed Addition on SnO_2 -Based Varistors for Low Voltage Applications*", J. Am. Ceram. Soc, 96: 524-530 (2013).
- [11] M. R. Cássia-Santos ,V. C. Sousa, M. M. Oliveira, F. R. Sensato, W. K. Bacelar, "*Recent research developments in SnO_2 -based varistors*", Materials Chemistry and Physics., 90: 1-9 (2005).
- [12] Chun-MingWang, Jin-FengWang, Ying Zhao, "*Effects of copper oxide on the microstructural morphology and electrical properties of tin oxide-based varistor ceramics*", Journal of-Physics D: Applied Physics., 39: 1684-1689 (2006).
- [13] Chun-Ming Wang, Jin-Feng Wang, Hong-Cun Chen, Wen-Bin Su, "*Effects of CuO on the grain size and electrical propertiesof SnO_2 -based varistors*", Materials Science and Engineering B., 11: 645-658 (2005).
- [14] P. A. Santos, S. Maruchin, G. F. Menegoto, A. J. Zara, S. A. Pianaro, "*The sintering time influence on the electrical and microstructural characteristics of SnO_2 varistor*", Materials Letters., 60: 1554-1557 (2006).
- [15] Chun-MingWang, Jin-FengWang1, Ying Zhao, "*Effects of copper oxide on themicrostructural morphology and electrical properties of tin oxide-basedvaristor ceramics*", J. Phys. D: Appl. Phys. 39: 1684-1689 (2006).
- [16] Hioniori Suzuki, "*Grain Growth ZnO in $ZnO-Bi_2O_3$ Ceramics With TiO_2 addition*", j.Am.Ceram.Soc, 78: 1345-1360 (1995).
- [17] Miguel Angel Ramírez, Fernando Rubio-Marcos, Jose´ Francisco FernándeZ, "*Mechanical Properties and Dimensional Effects of ZnO - and SnO_2 -Based Varistors*", J. Am. Ceram. Soc., 91: 3105-3108 (2008).
- [18] M A Ramirez, M Cilense, P R Bueno, E Longo and J A Varela, "*Comparison of non-Ohmic accelerated ageing of the ZnO - and SnO_2 -basedvoltage dependent resistors*", J. Phys. D: Appl. Phys., 42: 015503 (2009).

بررسی عوامل موثر بر ریز ساختار و خواص کامپوزیت NiO-SDC ریخته‌گری ژلی شده جهت کاربرد در آند پیل سوختی اکسید جامد

شهرزاد اویسی^۱، زهرا خاکپور^۲، محمد علی فقیهی ثانی^۳، محمود کاظم زادآسیابی^۲

^۱ دانشگاه علوم تحقیقات، ^۲ پژوهشگاه مواد و انرژی، ^۳ دانشگاه شریف

sh.oveisi@yahoo.com

چکیده: کامپوزیت اکسید نیکل-ساماریوم دوپ شده در سریا (NiO-SDC) یک ترکیب مناسب در آند پیل سوختی اکسید جامد است. در این پژوهش، ابتدا نانو پودر NiO-SDC از روش سل-ژل احتراقی و با استفاده از عامل ژل ساز اسید سیتریک بعنوان احیا کننده (سوخت) با ترکیب فازی کامپوزیت $50\% \text{NiO} - 50\% \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ سنتز شد. اندازه‌گیری بلورک پودر سنتز شده بعد از کلسینه شدن در دمای 700°C برابر 11 nm و سطح ویژه $30/4 \text{ m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شد. ویژگی‌های پودر سنتز شده توسط آزمایش‌های SEM, BET, XRD, DTA/TG مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه با استفاده از روش ریخته‌گری ژلی قطعات متخلخل استوانه‌ای شکل از پودر نانو کامپوزیت NiO-SDC حاصل شد. برای این منظور ابتدا دوغاب پایداری در محیط آبی و با استفاده از دیسپرزنت و آگار (عامل ژل ساز) تهیه شد. در این مرحله پایداری دوغاب‌ها با درصد جامد مناسب برای رسیدن به قطعات سالم ریخته‌گری شده با کمک آزمون زتا پتانسیل و رئومتری مورد بررسی قرار گرفتند. قطعات ریخته‌گری شده پس از خشک شدن در دمای 1250°C به مدت ۲ ساعت سینتر شدند. ترکیب فازها و ریز ساختار نمونه‌های سینتر شده توسط پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی گردید. همچنین برای تعیین توزیع و میزان تخلخل‌های قطعه از تخلخل سنجی جیوه‌ای استفاده شد. در نهایت نمونه‌های ریخته‌گری ژلی شده فاقد عیب از دوغاب حاوی ۶۰ درصد وزنی جامد NiO-SDC با چگالی بالک $2/26 \text{ gr/cm}^3$ و میانگین اندازه تخلخل $3/4 \mu\text{m}$ ساخته شد.

کلید واژه: سل-ژل احتراقی، نانو کامپوزیت NiO-SDC، پیل سوختی اکسید جامد، ریخته‌گری ژلی، ریز ساختار.

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی اکسید جامد یک ابزار الکتروشیمیایی هستند که در تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی به کار می‌روند. پیل سوختی اکسید جامد از سه قسمت اصلی آند، الکترولیت، کاتد تشکیل می‌شود. انتخاب مواد مناسب برای ایفای وظایف در پیل سوختی، یکی از چالش‌های مهم در پیشبرد این فن‌آوری است. معمول‌ترین ماده جهت آند سرمت متخلخل Ni-YSZ است [۱]. فاز YSZ دارای هدایت یونی کم در دمای پایین و دماهای بالا معمولاً منجر به مشکلات جدی از قبیل انجام واکنش‌های شیمیایی و عدم تطابق انبساط حرارتی بین اجزای SOFC می‌شود [۲]. تحقیقات اخیر، با هدف کاهش دمای کارکرد پیل به $600-800^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد یا کمتر صورت گرفته است. Sm^{3+} پایدار شده با $\text{CeO}_2(\text{SDC})$ به عنوان یک آند مناسب برای سلول سوختی اکسید جامد در درجه حرارت‌های متوسط (600 تا 800°C درجه سانتی‌گراد) شناخته شده است. به منظور دستیابی به پودر یکنواخت و نانو اندازه NiO-SDC روش‌های سنتز مختلفی پیشنهاد شده است [۳]. احتراق سل-ژل، که

ترکیبی از فرآیند سل-ژل و احتراق است، در مقایسه با دیگر روش‌های سنتز احتراقی، به جهت امکان سنتز محصولی با یکنواختی بیشتر، خلوص بالاتر و با دمای احتراق پایین‌تر در سال‌های اخیر توسعه یافته است [۴]. یکی از روش‌های ساخت قطعات نانو کامپوزیتی که بر پایه‌ی سیستم کلونیدی بنا شده، روش ریخته‌گری ژلی است [۵]. از مزایای این روش نسبت به روش‌های سنتی می‌توان به تشکیل دوغابی با درصد جامد بالاتر، استفاده از مواد آلی کمتر، استحکام خام بالاتر، مواد قالب ارزان‌تر، در دسترس بودن مواد قالب و امکان ساخت قطعات پیچیده و بزرگ اشاره کرد [۶]. هدف از این پژوهش رسیدن به قطعه متخلخل با توزیع تخلخل مناسب به روش ریخته‌گری ژلی جهت کاربرد در آند پیل سوختی اکسید جامد می‌باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

کامپوزیت NiO-SDC با استفاده از مواد اولیه‌ای که در جدول (۱) به آن اشاره شده، تهیه گردید ابتدا در ظرفی جداگانه نیتрат‌های ساماریوم، نیترات سریم و نیترات نیکل را با آب مقطر به حجم مورد رسانده و خوب همزده می‌شود. با مخلوط کردن محلول‌های اولیه با نسبت‌های حجمی معین و حرارت‌دهی و همزدن یکنواخت، محلول اولیه تهیه می‌گردد. در روش سنتز احتراقی سل-ژل، معادل ۳ برابر مول مجموع کاتیون‌ها از اسید سیتریک استفاده شد.

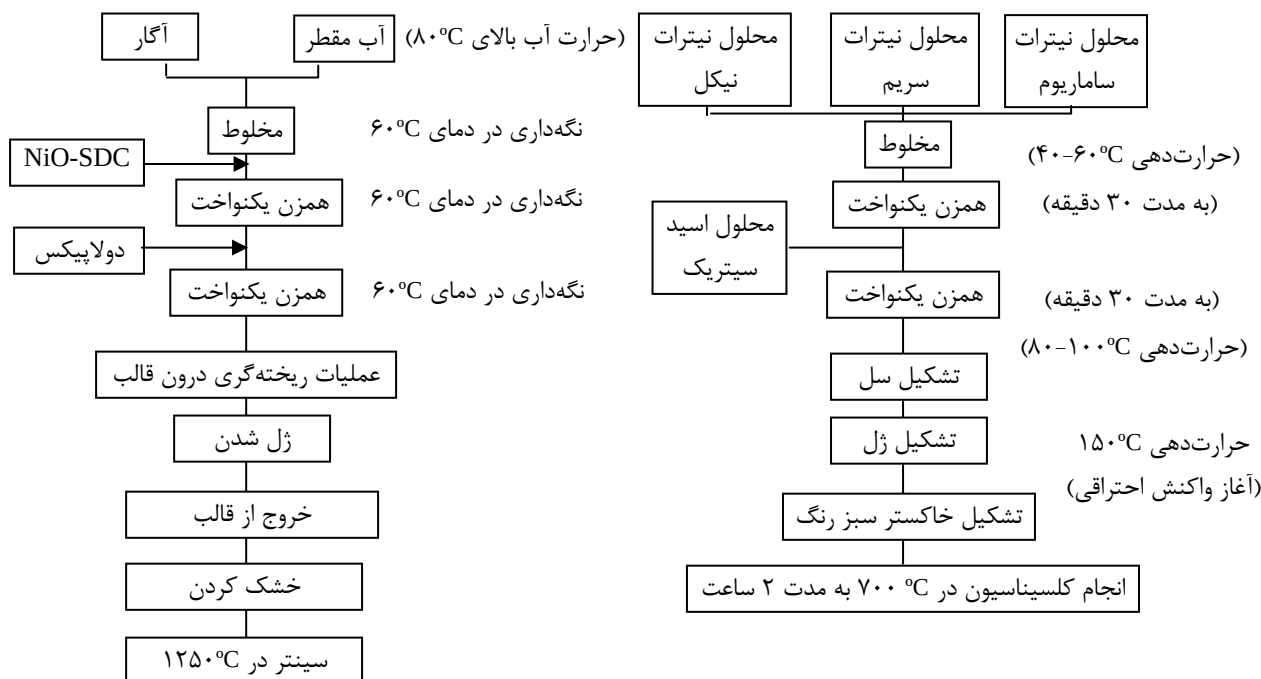
جدول ۱- مواد اولیه به منظور سنتز احتراقی سل-ژل کامپوزیت NiO/SDC

نام ماده	ترکیب شیمیایی	خلوص	شرکت سازنده	Art Number
نیترات سریم آبدار	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	۹۹/۹٪	Merck	1.02271.100
اکسید ساماریوم	Sm_2O_3	۹۹/۹٪	Merck	1.12321.0010
اسید نیتریک	HNO_3	۶۵٪	Merck	
نیترات نیکل آبدار	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	۹۹/۹٪	Merck	1.06721.1000
اسید سیتریک	$C_6H_8O_7$	۹۹/۵٪	Merck	

اسید سیتریک محاسبه شده، پس از آنکه در آب مقطر به حجم مورد نظر می‌رسد، با محلول اولیه مخلوط می‌شود. در شکل (۱) مراحل شماتیکی سنتز پودر NiO-SDC به روش سل-ژل احتراقی به طور کامل نشان داده شده است. پودر سنتز شده سپس در شکل‌دهی به روش ریخته‌گری ژلی مورد استفاده قرار گرفت. مواد اولیه مصرفی در روش ریخته‌گری ژلی در جدول (۲) آمده است. مراحل ساخت به روش ریخته‌گری ژلی در دیاگرام (۲) مشاهده می‌شود.

جدول ۲- مواد مورد استفاده در روش ریخته‌گری ژلی جهت ساخت قطعات NiO/SDC

نام ماده	عملکرد	شرکت سازنده	Art Number
آگار	عامل ژل ساز	Extar pure	1.1615
دولایکس CE-64	دیسپرزان	Zchimmer & Schwarz	
NiO-SDC	نانوپودر	-	-



شکل ۱- نمودار سنتز نانو پودر NiO-SDC به روش سل- ژل
شکل ۲- مراحل شکل دهی کامپوزیت NiO-SDC به روش ریخته گری ژل

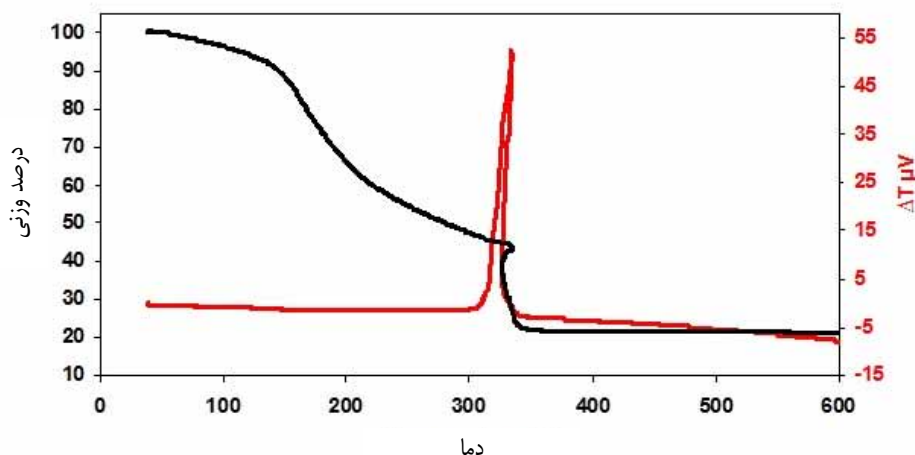
ابتدا لازم بود تا دوغاب پایداری تهیه گردد. از دولاپیکس CE-64 به عنوان دیسپرزانت استفاده شد. برای رسیدن به درصد بهینه دیسپرز، آزمون زتا پتانسیل و رسوب گذاری صورت گرفت. در ادامه دوغاب های اولیه، شامل ۶۰٪ وزنی پودر NiO-SDC و ۳ درصد وزنی دولاپیکس و ۲/۵ درصد وزنی آگار ساخته شد. همچنین ویسکوزیته دوغاب ها با آزمون رئومتر بررسی شد. برای عملکرد آگار از آب مقطر با درجه حرارت بالای ۸۰°C استفاده شد. عمل اختلاط پودر NiO-SDC با محلول انجام گرفت. دولاپیکس با درصد بهینه ۳ درصد وزنی به دوغاب اضافه و خوب همزده شد. در این مرحله دوغاب در قالب ریخته می شود تا عملیات ژل شدن در درون قالب انجام شود. پس از آن قطعه ژل شده از قالب خارج و در دمای محیط خشک می شود. برای سینتر نمونه ها، قطعه در کوره تیوپی قرار گرفته و به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۰۰°C و ۲ ساعت در دمای ۱۲۵۰°C نگهداری می شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی روند سنتز

همان طور که در شکل (۳) مشاهده می شود واکنش های حرارتی در چند مرحله با کاهش وزنی در حدود ۸۰٪ انجام شده است. در مرحله اول در پایین تر از دمای ۱۵۰°C کاهش وزن ۱۰ درصدی مشاهده شده در نمودار TG، می تواند مربوط به از دست دادن آب باشد. در مرحله دوم از دمای ۱۵۰°C تا ۳۵۰°C یک کاهش وزن شدید حدود ۷۰ درصد در نمودار TG و یک پیک قوی گرمازا در نمودار DTA در دمای ۳۵۰°C دیده می شود که می تواند به واکنش احتراق اسید سیتریک و شکل گیری اکسید فلزی

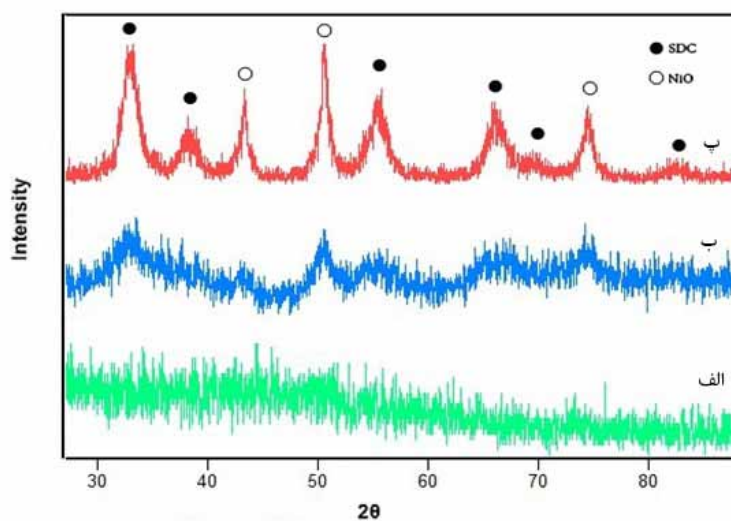
مربوط شود. این کاهش وزن شدید مربوط به متصاعد شدن مقدار زیادی گاز NO , CO_2 و خروج ترکیبات آلی باقی مانده از نمونه می‌باشد [Y]. از دمای 350°C به بعد را به آغاز تشکیل بلورهای NiO و SDC می‌توان نسبت داد که در ادامه از طریق مطالعات XRD تایید خواهد شد.



شکل ۳- نمودار DTA/TG مربوط ژل خشک شده NiO-SDC با سرعت گرمایش $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در هوا

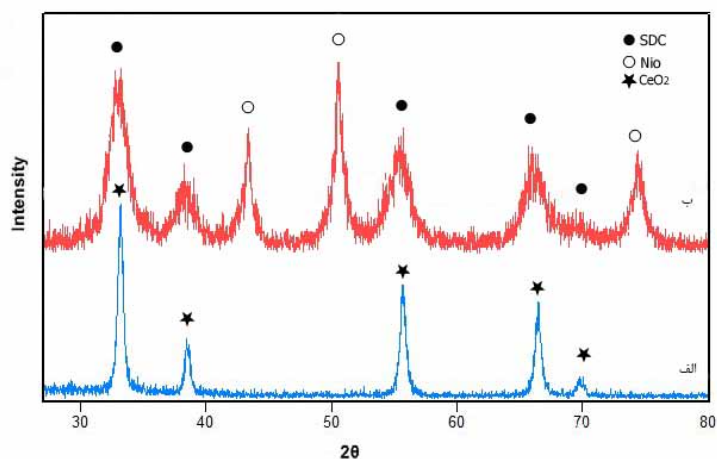
شکل (۴) الگوی پراش اشعه ایکس خاکستر و پودرهای کلسینه شده به مدت ۲ ساعت در دماهای 400°C و 700°C را نشان می‌دهد. خاکستر حاصل از احتراق کاملاً آمورف بوده و توسط یک پیک پهن ممتد تشخیص داده می‌شود. در حالیکه در طی کلسینه کردن در دمای 400°C پیک‌های مربوط به NiO و SDC در الگوی پراش در حال ظاهر شدن هستند. این مشاهدات بیانگر این است که ماده در این مرحله متبلور شده است. با افزایش دمای کلسیناسیون در 700°C تمام پیک‌های مربوط به دو فاز اصلی تشکیل شده ظاهر می‌شوند و از میزان پهنای پیک‌ها آن‌ها کاسته می‌شود. با این وجود این پیک‌ها نسبتاً پهن هستند که اشاره بر کوچک بودن سایز بلورها دارد. بنابراین دمای 700°C به عنوان دمای مناسب کلسیناسیون انتخاب شد. که طبق نتایج بدست آمده اندازه بلورک‌ها 11 nm و اندازه ثابت شبکه $5/44\text{ \AA}$ محاسبه شدند. با توجه به اینکه اندازه پارامتر شبکه اکسید سریم خالص تهیه شده به روش سل-ژل احتراقی در پژوهش حاضر برابر با $5/40\text{ \AA}$ بدست آمد، می‌توان نتیجه گرفت که با وارد شدن Sm^{3+} در شبکه سریا پارامتر شبکه افزایش می‌یابد. شعاع یونی sm^{3+} بزرگتر از Ce^{4+} بوده لذا با جانشین شدن Sm^{3+} در داخل شبکه بلوری CeO_2 پارامتر شبکه افزایش می‌یابد و محلول جامد ساماریوم دوپ شده در سریا تشکیل می‌گردد. برای نشان دادن تشکیل محلول جامد ساماریوم دوپ شده در سریا، الگوی پراش اشعه ایکس پودر NiO-SDC و پودر CeO_2 کلسینه شده در 700°C در شکل (۵) مقایسه شده است.

شکل (۶) تصویر SEM پودر NiO-SDC سنتز شده در دمای 700°C به روش سل-ژل احتراقی را نشان می‌دهد همانطور که در تصویر مشاهده می‌شود پودر حاصل دارای مورفولوژی و ساختاری تقریباً کروی شکل است. در نمونه NiO-SDC سنتز شده به روش سل-ژل احتراقی در دمای 700°C ، سطح ویژه محاسبه شده به روش BET برابر $30/43\text{ m}^2/\text{g}$ بود.

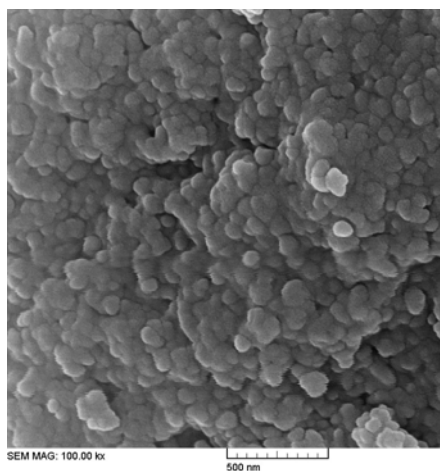


شکل ۴- الگوی XRD پودرهای

(الف) NiO-SDC قبل از کلسینه (ب) کلسینه شده در دمای 400°C و (پ) کلسینه شده در 700°C



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس (الف) پودر CeO_2 و (ب) پودر NiO-SDC کلسینه شده در 700°C

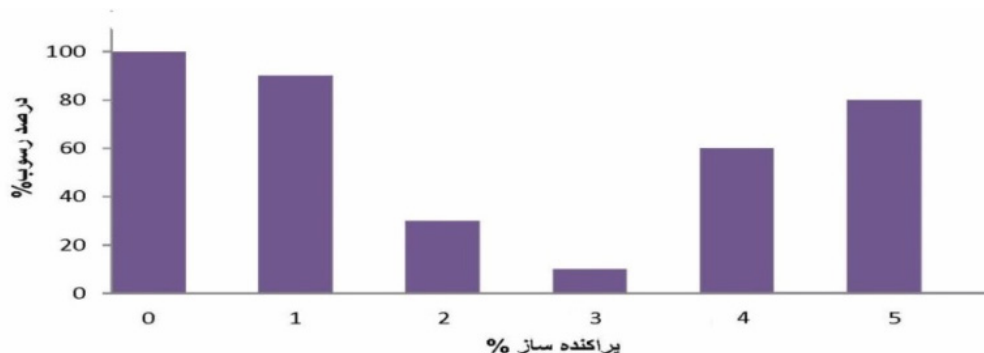


شکل ۶- تصویر SEM پودر NiO-SDC سنتز شده در دمای 700°C

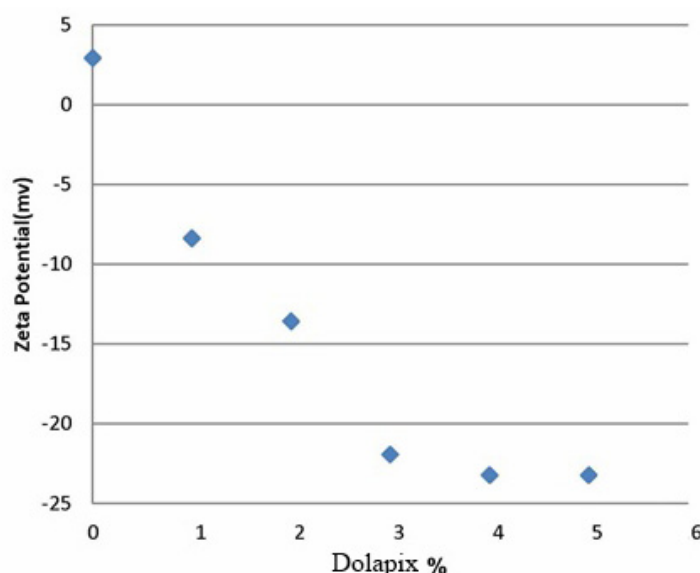
۳-۲- ساخت قطعات به روش ریخته‌گری ژلی

۳-۲-۱- تهیه دوغاب پایدار

شکل (۷) رفتار رسوب گذاری در دوغاب‌ها با مقادیر مختلف دولاپیکس و بعد از گذشت ۲۴ ساعت را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود بعد از ۲۴ ساعت کمترین درصد رسوب در ۳ درصد وزنی دولاپیکس حاصل شده است. در شکل (۸) تغییرات پتانسیل زتا در مقادیر مختلف دولاپیکس CE-64 و مقدار ثابت پودر NiO-SDC آورده شده است. هر چه قدرمطلق پتانسیل زتا بیشتر باشد، پایداری دوغاب نیز بیشتر خواهد بود. افزایش میزان بار سطحی با افزایش درصد دولاپیکس تا ۳ درصد وزنی رخ می‌دهد ولی با افزایش بیشتر دیسپرزنت، (دوغاب‌های حاوی ۴ و ۵ درصد وزنی دولاپیکس) مقدار پتانسیل زتا ثابت می‌ماند. پلی‌الکترولیت‌ها پس از جذب به سطح پودر با ساز کارهای الکترواستاتیک و استریک موجب پایداری دوغاب می‌شود.



شکل ۷- نمودار رفتار رسوبی دوغاب در مقادیر مختلف دولاپیکس

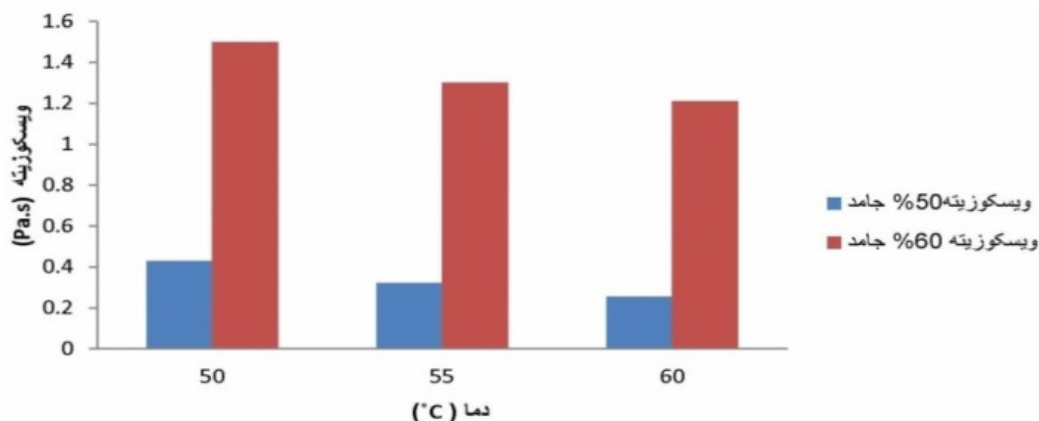


شکل ۸- اثر میزان دولاپیکس بر پتانسیل زتا دوغاب

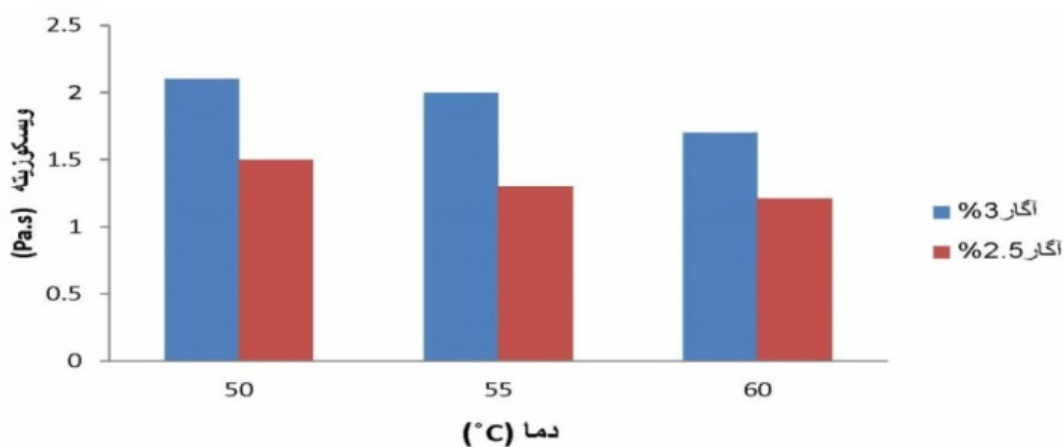
۳-۲-۲- رفتار رئولوژیکی دوغاب

شکل (۹) رفتار ویسکوزیته برحسب دما در سرعت برش ۱۰/s را در درصدهای وزنی جامد ۵۰ و ۶۰ درصد در سه دمای مختلف

نشان می‌دهد. میزان بهینه دیسپرزانت (۳ درصد وزنی) و عامل ژل ساز (۲/۵ درصد وزنی) مستقل از درصد جامد و برای دوغاب ۵۰ و ۶۰ درصدی یکسان بود. این شکل روند کاهش ویسکوزیته با افزایش دما در سرعت برشی ۱۰/s در دوغاب با درصد جامد ۵۰ و ۶۰ درصد نشان می‌دهد. شکل (۱۰) رفتار ویسکوزیته برحسب دما در سرعت برشی ۱۰/s با ۲/۵ و ۳ درصد وزنی آگار (۶۰٪) جامد و ۳٪ دیسپرزانت در سه دمای مختلف نشان می‌دهد. با افزایش درصد وزنی آگار (۳ درصد وزنی) ویسکوزیته دوغاب افزایش یافته و ساختمان ژلی مستحکم‌تری ایجاد شده است و با افزایش دما ویسکوزیته‌ی هر دو دوغاب به میزان کمی کاهش می‌یابد.



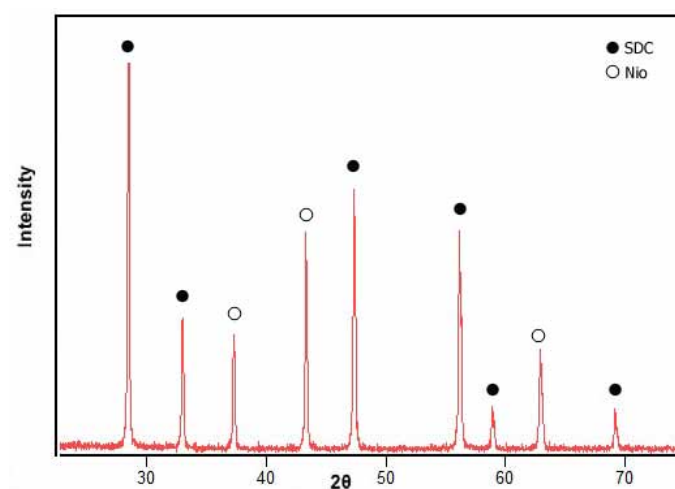
شکل ۹- ویسکوزیته بر حسب دما در سرعت برش (۱/s) ۱۰ با درصد جامد ۵۰ و ۶۰٪ وزنی



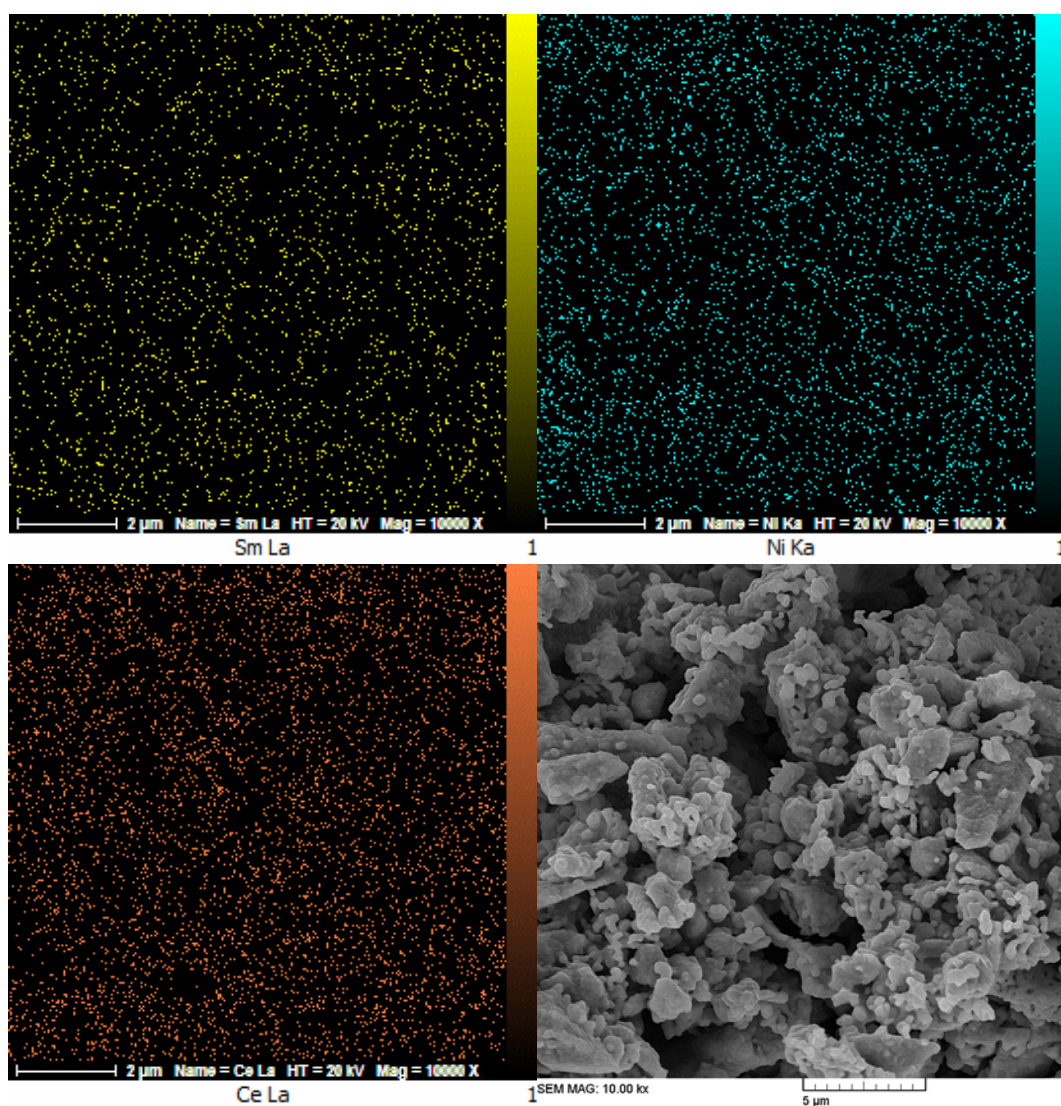
شکل ۱۰- ویسکوزیته بر حسب دما در سرعت برش (۱/s) ۱۰ با درصد آگار ۲/۵ و ۳٪ وزنی

۳-۲-۳- ریز ساختار و مورفولوژی قطعه

شکل (۱۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه سینتر شده در °C ۱۲۵۰ به مدت ۲ ساعت را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود بعد از سینتر، پیک‌ها تیزتر و باریک‌تر شده‌اند که این امر نشان دهنده افزایش اندازه بلورها بعد از سینتر می‌باشد. در شکل (۱۲) تصاویر توزیع (map) عناصر Sm, Ce, Ni و O به همراه تصاویر الکترون‌های ثانویه مربوطه مشاهده می‌گردد. همان طور که در تصاویر map مشخص است توزیع یکنواختی از این عناصر در سطح مقطع شکست مشاهده می‌گردد.

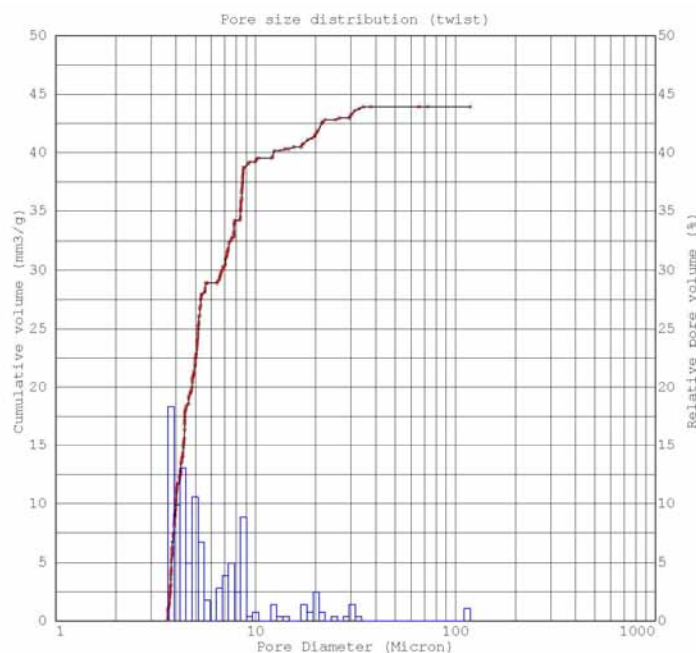


شکل ۱۱- الگوی XRD پودرهای سینتر شده در 1250°C



شکل ۱۲- تصاویر بدست آمده از آنالیز توزیع (Map) عناصر سربیم و نیکل و ساماریوم و اکسیژن از NiO-SDC سینتر شده.

میانگین درصد تخلخل باز در نمونه سینتر شده برابر ۶۴٪ می‌باشد. مورالسو همکارانش [۸]، با تلفیق روش ریخته‌گری ژلی و اسپری پوششی کامپوزیت NiO-SDC (۳۰Wt٪ جامد) با درصد تخلخل باز ۳۷٪ تهیه کنند. همان‌طور که ملاحظه شد در این پژوهش با استفاده از روش ریخته‌گری ژلی، کامپوزیتی با درصد تخلخل بالاتر به منظور کاربرد در آند پیل سوختی ساخته شد. طبق نتایج حاصل از تخلخل سنجی جیوه میانگین اندازه حفرات $3/77\mu\text{m}$ می‌باشد و در نمودار (۱۳) توزیع حفرات را نمایش می‌دهد که بیانگر این است بیشترین حفرات بین ۲ تا ۴ میکرومتر هستند. کیم و همکارانش [۹]، با استفاده از روش ریخته‌گری نواری سرمت Ni-YSZ شکل دادند. طبق نتایج حاصل از تخلخل سنجی جیوه میانگین اندازه حفرات $3/6\mu\text{m}$ می‌باشد.



شکل ۱۳ - نمودار توزیع حفر

۴ - نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای اولین بار در ایران کامپوزیت NiO-SDC با ترکیب $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (۵۰:۵۰ wt٪) به روش سل-ژل احتراقی سنتز شده و سپس قطعات متخلخل به روش ریخته‌گری ژلی شکل‌دهی شدند. پودر نانو کامپوزیت NiO-SDC حاصل بعد از کلسینه شدن در 700°C دارای اندازه بلورک ۱۱ نانومتر و سطح ویژه $30/43\text{ [m}^2/\text{g]}$ می‌باشند. نتایج نشان می‌دهد که این روش سنتز روش مناسب جهت دستیابی به نانو پودر با خلوص و یکنواختی بالا می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری پارامتر شبکه نشان‌دهنده جانشین شدن ساماریم در داخل شبکه سریا و تشکیل محلول جامد ساماریوم دوپ شده در سریا می‌باشد. قطعات ریخته‌گری ژلی شده در دمای 1250°C سینتر شدند. میانگین درصد تخلخل باز در قطعه سینتر شده ۶۴٪ درصد می‌باشد.

نوآوری

در این پژوهش برای اولین بار در نانو کامپوزیت NiO-SDC به روش سل-ژل احتراقی سنتز شده و در ادامه دوغاب پایداری از

NiO-SDC با استفاده از دیسپرزانت دولاپیکس CE-64 تهیه شد و سپس قطعات استوانه‌ای شکل متخلخل با روش ریخته‌گری ژلی از کامپوزیت NiO-SDC ساخته شده است.

مراجع

- [1] Lu, X J; Wang, X; Xiao, P, "Nanoindentation and residual stress measurements of yttria-stabilized zirconia composite coatings produced by electrophoretic deposition", *Thin Solid Films*, 494, 223 – 227(2006).
- [2] Chen, M ; Kima, B H; Xub, Q; Nama, O J; Ko, J H, "Synthesis and performances of Ni-SDC cermets for IT-SOFC anode. *Journal of the European Ceramic Society*", 28, 2947–2953 (2008).
- [3] Chen, M; Kim, B H; Xu, Q; Ahn, B G; Huang, D P;" Effect of Ni content on the microstructure and electrochemical properties of Ni-SDC anodes for IT-SOFC". *Solid State Ionics*, 181, 1119-1120(2010).
- [4] Epifani, M; Melissano, E; Pace, G; Schioppa, M;" Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes".*Journal of the European Ceramic Society*, 27, 115–123(2007).
- [5] Ortega, F S; Castro, R H R; Gouvêa, D;" The rheological behavior and surface charging of gelcasting alumina suspensions".*Ceramics International*, 34, 237(2008).
- [6] Janney, M. A, Omatete, O. O, Walls, C. A, Nunn, S. D, Ogle, R. J, & Westmoreland, G,"Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems",*Journal of the American Ceramic Society*, 81, 581–591(1998).
- [7] Ma, J; Jiang, C; Zhou, X; Meng, G. A , "facile combustion synthesis of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ powders of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ powders by in situ assembly of polymer",*Journal of Alloys and Compounds*, 455, 364–368(2008).
- [8] Morales, M; Navarro, M E; Capdevila, X G; Roa, J J; Segarra, M;" Processing of graded anode-supported micro-tubular SOFCs based on samaria-doped ceria via gel-casting and spray-coating",*ceramics international*, 38, 3713-3722 (2012).
- [9] Kim, H., Rosa, C., & Boaro, M,"Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet",*Journal of the American Ceramic Society*, 85, 1473-1476(2002).

بررسی ساخت و خواص کامپوزیت‌های PZT-PVDF به روش ریخته‌گری نواری

رضا کاوه، محمد مسعود محبی، مریم کاری، سعید باغشاهی

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

m.mohebi@eng.ikiu.ac.ir

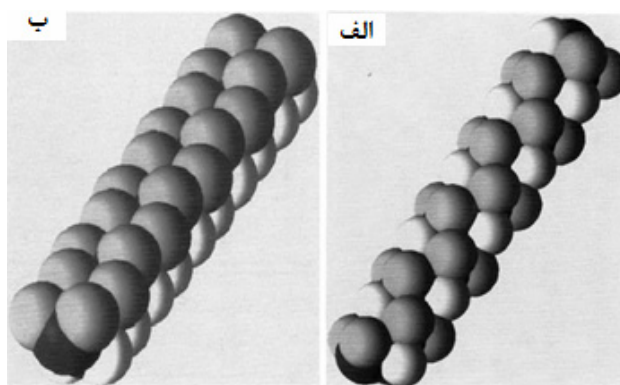
چکیده: در طراحی مبدل‌ها برای کاربردهایی که هر دو عملکرد محرک و سنسور را دارند، کامپوزیت‌های پیزوسرامیک- پلیمر نقش کلیدی را بازی می‌کنند. در این پژوهش، با استفاده از روش ریخته‌گری نواری کامپوزیت‌های PZT-PVDF با الگوی اتصال ۳-۰ در کسرهای حجمی ۰/۷-۰/۱۵ PZT شکل داده شده و با دو سرعت خشک کردن خشک شدند. مشخصات نمونه‌ها با استفاده از SEM d_{۳۳} متر و امیدانس آنالایزر مطالعه شد. با افزایش ویسکوزیته دوغاب یا سوسپانسیون و استفاده از همزن مافوق صوت جهت پراکنده‌سازی ذرات PZT، کامپوزیتی بدون ته‌نشینی ذرات سرامیک به‌دست آمد. تصاویر SEM کامپوزیت خشک شده با سرعت زیاد، پراکندگی یکنواخت ذرات PZT در زمینه PVDF و برای کامپوزیت خشک شده با سرعت کم، جدایش بافترا نشان داد. اندازه‌گیری‌های ضریب بار پیزوالکتریک نشان داد که افزایش درصد حجمی PZT و ایجاد جدایش بافت درون کامپوزیت هر دو منجر به افزایش مقدار d_{۳۳} کامپوزیت می‌شود و بیشینه مقدار آن در کامپوزیت دارای جدایش بافت با کسر حجمی سرامیک ۰/۷ به‌دست آمد. اندازه‌گیری‌های ظرفیت خازنی نیز نشان داد که با افزایش کسر حجمی PZT ثابت دی‌الکتریک نسبی این کامپوزیت‌ها افزایش می‌یابد. بهینه مقدار ضریب ولتاژ پیزوالکتریک (g_{۳۳}) در کسر حجمی سرامیک حدود ۰/۵۵ و بیشینه مقدار ضریب شایستگی (FOM_{۳۳}) در محدوده اندازه‌گیری شده در کسر حجمی سرامیک ۰/۷ به‌دست آمد.

کلید واژه: پیزوالکتریسیته، پیزوکامپوزیت ۳-۰، ریخته‌گری نواری، PZT، PVDF.

۱- مقدمه

محلول جامد تیتانات زیرکونات سرب (PZT) یک پیزوسرامیک با ساختار پروسکایت می‌باشد. از میان ترکیبات PZT، آن‌هایی بهترین قطبش را دارند که حاوی هر دو ساختار رمبوهدرال و تتراگونال می‌باشند یا به عبارتی ترکیب آن‌ها در نزدیکی مرز فازی مورفوتروپیک (MPB) قرار می‌گیرد. زیرا اگر PZT تنها ساختار تتراگونال را داشته باشد در ۶ جهت و اگر تنها ساختار رمبوهدرال را داشته باشد در ۸ جهت می‌تواند قطبی شود ولی اگر در نزدیکی MPB باشد، هر دو ساختار را دارا خواهد بود و در نتیجه می‌تواند در ۱۴ جهت قطبش صورت گیرد. ثوابت دی‌الکتریک، پیزوالکتریک و ضریب کوپلینگ الکترومکانیکی همگی مقدار بیشینه را مطابق با ترکیب MPB نشان می‌دهند [۱]. علاوه بر این جهت افزایش خواصی همچون گذردهی، فاکتور کوپلینگ و مقاومت از افزودنی‌هایی مانند La²⁺، Nd²⁺، Nb⁵⁺ و Ta⁵⁺ استفاده می‌شود که به PZT بدست آمده اصطلاحاً soft-PZT گفته می‌شود [۳و۲]. با این حال سرامیک‌های پیزوالکتریک در کاربردهایی نظیر هیدروفون‌ها دارای عیوبی مانند چگالی زیاد، امیدانس آکوستیک زیاد، ضریب گذردهی نسبتاً زیاد، ضریب ولتاژ پیزوالکتریک کم و تردی زیاد هستند [۴].

پلیمرهای پیزوالکتریک فاقد ویژگی‌های نامطلوب ذکر شده برای سرامیک‌ها هستند. پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF) یکی از محبوب‌ترین پلیمرهای پیزوالکتریک است. فرمول شیمیایی PVDF، $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ است و چهار پلی‌مورف α ، β ، δ و γ دارد. معمولاً از سرمایش مذاب PVDF فاز α بدست می‌آید. در فاز α با توجه به اینکه گشتاورهای دوقطبی‌ها یکدیگر را خنثی می‌کنند، زنجیره‌های ملکولی آن غیرقطبی است (شکل الف-۱). از لحاظ پیزوالکتریسته مطلوب‌ترین فاز PVDF، β می‌باشد که از عیب‌های درون زنجیره اتصال سربه سر ($-\text{CF}_2\text{-CF}_2-$) و اتصال دم به دم ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$) بوجود می‌آید (شکل ب-۱) [۵]. جهت افزایش میزان عیوب و داشتن مقدار بیشتری از فاز β درون سیستم، از روش‌هایی همچون اعمال میدان الکتریکی بزرگ، کشش و افزودنی‌هایی همچون تری‌فلوئور اتیلن و تشکیل کوپلیمرهای PVDF استفاده می‌شود [۷]. PVDF چگالی کم و قابلیت ارتجاعیت زیادی دارد و از طرفی با توجه به اینکه گذردهی دی‌الکتریک کمی دارد باعث می‌شود تا ضریب ولتاژ پیزوالکتریک بسیار زیادی داشته باشد. با این حال با توجه به اینکه PVDF نسبت به سرامیک‌ها کوپلینگ الکترومکانیکی و ضریب بار پیزوالکتریک کمی دارد، کاربردهای استفاده از آن محدود می‌شود [۸ و ۴].



شکل ۱- الگوی ساختار PVDF: الف) فاز α با زنجیره ملکولی غیرقطبی و ب) فاز β با زنجیره ملکولی قطبی [۵].

کامپوزیت‌های PZT-PVDF در مقایسه با مواد تک فاز خواص بهتری نشان می‌دهند. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، این کامپوزیت‌ها ضریب جفت‌شدگی^۱ زیاد، امپدانس کم و ثابت دی‌الکتریک متوسطی را همزمان با هم نشان می‌دهند. علاوه بر این قابلیت ارتجاعی متوسطی نیز دارند و می‌توان آن‌ها را به راحتی شکل داد [۴].

جدول ۱- مزایا (+) و معایب (-) سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌های پیزوالکتریک.

کامپوزیت سرامیک- پلیمر	پلیمر	سرامیک	پارامتر
کم (+)	کم (+)	زیاد (-)	امپدانس آکوستیک
زیاد (+)	کم (-)	زیاد (-)	ضریب جفت‌شدگی
متوسط (+)	کم (+)	زیاد (-)	ثابت دی‌الکتریک
قابل ارتجاع (+)	قابل ارتجاع (+)	سفت (-)	قابلیت ارتجاع
متوسط (+)	گران (-)	ارزان (+)	قیمت

¹ Coupling factor

اگرچه سهولت شکل دادن کامپوزیت‌های ۳-۰ نسبت به کامپوزیت‌های دیگر بسیار مطلوب است، ولی رسیدن به پراکندگی کاملاً یکنواخت فازهای سرامیک و پلیمر کار مشکلی است. علاوه بر این حضور خلل و فرج درون کامپوزیت‌ها با کاهش استحکام شکست دی‌الکتریک کامپوزیت، بیشینه مقدار میدان پلاریزاسیون اعمالی را محدود می‌سازد [۴].

اخیراً محققین مختلفی بر روی انواع روش‌های شکل‌دادن همچون روش ریخته‌گری محلولی، پرس سرد، پرس گرم، آلیاژسازی مکانیکی و اکستروژن جهت ساخت کامپوزیت‌های ۳-۰ به مطالعه پرداخته‌اند، که هر یک از این روش‌ها ویژگی‌های منحصر به فرد خود را نشان می‌دهند. گرگوریو و همکارانش [۹] در مطالعه‌ای کامپوزیت‌های PZT-PVDF را به روش ریخته‌گری محلولی ساختند، ولی تنها خواص دی‌الکتریک آن‌ها را بررسی کردند.

ژانگ و همکارانش [۱۰] نیز جهت ساخت کامپوزیت‌های PZT-PVDF، ابتدا گرانول‌های PZT-PVDF را از روش ریخته‌گری محلولی به‌دست آوردند و سپس با استفاده از پرس سرد کامپوزیت‌های خود را شکل دادند و خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریک آن‌ها را مطالعه کردند. سان و همکارانش [۱۱] از خمیر PZT-PVDF استفاده کردند و کامپوزیت‌های خود را به روش اسکرین پرینتینگ^۱ بر روی زیرلایه اکسید اینیدیوم-قلع شکل دادند و خواص پیزوالکتریک آن را بررسی کردند.

در مطالعه انجام شده توسط دس-گاپتا و همکارانش [۱۲]، خواص دی‌الکتریک و گرماالکتریک کامپوزیت‌های PZT-PVDF مورد بررسی قرار گرفته است.

ونکاتراگاواراج و همکارانش [۱۳] دو روش ریخته‌گری محلولی و پرس گرم را جهت ساخت کامپوزیت‌های PZT-PVDF به کار برده‌اند و به بررسی خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریک آن‌ها پرداخته‌اند. آن‌ها بیان کردند که کامپوزیت به‌دست آمده از روش پرس گرم، چگالی، استحکام دی‌الکتریک، ثابت دی‌الکتریک و ضریب بار پیزوالکتریک بیشتر و ضریب ولتاژ پیزوالکتریک کمتری نسبت به کامپوزیت تهیه شده از روش ریخته‌گری محلولی دارد. آن‌ها d_{33} کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی PZT شکل داده شده به روش ریخته‌گری محلولی و پرس گرم را به ترتیب $9/4 \text{ pC/N}$ و $13/8 \text{ pC/N}$ و g_{33} این کامپوزیت‌ها را به ترتیب $37/5 \text{ mV/m/N}$ و $16/1 \text{ mV/m/N}$ گزارش کردند.

سیما و همکارانش [۱۴] تنها کسانی بوده‌اند که با استفاده از روش ریخته‌گری نواری کامپوزیت‌های PZT-PVDF را ساخته‌اند که البته تنها خواص دی‌الکتریک را مطالعه کرده‌اند.

هدف از انجام این پژوهش ریخته‌گری نواری کامپوزیت‌های PZT-PVDF و بررسی تأثیر پراکندگی دانه‌های PZT و به‌دست آوردن روند تغییرات خواص دی‌الکتریک و پیزوالکتریکی هنگام تغییر کسر حجمی PZT است.

۲- مراحل آزمایشگاهی

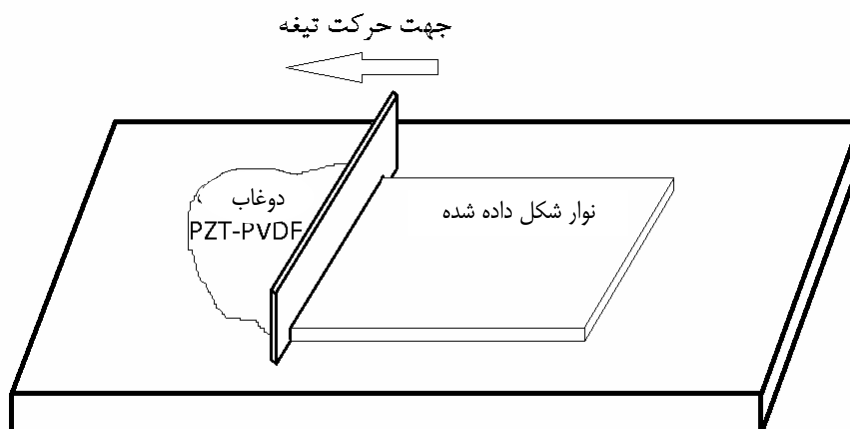
مواد اولیه‌ی به کار رفته در انجام این پژوهش عبارت از پودر PZT۵-A (کد ۵۰۲ از شرکت الکتروسرامیک مورگان^۲) به عنوان فاز سرامیک، پلیمر PVDF (نوع ۱۰-۱۰ از شرکت سولف^۳) به عنوان فاز پلیمر و دی‌متیل‌فرم‌آمید DMF (کد ۳۹۵۲۴۶۳۴ از

^۱ Screen printing

^۲ Morgan electroceramics

^۳ Solef

شرکت مرک^۱) به عنوان مایعی جهت ساخت دوغاب PZT و همچنین به عنوان حلال PVDF هستند. گرانول‌های PVDF درون DMF با نسبت ۰/۲ g/ml به وسیله همزن مغناطیسی در دمای ۷۵ °C حل شدند و محلولی عاری از حباب بدست آمد. در مرحله بعد پودر PZT پس از توزین به محلول PVDF-DMF اضافه شد و با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوطی همگن بدست آمد. دوغاب به دست آمده بر روی سطح شیشه‌ای ریخته‌گری نواری شد و لایه‌ای به ضخامت ۱/۲mm به دست آمد (شکل ۲). در مرحله بعد به منظور خروج DMF از ترکیب، فیلم به دست آمده درون خشک‌کن با دمای ۱۰۰ °C قرار گرفت. به منظور بررسی تاثیر دمای خشک‌کن دوغاب PZT-PVDF مشابه با روش قبل ساخته شد و در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰، ۱۴۰ و ۱۵۰ °C قرار گرفت تا دمای بهینه خشک‌کردن یافت شود.



شکل ۲- طرحواره ریخته‌گری نواری

همچنین به منظور بررسی تاثیر پراکنده‌سازی ذرات توسط همزن مافوق صوت، ویسکوزیته سوسپانسیون و سرعت خشک‌کشی خشک‌کن بر روی پراکندگی ذرات PZT درون کامپوزیت، پودر PZT پس از توزین به وسیله همزن مافوق صوت (مدل ۱۰-۴۰۰۰۰-۱ Misonix sonicator-S ساخت کشور آمریکا) با اعمال انرژی در مدت زمان ۱۰ دقیقه با نسبت ۰/۵ g/ml درون DMF پراکنده شد (نرخ اعمال انرژی ۱ kJ/min) و سرانجام سوسپانسیون PZT-DMF به محلول PVDF-DMF آماده شده از قبل اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی با دمای ۷۵ °C قرار گرفت تا با خروج بخشی از DMF ویسکوزیته آن افزایش یابد. سوسپانسیون حاصله از این روش مشابه حالت قبل بر روی سطحی شیشه‌ای ریخته شد و ضخامت هر یک از آن‌ها به ۱/۲mm رسانده شد. یک گروه از فیلم‌های بدست آمده از این روش درون خشک‌کن با سرعت خشک‌کشی ۶/۲ mg/cm²min و گروه دیگر درون خشک‌کن با سرعت خشک‌کشی ۹/۶ mg/cm²min به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۳۰ °C (۱۳۰ °C بهینه دمای خشک‌کن یافته شده از بررسی دمای خشک‌کن در مرحله قبل است و اختلاف سرعت خشک‌کشی خشک‌کن‌ها ناشی از جریان هوای متفاوت درون آن‌ها است) قرار داده شد تا DMF درون فیلم خارج شود. کامپوزیت‌هایی با کسرهای حجمی مختلف سرامیک (۴۰، ۳۰، ۱۵، ۵۰، ۵۵، ۶۰، ۷۰) با سرعت‌های خشک‌کن زیاد و کم تهیه شد. تمامی فیلم‌های کامپوزیت به دست

¹ Merck

آمده با استفاده از دستگاه پلاریزاسیون کرونا (ساخت شرکت Badi کشور ایران) تحت میدان 30 kV با فاصله سوزن تا فیلم 1 cm به مدت 30 دقیقه در دمای 80°C و سپس 15 دقیقه در دمای محیط پلاریزه شدند (ضخامت تمامی نمونه‌های ساخته شده به یکدیگر نزدیک بوده و در نتیجه میدان اعمالی برای آن‌ها ثابت در نظر گرفته شده است و دیگر شرایط پلاریزاسیون از مطالعات انجام شده توسط علی سلیمی و همکارش [15] گرفته شده است).

پراکندگی پودر PZT درون کامپوزیت توسط میکروسکوپ نوری (ساخت شرکت Olympus کشور آمریکا) و میکروسکوپ الکترون روبشی (ساخت شرکت Tescan کشور چک) مطالعه شد. ضخامت نمونه‌ها با استفاده از میکرومتر و ضریب بار پیزوالکتریک نمونه‌ها با استفاده از دستگاه d_{33} متر (مدل KFC-PM3500 ساخت کشور آمریکا) اندازه‌گیری شد. به‌منظور اندازه‌گیری ظرفیت خازنی، مساحت دایره‌ای به قطر 7 mm در دو طرف هر یک از فیلم‌های کامپوزیت با استفاده از خمیر نقره (ساخت شرکت Asahi کشور ژاپن) الکتروگذاری شد. ظرفیت خازنی کامپوزیت‌ها با استفاده از دستگاه امپدانس آنالایزر (مدل HP-4194A ساخت کشور آمریکا) در فرکانس 1 kHz اندازه‌گیری شد. با داشتن ظرفیت خازنی (C)، مساحت سطح الکتروگذاری شده (A) و فاصله بین الکترودها (t) می‌توان به‌وسیله معادله 1 مقدار گذردهی نسبی (ϵ_r) را به‌دست آورد.

$$\epsilon_r = \frac{Ct}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

که ϵ_0 گذردهی خلاء (8.85×10^{-12} F/m) است.

با توجه به اینکه ضریب بار پیزوالکتریک (d) به‌واسطه‌ی ثابت گذردهی نسبی (ϵ_r) با ضریب ولتاژ پیزوالکتریک (g) متناسب است، با استفاده از معادله (2) ضریب ولتاژ پیزوالکتریک به‌دست می‌آید.

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (2)$$

همانطور که در معادله (3) آمده است، ضریب شایستگی در امتداد جهت پلاریزاسیون (FOM_{33}) با استفاد از ضریب بار پیزوالکتریک و ضریب ولتاژ پیزوالکتریک محاسبه می‌شود [16].

$$FOM_{33} = d_{33} \times g_{33} \quad (3)$$

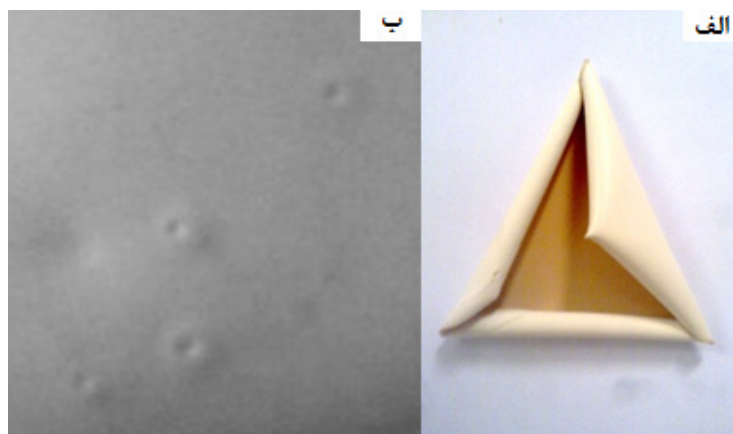
بررسی کمی فازی بر اساس تصاویر میکروسکوپی با استفاده از نرم‌افزار متریال پلاس (مدل 4/2 از شرکت دویت) صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

تصویر کامپوزیت تهیه شده از روش ریخته‌گری نواری با استفاده از مخلوط نمودن محلول PVDF و پودر PZT در شکل الف-3 نشان داده شده است. اختلاف رنگی که در سطح بالایی و سطح زیرین فیلم کامپوزیت دیده می‌شود به وضوح بیان‌گر ته‌نشینی نسبی ذرات PZT به دلیل اختلاف زیاد چگالی بین PZT و PVDF است ($\rho_{PVDF} = 1/8 \text{ g/cm}^3$ و $\rho_{PZT} = 7/5 \text{ g/cm}^3$). بررسی‌های میکروسکوپی نیز ته‌نشینی نسبی ذرات PZT را تایید نمود.

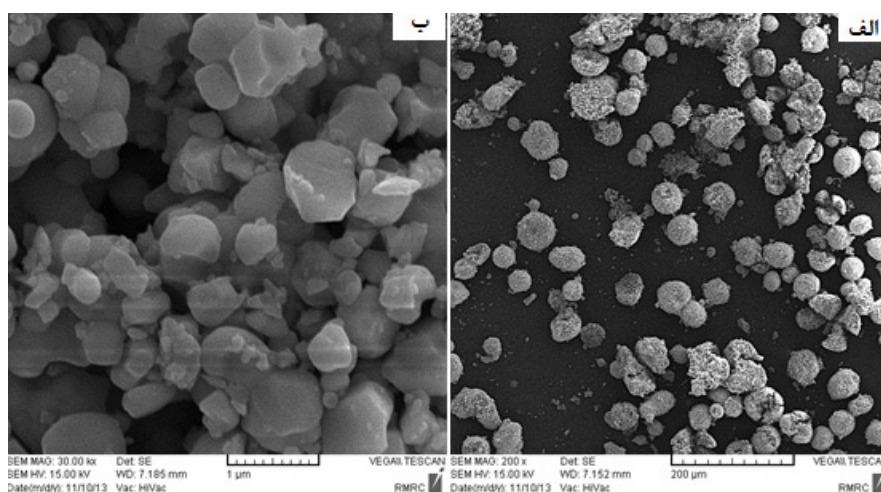
افزایش دمای خشک‌کن به‌منظور کاهش ته‌نشینی PZT منجر به کاهش نسبی مشکل ته‌نشینی شد. از طرفی افزایش دما به

بیش از 130°C منجر به جوشیدن DMF و ایجاد حباب‌هایی درون فیلم کامپوزیت شد (شکل ب-۳). این حباب‌ها باعث کاهش استحکام شکست دی‌الکتریک کامپوزیت شدند و در نتیجه بیشینه مقدار میدان پلاریزاسیون اعمالی را تا حدود 2 kV محدود ساختند. بنابراین دمای بهینه جهت خروج سریع DMF از ترکیب 130°C به دست آمد.



شکل ۳- کامپوزیت‌های شکل داده شده به روش ریخته‌گری نواری بدون استفاده از همزن مافوق صوت: الف) رسوب کرده در کامپوزیت خشک شده در دمای 100°C و ب) جوش‌های ایجاد شده در کامپوزیت خشک شده در دمای 140°C .

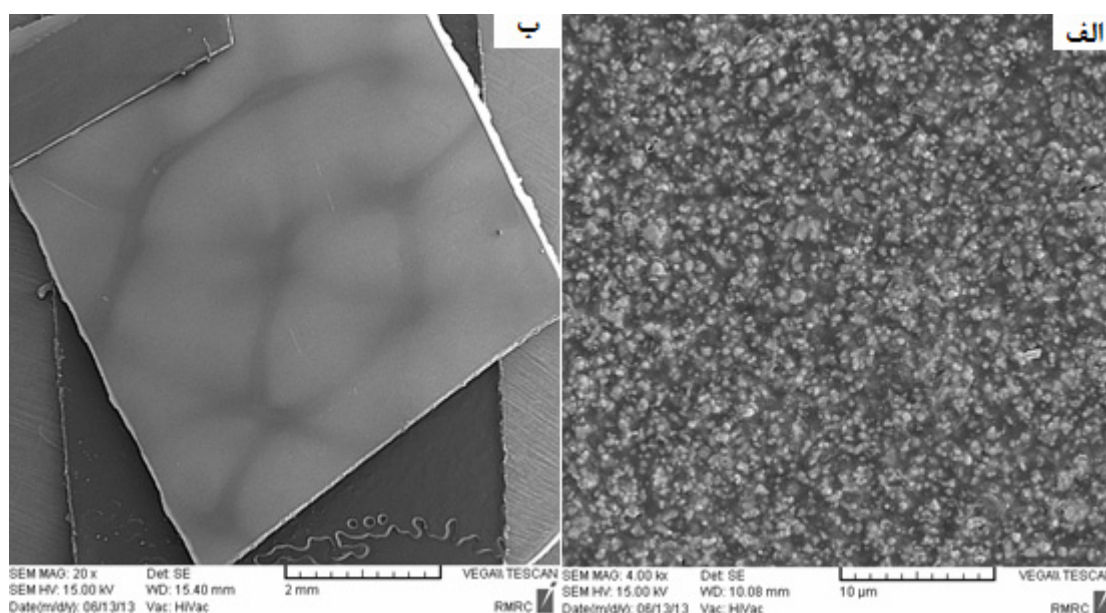
تصاویر گرفته شده از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) پودر PZT قبل و بعد از پراکنده شدن توسط همزن مافوق صوت در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که از این شکل دیده می‌شود اندازه متوسط گرانول‌های PZT (تهیه شده به روش خشک‌کن پاششی توسط تولیدکننده پودر) حدود $50\text{ }\mu\text{m}$ و اندازه دانه‌ها بعد از پراکنده شدن توسط همزن مافوق صوت در محدوده $1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ است. از اندازه گرانول و دانه PZT در قبل و بعد از پراکنده شدن توسط همزن مافوق صوت می‌توان نتیجه گرفت که یکی از دلایل ته‌نشینی ذرات PZT در روش ریخته‌گری نواری در حالتی که از همزن مافوق صوت استفاده نشده است، وجود ذراتی با ابعاد نزدیک به اندازه گرانول‌های اولیه بوده که منجر به افزایش سرعت ته‌نشینی آن ذرات شده است.



شکل ۴- تصویر SEM پودر PZT:

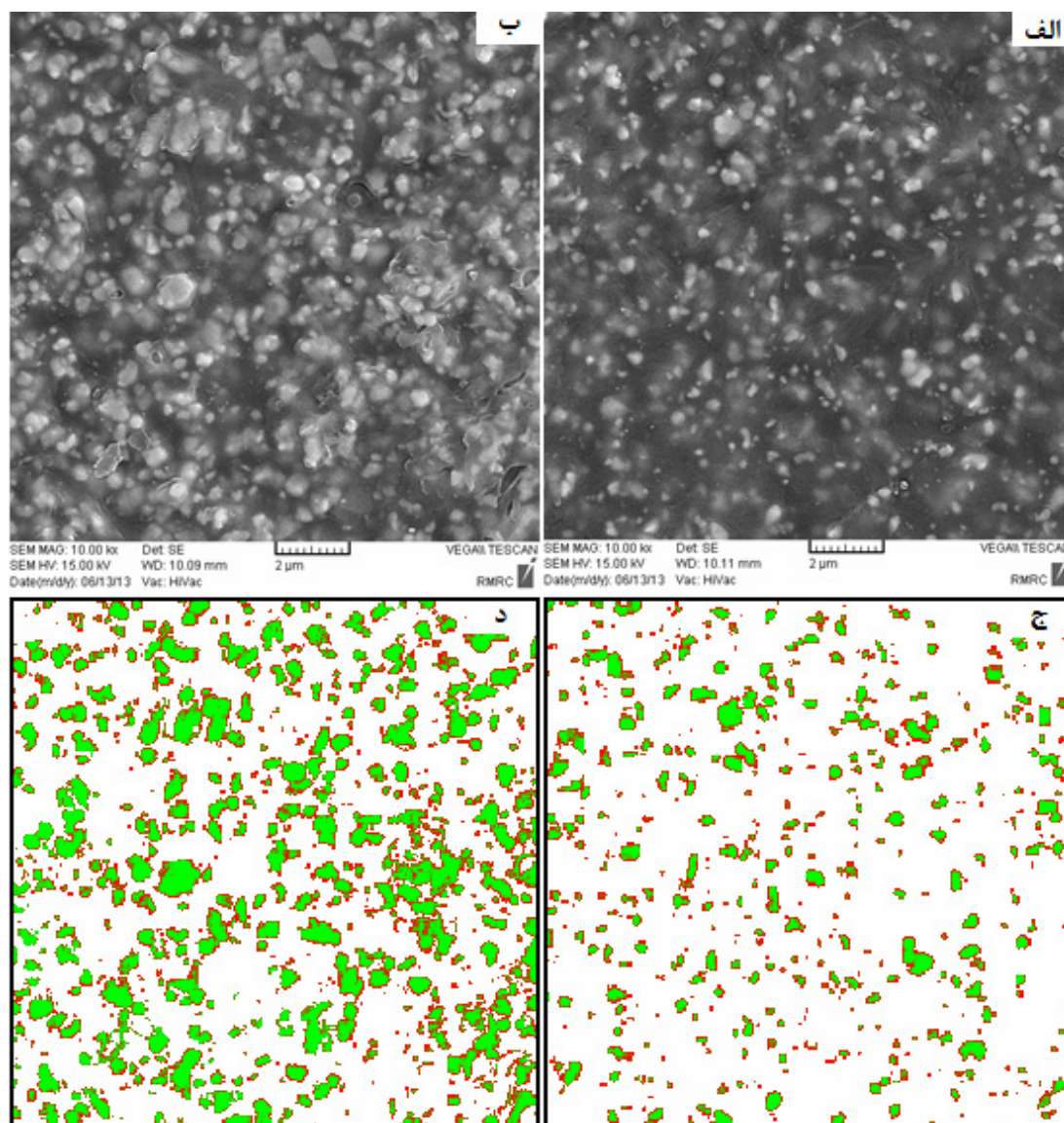
الف) گرانول‌ها قبل از پراکنده‌سازی توسط همزن مافوق صوت و ب) بعد از پراکنده‌سازی توسط همزن مافوق صوت.

شکل الف-۵ تصویر گرفته شده از میکروسکوپ نوری (OM) کامپوزیت حاوی ۵۰ درصد حجمی PZT را نشان می‌دهد که در فرایند آماده‌سازی آن از همزن مافوق صوت به منظور پراکنده‌سازی ذرات PZT، ویسکوز کردن سوسپانسیون به منظور جلوگیری از ته‌نشینی ذرات PZT و خشک‌کن با سرعت خشک‌ایش زیاد استفاده شده است. همانطور که از ریزساختار این کامپوزیت در شکل ب-۵ دیده می‌شود، استفاده از همزن مافوق صوت، تغلیظ سوسپانسیون و استفاده از دمای مناسب خشک‌کن مؤثر واقع شده است و PZT بطور کاملاً یکنواخت درون PVDF پراکنده شده و کامپوزیتی با بافت همگن بدست آمده است. در مقابل کامپوزیتی که با شرایطی مشابه در خشک‌کن با سرعت خشک‌ایش کم خشک شده است (شکل ج و د-۵) با توجه به وجود زمان کافی جهت پلیمریزاسیون، زنجیره‌های پلیمری زمان کافی برای مهاجرت و تجمع را داشته و بنابراین مناطق غنی از پلیمر و در نتیجه غنی از سرامیک تشکیل داده است، بنابراین جدایشی نسبی در بافت کامپوزیت ایجاد شده است. البته با توجه به ویسکوز بودن سوسپانسیون ته‌نشینی قابل توجهی رخ نداده است.



شکل ۵- الف) تصویر OM کامپوزیت همگن شکل‌داده شده در خشک‌کن با سرعت خشک‌ایش بالا، ب) تصویر SEM کامپوزیت همگن شکل‌داده شده در خشک‌کن با سرعت خشک‌ایش بالا، ج) تصویر OM کامپوزیت دارای جدایش بافت شکل‌داده شده در خشک‌کن با سرعت خشک‌ایش پایین و د) تصویر SEM کامپوزیت دارای جدایش بافت شکل‌داده شده در خشک‌کن با سرعت خشک‌ایش پایین (جدایش فازی در شکل ۶ مورد بررسی قرار گرفته است).

شکل ۶ تصاویر SEM مناطق غنی و فقیر از سرامیک در کامپوزیت حاوی جدایش نسبی سرامیک از پلیمر و طرحواره‌های این مناطق که با استفاده از نرم‌افزار متریال پلاس بدست آمده است را نشان می‌دهد. با استفاده از این نرم‌افزار رنگ زمینه هر دو تصویر قسمت‌های غنی و فقیر از PZT به یک میزان افزایش یافت و درصد نسبی فاز سرامیک (نواحی روشن) و فاز پلیمر (نواحی تیره) در هر یک از نواحی غنی و فقیر از PZT اندازه‌گیری شد. نتیجه بررسی‌های انجام شده با استفاده از این نرم‌افزار نشان داد که اختلاف درصد فاز سرامیک در دو ناحیه با مقدار فاز سرامیک کم و زیاد حدود ۱۳ درصد است.



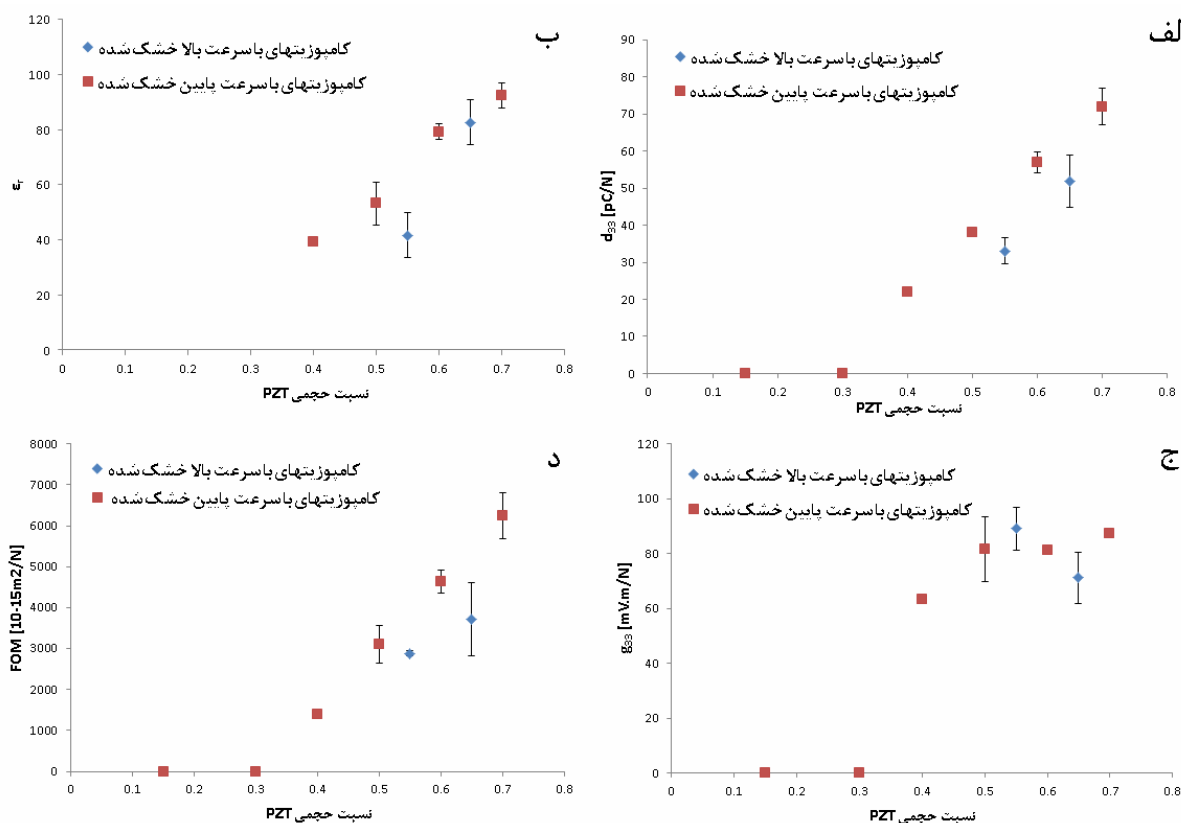
شکل ۶- تصاویر SEM مناطق غنی و فقیر از سرامیک در کامپوزیت حاوی جدایش نسبی سرامیک از پلیمر و طرحواره‌های این مناطق که با استفاده از نرم‌افزار متریال پلاس بدست آمده است: الف) تصویر SEM قسمت فقیر از سرامیک، ب) تصویر SEM قسمت غنی از سرامیک، ج) طرحواره قسمت فقیر از سرامیک و د) طرحواره قسمت غنی از سرامیک

با توجه به داده‌های نشان داده شده در شکل الف-۷ مشاهده می‌شود که ضریب بار پیزوالکتریک با افزایش کسر حجمی PZT به صورت خطی افزایش می‌یابد، بدیهی است که این افزایش را می‌توان به جایگزینی فازی با ضریب بار پیزوالکتریک زیاد (PZT) به جای فازی با ضریب بار پیزوالکتریک کم (PVDF) نسبت داد. آنچه که در اینجا بسیار جالب توجه به نظر می‌رسد آن است که کامپوزیت‌های تهیه شده با سرعت خشکایش کم نسبت به کامپوزیت‌های ساخته شده با سرعت خشکایش زیاد ضریب بار پیزوالکتریک بیشتری از خود نشان می‌دهند. اختلاف مقدار ضریب بار پیزوالکتریک بین این کامپوزیت‌ها را می‌توان نواحی غنی از PZT نسبت داد که به نشان دادن خواصی معادل با خواص کامپوزیتی همگن با کسر حجمی سرامیک زیادتر منجر شده است و این می‌تواند به برهم‌کنش ممان‌های دو قطبی الکتریکی مربوط باشد.

با توجه به داده‌های نشان داده شده در شکل ب-۷ دیده می‌شود که ثابت دی‌الکتریک با افزایش کسر حجمی PZT افزایش یافته است. PZT ثابت دی‌الکتریک زیادتری نسبت به PVDF دارد لذا با جایگزین شدن PZT به جای بخشی از PVDF ثابت دی‌الکتریک نسبی افزایش یافته است.

همانطور که در شکل‌های الف-۷ و ب-۷ دیده شد ضریب بار پیزوالکتریک و ثابت دی‌الکتریک نسبی با افزایش کسر حجمی PZT افزایش می‌یابند. با توجه به تأثیر معکوس هر یک از این پارامترها بر روی ضریب ولتاژ پیزوالکتریک و اینکه شیب افزایش ثابت دی‌الکتریک کامپوزیت‌های با سرعت خشکایش زیاد از شیب افزایش ضریب بار پیزوالکتریک بیشتر بوده است، ضریب ولتاژ پیزوالکتریک آن‌ها روندی نزولی را نشان می‌دهد [۱۶] (شکل ج-۷). به‌طور کلی بیشینه مقدار ضریب ولتاژ پیزوالکتریک در محدوده ۵۵ تا ۶۰ درصد حجمی سرامیک حاصل شده است.

همانطور که در شکل د-۷ پیداست، ضریب شایستگی با افزایش کسر حجمی PZT افزایش یافته که به افزایش g_{33} و d_{33} در محدوده کسر حجمی آزمایش شده نسبت داد. همچنین مشاهده می‌شود که ضریب شایستگی برای کامپوزیت‌های با بافت جدایش یافته نسبت به کامپوزیت‌های همگن بیشتر است. این مساله مربوط به زیادتر بودن ضریب بار پیزوالکتریک و تقریباً همسان بودن ضریب ولتاژ پیزوالکتریک این کامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت‌های همگن است.



شکل ۷- نمودار وابستگی خواص دی‌الکتریکی و پیزوالکتریکی به کسر حجمی سرامیک در کامپوزیت‌های PZT-PVDF: (الف) ضریب بار پیزوالکتریک، (ب) ثابت دی‌الکتریک نسبی، (ج) ضریب ولتاژ پیزوالکتریک و (د) ضریب شایستگی پیزوالکتریک

۴- نتیجه گیری

با استفاده از روش ریخته‌گری نواری کامپوزیت‌های PZT-PVDF با الگوی اتصال ۳-۰ با سرعت‌های خشک‌کشی زیاد و کم ساخته شد. مطالعات دی‌الکتریکی و پیزوالکتریکی انجام شده بر روی کامپوزیت‌های ساخته شده نشان داد که با افزایش کسر حجمی PZT ضریب بار پیزوالکتریک و ثابت دی‌الکتریک کامپوزیت افزایش می‌یابد. بررسی‌های انجام شده بر روی پراکندگی دانه‌های PZT درون فاز زمینه PVDF با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشان داد که در کامپوزیت‌های با سرعت خشک‌کشی زیاد همگنی کامل بدست آمده در حالی که در کامپوزیت‌های با سرعت خشک‌کشی کم جدایشی در بافت بوجود آمده است به طوری که مناطقی با اختلاف کسر حجمی PZT-پلیمر در ابعاد میلیمتری ایجاد شده است. این جدایش بافت ایجاد شده در اثر استفاده از خشک‌کن با سرعت خشک‌کشی کم موجب بهبود خواص پیزوالکتریک شده است که این به دلیل ایجاد یک ساختار حاوی مناطق غنی‌تر از سرامیک در لایه‌ی کامپوزیتی است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از سازمان جهاد و خودکفایی ندسا و معاونت پژوهشی دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) به خاطر حمایت مالی براساس قراردادهای شماره ۲۵/۳۸۷۹ د و ۱/۷۲۵۵۰ د سپاس‌گزاری می‌کنند.

مراجع

- [1] R. E. Newnham, "Properties of materials: Anisotropy, Symmetry, Structure", Oxford University Press, 87-102 (2005).
- [2] K. M. Nair, A. S. Bhalla, T. K. Gupta, S. Hirano, B. V. Hiremath, J. H. Jean, R. Pohanka, "Dielectric materials and devices", The American Ceramic Society, 355-368 (2002).
- [3] K. Uchino, "Advanced piezoelectric materials: Science and technology", Woodhead, 34-38 (2010).
- [4] Safari, B. Jadidian, E. K. Akdogan, "Piezoelectric composites for transducer applications", *Comprehensive Composite Materials*, 5, 533-561 (2000).
- [5] H. S. Nalwa, "Ferroelectric Polymers: Chemistry, Physics, and Applications", Marcel Dekker, 183-200 (1995).
- [6] J. D. W. Madden, "Dielectric elastomers as electromechanical transducers", Oxford, 16-18 (2007).
- [7] E. Riande and R. Diaz-Calleja, "Electrical Properties of Polymers", Marcel Dekker, 523-528 (2004).

- [8] Safari, "development of piezoelectric composites for transducers", *Journal of Physics III*, 4, 1129-1149(1994).
- [9] R. Gregorio, M. Cestari and F. E. Bernardino, "Dielectric behavior of thin films of β -PVDF/PZT and β -PVDF/BaTiO₃ composites", *Journal of Materials Science*, 31, 2925-2930 (1996).
- [10] L. M. Zhang, Q. Shen and D. You, "Preparation and properties of 0-3 PZT/PVDF piezoelectric composite", *Key Engineering Materials*, 249, 129-132 (2003).
- [11] Y. H. Son, S. Y. Kweon, S. J. Kim, Y. M. Kim, T. W. Hong and Y. G. Lee, "Fabrication and electrical properties of PZT-PVDF 0-3 type composite film", *Integrated Ferroelectrics*, 88, 44-50 (2011).
- [12] D. K. Das-Gupta and M. J. Abdullah, "Electroactive properties of polymer-ceramic composites", *Ferroelectrics*, 87, 213-228 (2011).
- [13] E. Venkatragavaraj, B. Satish, P. R. Vinod and M. S. Vijaya, "Piezoelectric properties of ferroelectric PZT-polymer composites", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, 487-492 (2001).
- [14] Seema, K. R. Dayas, J. M. Varghese, "PVDF-PZT-5H composites prepared by hot press and tape casting techniques", *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 146-151 (2007).
- [15] ع. سلیمی و ع. ا. یوسفی، "پارامترهای موثر در پلاریزاسیون فیلم‌های پلیمری برای ساخت سنسورهای پیزوالکتریک"، هجدهمین کنفرانس بین‌المللی برق، تهران (۱۳۸۲).
- [16] J. Moulson and J. M. Herbert, "Electroceramics: materials, properties and application", Wiley, 344-354 (2003).

بررسی رفتار الکتروشیمیایی کربن اکتیو و کامپوزیت‌های کربن اکتیو / اکسید نیکل به عنوان الکترود در ابرخازن‌ها

نرجس باقری^۱، علیرضا آقایی^۱، محمد یگانه قطبی^۲، احسان مرزبان راد^۱

^۱ پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ^۲ گروه سرامیک، دانشگاه ملایر، ملایر

nbs1384@yahoo.com

چکیده: هدف از این تحقیق بررسی رفتار الکتروشیمیایی اثر مقدار کربن اکتیو در الکترودهای تهیه شده از کامپوزیت‌های کربن اکتیو/اکسید نیکل (NiO/AC) در محلول الکترولیت KOH:1M و در سیستم سه الکترودی می‌باشد. چهار ترکیب مختلف از کامپوزیت ذکر شده، تهیه و رفتار ولتامتری چرخه‌ای آنها با کربن اکتیو مقایسه شد. همچنین با استفاده از روش گالوانوستاتیک شارژ-تخلیه، ظرفیت ویژه خازنی آنها در پنجره‌های پتانسیل مثبت و منفی بررسی شد. نتایج نشان داد حضور اکسید نیکل در الکترودهای کامپوزیتی کربن اکتیو/اکسید نیکل (NiO/AC)، باعث افزایش پنجره پتانسیل از ۰/۲V/SSCE در کربن اکتیو به حدود ۰/۵V/SSCE در کامپوزیت‌ها می‌شود. همچنین، با افزایش مقدار کربن، امکان استفاده از آنها در جریان‌های پایین کمتر می‌شود. کامپوزیت تهیه شده با نسبت وزنی کربن به نیکل، ۰/۴۲۶ ظرفیت ویژه بیشتری در مقایسه با الکترودهای دیگر دارد. **کلید واژه:** ابرخازن، کربن اکتیو، کامپوزیت کربن/اکسید نیکل.

۱- مقدمه

ابرخازن‌ها یا خازن‌های الکتروشیمیایی^۱ ابزارهای الکترونیکی هستند که قابلیت ذخیره انرژی بیشتری در مقایسه با خازن‌های سنتی را دارند [۱]. اهمیت این گروه از ابزارها نسبت به باتری‌ها در رهایش سریع تر انرژی می‌باشد. اگرچه در طی دهه گذشته، تحقیقات زیادی برای پیشرفت این گروه از ابزارها صورت گرفته است، اما هنوز موضوع تحقیقات بسیاری از محققان و مراکز تحقیقاتی می‌باشد.

مواد کربنی به‌ویژه کربن اکتیو^۲، با سطح ویژه زیاد، شناخته شده‌ترین موادخازنی برای ذخیره انرژی در تهیه ابرخازن‌ها هستند. در این دسته از مواد، قابلیت ذخیره انرژی مطابق با مکانیزم لایه دوتایی^۳ است. در این مکانیزم، بارهای الکتریکی در سطح بین مواد خازنی و الکترولیت، مسئول ذخیره انرژی هستند [۱].

ماده مناسب دیگر برای تهیه الکترود ابرخازن‌ها، اکسید رتنیوم (RuO₂) است که بر اساس واکنش‌های اکسایش و کاهش^۴ قابلیت ذخیره انرژی را دارد (مکانیزم شبه خازنی^۵) [۱-۳]. از آنجاییکه ترکیبات رتنیومی، مواد کمیاب و گرانبه‌ای می‌باشند،

^۱ Supercapacitor

^۲ AC:activated carbon

^۳ Electric Double Layer Capacitor(EDLC)

^۴ Redox

^۵ Psoudocapacity

استفاده از آنها محدود می‌باشد. به همین دلیل تلاش‌های زیادی صورت می‌گیرد تا سایر ترکیبات فلزی و همچنین مواد پلیمری را جایگزین ترکیبات رتنیومی کنند [۲، ۴].

ترکیبات دارای نیکل بویژه اکسید نیکل، از مهمترین ترکیباتی هستند که برای تهیه الکترودهای ابرخازن، استفاده می‌شوند. بیشتر گزارش‌های منتشر شده در زمینه رفتار خازنی این ترکیبات، به روش‌های مختلف سنتز می‌پردازد که هدف از آن، تهیه اکسید نیکل با مورفولوژی‌های مختلف و قابلیت ذخیره انرژی زیاد می‌باشد [۵-۹].

در زمینه تهیه کامپوزیت‌های NiO/AC نیز گزارش‌های زیادی منتشر شده است [۱۰-۱۳]. این مطالعات به منظور استفاده از هر دو مکانیزم ذخیره انرژی یعنی لایه دوتایی الکتریکی و شبه‌خازنی صورت گرفته است. گزارش‌های منتشر شده در این زمینه به بررسی خواص بدست آمده از روش‌های مختلف سنتز و استفاده از انواع کربن‌ها می‌پردازد. اما تاکنون گزارشی در زمینه اثر مقدار کربن اکتیو بر ظرفیت خازنی اکسید نیکل مشاهده نشده است. همچنین در همه تحقیقات منتشر شده در زمینه این کامپوزیت‌ها، که در سیستم سه الکترودی انجام شده است، تنها به بررسی خواص در محدوده پتانسیل مثبت می‌پردازند. در این تحقیق، چهار ترکیب مختلف کامپوزیت NiO/AC (دارای مقادیر مختلف کربن) بررسی و نتایج آن با کربن اکتیو مورد استفاده در تهیه کامپوزیت‌ها مقایسه می‌گردد. این مقایسه، شامل پنجره پتانسیل، شکل منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای، ظرفیت خازنی در پنجره‌های پتانسیل مثبت و برای اولین بار در پنجره پتانسیل منفی و بررسی مکانیزم ذخیره انرژی می‌باشد.

۲- آزمایش‌ها

برای سنتز مواد خازنی (کامپوزیت‌های NiO/AC) از کربن اکتیو Norit® SX ULTRA استفاده شد. با استفاده از دستگاه سونیکیتور، مقادیر ۰/۲۵، ۱، ۲ و ۴ گرم کربن اکتیو در ۱۰۰ cc آب مقطر پخش شد. سپس ۰/۰۲ مول نیترات نیکل^۱ در سوسپانسیون بدست آمده حل شد M (۰/۲). در مرحله بعد، محلول (۰/۵ NaOH) به صورت قطره‌ای و تحت همزن مغناطیسی، به سوسپانسیون تهیه شده، اضافه شد تا pH سوسپانسیون به عدد ۸ برسد. ذرات رسوب داده شده در سوسپانسیون، با استفاده از سانتریفیوژ جدا و با آب مقطر و الکل شستشو داده شدند. رسوب بدست آمده در دمای ۴۵ °C به مدت یک شب خشک و سپس در دمای ۲۵۰ °C به مدت ۴ ساعت در محیط هوا نگهداری شد. این مواد خازنی با نام Ni0.5، Ni0.25، Ni1 و Ni4 نامگذاری شدند که به ترتیب نشان‌دهنده حضور مقدار ۰/۲۵، ۰/۵، ۱ و ۴ گرم کربن در ۱۰۰ cc محلول اولیه است.

برای تهیه الکتروده، مواد خازنی سنتز شده، با پلیوینیلیدینفلوراید^۲ و استیلین سیاه^۳ به نسبت وزنی ۷۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ در محلول NMP^۴ به مدت یک شب توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد تا جوهر غلیظ و هموزنی بدست آید. با استفاده از یک قلم مو، سوسپانسیون بدست آمده بر روی ورق‌های نیکل به عنوان الکتروده جمع‌کننده^۵ به قطر ۱ cm لایه نشانی شده و به مدت یک شب در دمای ۷۰ °C خشک شدند. میانگین وزن لایه نشانداده شده بر روی هر الکتروده حدود ۲/۵ mg بود.

^۱ Ni(NO₃)₂·6H₂O

^۲ PVDF: Polyvinylidene difluoride

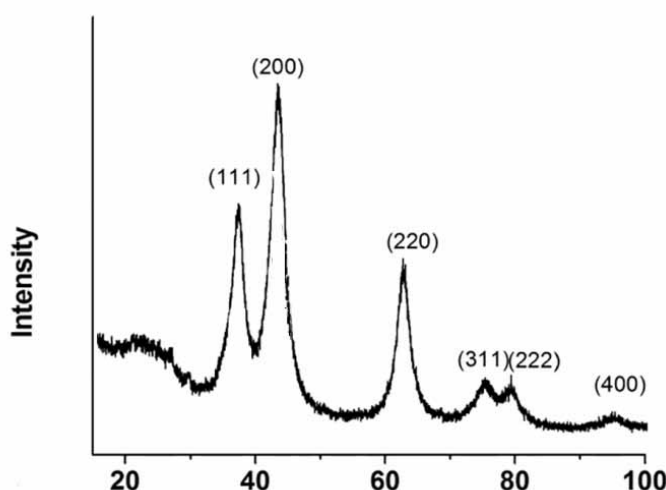
^۳ Acetylene Black

^۴ N-methylpyrrolidione

^۵ Collect Electrode

بررسی فازی نمونه NiO_{0.5} با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (Diffractometer Siemens D5000) صورت گرفت. بررسی میکروساختاری با دستگاه SEM (ZEISS) مجهز به آنالیز عنصری EDAX انجام شد. برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی از دستگاه Autolab potentiostat PGSTAT 100 و نرم‌افزار GPES استفاده شد. روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و گالوانواستاتیک شارژ-تخلیه برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای کاری، استفاده شد. همه آزمایش‌ها با استفاده از سلول Teflon Swagelok® و در سیستم سه الکترودی انجام گرفت. ورقه‌های کربنی با ضخامت ۱۹۰ میکرون (Toray, Electrochem. Inc., USA) به عنوان الکتروده شمارنده^۱ و الکتروده ۳M NaCl با Ag/AgCl با علامت اختصاری SSCE، (۰/۲۱) ولت در مقابل الکتروده مرجع هیدروژن) به عنوان الکتروده مرجع انتخاب شد. الکتروده کاری و شمارنده با استفاده از صفحات کاغذی^۲ از هم‌دیگر جدا شدند. در این تحقیق، دانسیته جریان‌های ولتامتری چرخه‌ای و گالوانواستاتیک بر حسب وزن کل الکتروده و پارامترهای الکتریکی بر اساس وزن مواد خازنی (وزن کربن اکتیو و مواد کامپوزیتی به ترتیب در الکترودهای تهیه شده از کربن اکتیو و کامپوزیت‌ها) محاسبه و گزارش می‌شود.

۳- بحث و نتیجه‌گیری

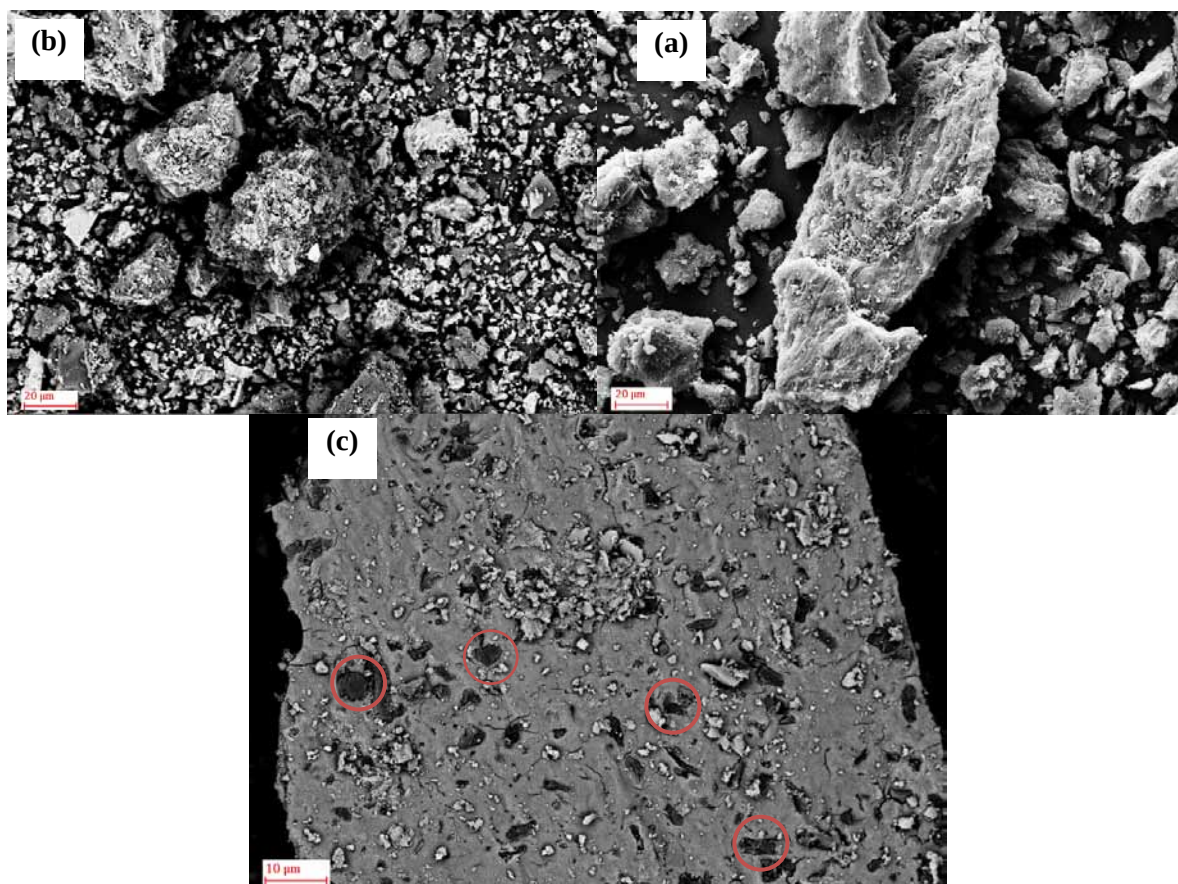


شکل ۱- آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونه NiO_{0.5}

پراش اشعه ایکس نمونه NiO_{0.5} در شکل ۱ مشاهده می‌شود. موقعیت پیک‌ها در شکل ۱ نشان‌دهنده صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲) و (۴۰۰) فاز NiO با شماره کارت (JCPDS card 00-047-1049) می‌باشد. همچنین پیک پهن در حدود ۲۰ درجه مربوط به حضور کربن اکتیو در نمونه است [۱۳]. مطابق با این شکل هیچ پیک اضافی که نشان‌دهنده حضور ناخالصی‌هایی از جمله هیدروکسید نیکل در نمونه باشد، مشاهده نمی‌شود.

^۱ Counter Electrode

^۲ Glassy fibrous paper sheet Whatman, GF/A



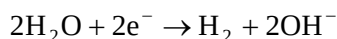
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه (a) کربن اکتیو، (b) کامپوزیت Ni0.5 و (c) تصویر الکترون‌های برگشتی از نمونه Ni0.5 (آنالیز عنصری از سطوح مشخص شده با دایره‌های قرمز رنگ نشان می‌دهد این سطوح نسبت به سایر مناطق مقدار کربن بیشتری دارند).

شکل ۲(a) تصویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های کربن اکتیو را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود ذرات کربنی دارای محدوده وسیعی از اندازه‌ها هستند. تصویر میکروسکوپ الکترونی ۲(b) از نمونه کامپوزیتی Ni0.5 نیز نشان می‌دهد که توزیع اندازه ذرات مشابه با نمونه کربن اکتیو می‌باشد. شکل ۲(c)، تصویر بدست آمده از الکترون‌های برگشتی را در نمونه Ni0.5 نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده با استفاده از آنالیز edax در قسمت‌های مختلف نمونه نشان می‌دهد اگرچه در همه سطح نمونه، حضور کربن و نیکل قابل شناسایی است، اما در قسمت‌هایی از نمونه که در تصویر ۲(c) به رنگ تیره‌تر مشاهده می‌شود (به عنوان مثال محصور در دایره‌های قرمز رنگ)، مقادیر کربن بیشتر از سایر مناطق است. این نتیجه، نشان می‌دهد اکسید نیکل روی سطوح کربن و به صورت نایک‌نواخت تشکیل می‌شود.

روش ولتامتری چرخه‌ای^۱ روشی متداول برای بررسی خواص الکتروشیمیایی و تعیین پنجره پتانسیل مواد در کاربردهای ابرخازنی می‌باشد. به منظور بررسی خواص الکتروشیمیایی مواد، رفتار ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای تهیه شده از کربن اکتیو، در پنجره

¹ Cyclic Voltammetry

پتانسیل $[-1V_{/SSCE}, 0/25V_{/SSCE}]$ در محیط قلیایی (KOH 1M) بررسی شد (شکل ۳(a)). مطابق با این شکل، پیکی که نشان‌دهنده حضور واکنش‌های اکسایش-کاهش در این پنجره پتانسیل باشد، مشاهده نمی‌شود. این شکل ولتامتری که مشخصه مواد کربنی است، ناشی از مکانیزم لایه دوتایی است. در پتانسیل $-1V_{/SSCE}$ ، شروع افزایش ناگهانی جریان مشاهده می‌شود که مربوط به تجزیه آب و آزاد شدن گاز هیدروژن مطابق با واکنش زیر است [۱۴].

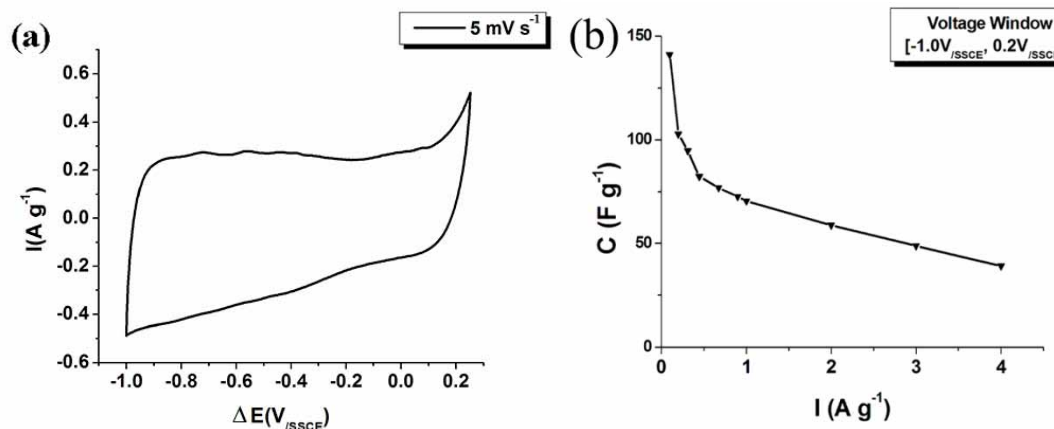


در ناحیه پتانسیل‌های مثبت نیز، افزایش جریان در پتانسیل بیشتر از $0/25V_{/SSCE}$ ، مربوط به تجزیه آب و آزاد شدن گاز اکسیژن و یا اکسید شدن کربن اکتیو و تشکیل گاز دی اکسید کربن می‌باشد [۱۴]. با توجه به افزایش شدید جریان در انتهای ناحیه پتانسیل مثبت، به نظر می‌رسد پنجره پتانسیل $[-1V_{/SSCE}, 0/25V_{/SSCE}]$ مناسب‌ترین دامنه پتانسیل برای کربن اکتیو مورد استفاده در این تحقیق می‌باشد.

بهترین روش برای اندازه‌گیری ظرفیت ویژه مواد خازنی، روش گالوانواستاتیک شارژ-تخلیه می‌باشد. معادله زیر برای محاسبه ظرفیت ویژه با استفاده از این روش استفاده می‌شود.

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta E} \quad (1)$$

در این رابطه، $C_s (F g^{-1})$ ، ظرفیت ویژه، $I (A)$ ، $\Delta t (s)$ ، $\Delta E (V)$ و $m (g)$ به ترتیب جریان، زمان تخلیه، پنجره پتانسیل مورد استفاده و جرم مواد خازنی (جرم کربن اکتیو یا کامپوزیت‌ها) روی الکتروود کاری می‌باشد.



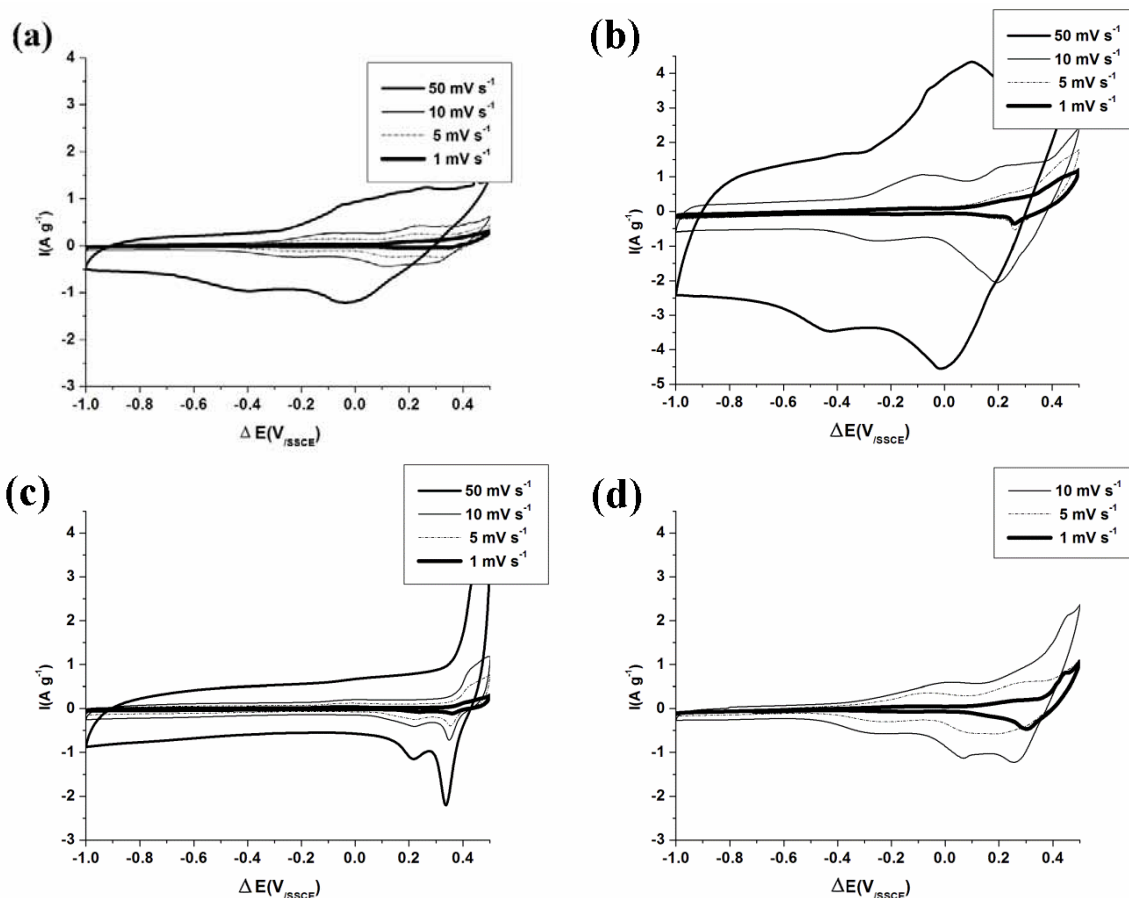
شکل ۳- (a) منحنی ولتامتر چرخه‌ای الکترود کربن اکتیو در سیستم سه الکترودی در پنجره پتانسیل

$[-1/0V_{/SSCE}, 0/25V_{/SSCE}]$ ؛ (b): تغییرات ظرفیت ویژه با دانسیته جریان در شرایط جریان ثابت در پنجره پتانسیل

$1 M. KOH$: الکترولیت: $[-1/0V_{/SSCE}, 0/25V_{/SSCE}]$

شکل ۳(b) نتایج حاصل از ظرفیت کربن اکتیو را در جریان‌های مختلف از $0/1 A g^{-1}$ تا $4 A g^{-1}$ در پنجره پتانسیل $[-1V_{/SSCE}, 0/25V_{/SSCE}]$ نشان می‌دهد. چنانچه انتظار می‌رود با افزایش دانسیته جریان، ظرفیت ویژه کاهش می‌یابد. ماکزیمم ظرفیت ویژه این ماده $140 F g^{-1}$ در جریان $0/1 A g^{-1}$ است.

نتایج ولتامتری چرخه‌ای در نمونه‌های کامپوزیتی NiO/AC با درصدهای مختلف کربن در شکل ۴ ارائه شده است.



شکل ۴- منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکتروکاتود (a: Ni_{0.25}; (b: Ni_{0.5}; (c: Ni₁; و (d: Ni₄) (الکترولیت: 1 M. KOH)

چنانچه مشاهده می‌شود، در نمونه‌های کامپوزیتی، امکان افزایش پتانسیل تا حدود $0.5V/SSCE$ وجود دارد. مقایسه منحنی‌های بدست آمده از الکترودهای کامپوزیتی (شکل ۴) با منحنی بدست آمده از الکتروکاتود کربن اکتیو (شکل ۳(a)) نشان می‌دهد با حضور اکسید نیکل در الکترودهای کامپوزیتی، واکنش‌های ناخواسته تجزیه آب و اکسید شدن کربن، از $0.25V/SSCE$ در الکتروکاتود کربن اکتیو به حدود $0.5V/SSCE$ در الکترودهای کامپوزیتی افزایش می‌یابد. از آنجا که میزان ذخیره انرژی، در خازن‌ها علاوه بر اینکه وابسته به ظرفیت خازنی است، همچنین وابسته به توان دو پنجره پتانسیل است، بنابراین افزایش پنجره پتانسیل موجب افزایش ذخیره انرژی در خازن‌ها می‌شود. همچنین جفت پیک‌های مشاهده شده در ولتامتری چرخه‌ای در همه نمونه‌های کامپوزیتی، ناشی از واکنش‌های اکسایش-کاهش اکسید نیکل در کامپوزیت‌ها است. محققان، واکنش‌های اکسایش و کاهش در اکسید نیکل را ناشی از تبدیل Ni^{2+} به Ni^{3+} در مرحله شارژ و واکنش معکوس در مرحله تخلیه مطابق با واکنش زیر گزارش کرده‌اند [۵، ۶].



همچنین گزارش‌هایی نیز مربوط به واکنش اکسایش Ni^{2+} به Ni^{3+} و سپس Ni^{4+} منتشر شده است [۱۵].

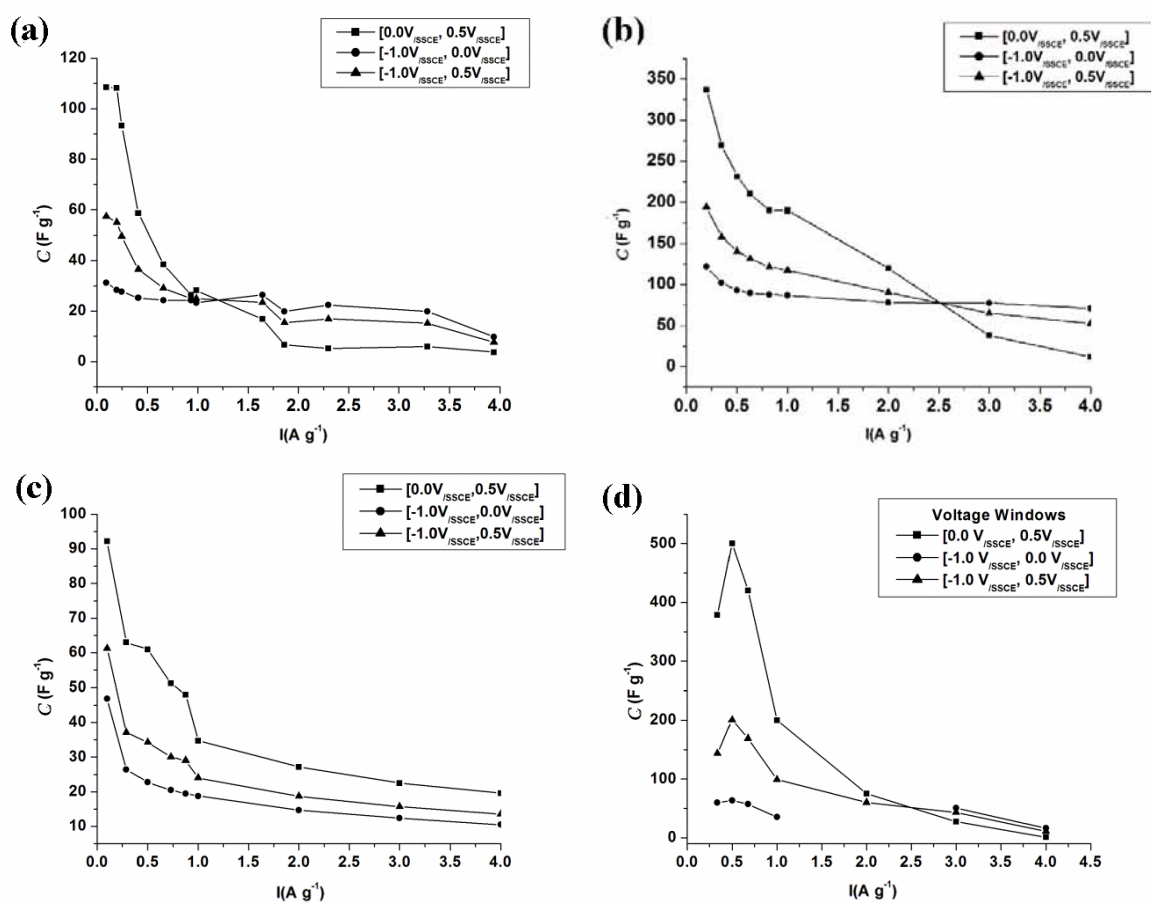
مکانیزم لایه دوتایی که عامل ذخیره انرژی در کربن اکتیو در پتانسیل‌های پایین می‌باشد (شکل ۲)، در نمونه‌های کامپوزیتی نیز نقش مهمی در ذخیره انرژی در پتانسیل‌های پایین دارد.

روش گالوانواستاتیک شارژ-تخلیه در پنجره پتانسیل $[-1/0 V_{SSCE}, 0/5 V_{SSCE}]$ برای الکترودهای کامپوزیتی انجام شد و با استفاده از معادله ۱ در پنجره‌های پتانسیل $[-1/0 V_{SSCE}, 0/0 V_{SSCE}]$ ، $[0/0 V_{SSCE}, 0/5 V_{SSCE}]$ و $[0/0 V_{SSCE}, 0/5 V_{SSCE}]$ محاسبه شد. نتایج حاصل از این آنالیز در منحنی‌های شکل ۵ ارائه شده است.

در نمونه‌های Ni0.5 و Ni1 امکان اندازه‌گیری ظرفیت خازنی در جریان $0/1 A g^{-1}$ با استفاده از روش گالوانواستاتیک شارژ-تخلیه وجود ندارد (بدلیل عدم امکان افزایش ولتاژ تا $0/5 V_{SSCE}$ در جریان $0/1 A g^{-1}$). در نمونه Ni4 نیز، بررسی ظرفیت خازنی در جریان‌های $0/3 A g^{-1}$ و کمتر وجود ندارد. احتمالاً رفتار این نمونه‌ها، بدلیل انجام واکنش‌های ناخواسته در سیستم مربوط به حضور کربن اکتیو به مقدار قابل توجه می‌باشد. (آزاد شدن اکسیژن و دی اکسید کربن در پتانسیل‌های نسبتاً پایین در محیط‌های قلیایی) [۱۴].

در نمونه Ni0.25 (شکل ۵(a))، که کمترین مقدار کربن را در بین نمونه‌ها دارد، در جریان‌های از $4 A g^{-1}$ تا حدود $1/5 A g^{-1}$ ظرفیت در محدوده پتانسیل‌های مثبت $[0/0 V_{SSCE}, 0/5 V_{SSCE}]$ که بیشتر ناشی از واکنش‌های اکسایش-کاهش و مکانیزم شبه‌خازنی است، از محدوده پتانسیل‌های منفی $[-1/0 V_{SSCE}, 0/0 V_{SSCE}]$ کمتر است. با کاهش دانسیته جریان، این روند معکوس می‌شود و در حالیکه ظرفیت در محدوده پتانسیل‌های منفی افزایش قابل توجهی ندارد (مشخصه مکانیزم لایه دوتایی)، در ناحیه پتانسیل‌های مثبت، ظرفیت به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد (مشخصه مکانیزم شبه‌خازنی). در نمونه Ni0.5، روند تغییر سیر افزایش ظرفیت با کاهش دانسیته جریان در جریان‌های حدود $2/5 A g^{-1}$ اتفاق می‌افتد و در نمونه Ni1 در همه دانسیته‌های جریان، ظرفیت در محدوده پتانسیل منفی کمتر از محدوده پتانسیل مثبت است. با افزایش کربن به مقدار ۴ گرم (نمونه Ni4) در دانسیته‌های جریان زیاد، تفاوت چندانی بین ظرفیت ویژه در محدوده پتانسیل‌های مثبت و منفی وجود ندارد، اما در دانسیته‌های جریان پایین، ظرفیت در پتانسیل‌های مثبت بسیار بیشتر از محدوده منفی است که نشان دهنده غالب بودن مکانیزم شبه‌خازنی در دانسیته‌های جریان پایین (ناشی از حضور اکسید نیکل) است.

با مقایسه نتایج بدست آمده در شکل ۵، مشاهده می‌شود ظرفیت ویژه نمونه Ni0.5، در کل پنجره پتانسیل $[0/5 V_{SSCE}]$ ، از همه نمونه‌های کامپوزیتی (به استثنا نمونه Ni4 در دانسیته جریان $0/5 A g^{-1}$) و همچنین کربن اکتیو بیشتر است و تقریباً امکان استفاده از آن در دانسیته‌های جریان پایین نیز می‌باشد. در حالیکه در نمونه Ni4، در دانسیته جریان $0/5 A g^{-1}$ ، مقدار ظرفیت ویژه $200 F g^{-1}$ است که بیشتر از مقدار $141 F g^{-1}$ در دانسیته جریان $0/1 A g^{-1}$ در نمونه کربنیو $194 F g^{-1}$ در دانسیته جریان $0/2 A g^{-1}$ در نمونه Ni0.5 است. بنابراین به نظر می‌رسد این نمونه بهترین ترکیب را فقط در دانسیته جریان $0/5 A g^{-1}$ در کل رنج پتانسیل دارد. البته با مقایسه نتایج شکل ۵ مشاهده می‌شود این ترکیب بیشترین ظرفیت را در رنج پتانسیل مثبت $[0/0 V_{SSCE}, 0/5 V_{SSCE}]$ ، و در جریان‌های $1 A g^{-1}$ و $0/5 A g^{-1}$ دارد.



شکل ۵- ظرفیت ویژه بر حسب دانسیته جریان در نمونه‌های (a) Ni0.25؛ (b) Ni0.5؛ (c) Ni1 و (d) Ni4 در سیستم سه الکترودی در سه پنجره پتانسیل ($[0.5V_{/SCE}/0V_{/SCE}]$ ، $[0V_{/SCE}/-1V_{/SCE}]$ و $[0.5V_{/SCE}/-1V_{/SCE}]$) (الکترولیت: 1 M. KOH)

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، رفتار الکتروشیمیایی کربن اکتیو، و چهار ترکیب مختلف کامپوزیتی آن با اکسید نیکل با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و گالوانواستاتیک شارژ-تخلیه بررسی شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد با افزودن اکسید نیکل به کربن در طی فرآیند سنتز، پنجره پتانسیل کامپوزیت‌ها در الکترولیت KOH (1M) از $0.2V_{/SCE}$ به حدود $0.5V_{/SCE}$ افزایش می‌یابد. نمونه Ni0.5 تقریباً بیشترین ظرفیت ویژه را در بین نمونه‌ها و در همه دانسیته‌های جریان دارد، علاوه بر اینکه قابل استفاده در دانسیته‌های جریان پایین نیز است. نمونه Ni4 مناسب‌ترین ترکیب برای استفاده در رنج پتانسیل‌های مثبت و جریان‌های $1 A g^{-1}$ و $0.5 A g^{-1}$ است.

- [1] Conway, B. E., *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Application*. 1999.
- [2] Adekunle, A., et al., Supercapacitive Properties of Symmetry and the Asymmetry Two Electrode Coin Type Supercapacitor Cells Made from MWCNTS/Nickel Oxide Nanocomposite. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2011. 6: p. 4760- 4774.
- [3] Patake, V. D. and C. D. Lokhande, Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO₂) thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 2008. 254(9): p. 2820-2824.
- [4] Ghenaatian, H. R., M. F. Mousavi, and M. S. Rahmanifar, High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymers: Self-doped polyaniline and polypyrrole nanofibers. *Electrochimica Acta*, 2012. 78(0): p. 212-222.
- [5] Cheng, J., G.-P. Cao, and Y.-S. Yang, Characterization of sol-gel-derived NiOx xerogels as supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2006. 159(1): p. 734-741.
- [6] Khairy, M. and S. A. El-Safty, Mesoporous NiO nanoarchitectures for electrochemical energy storage: influence of size, porosity, and morphology. *RSC Advances*, 2013. 3(45): p. 23801-23809.
- [7] Kim, S.-I., et al., Facile Route to an Efficient NiO Supercapacitor with a Three-Dimensional Nanonetwork Morphology. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011. 3(5): p. 1596-1603.
- [8] Lee, J. W., et al., Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and template-free method for high performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2011. 56(13): p. 4849-4857.
- [9] Liu, M., et al., Synthesis of porous NiO using NaBH₄ dissolved in ethylene glycol as precipitant for high-performance supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2013. 107(0): p. 9-15.
- [10] Lota, K., A. Sierczynska, and G. Lota, Supercapacitors Based on Nickel Oxide/Carbon Materials Composites. *International Journal of Electrochemistry*, 2011. 2011.
- [11] Lu, W., et al., Nanocomposite Electrodes for High-Performance Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011. 2(6): p. 655-660.
- [12] Marcinauskas, L., Ž. Kavaliauskas, and V. Valinčius, Carbon and Nickel Oxide/Carbon Composites as Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Materials Science & Technology*,

2012. 28(10): p. 931-936.
- [13] Wang, Y., et al., One-pot synthesis of nickel oxide–carbon composite microspheres on nickelfoam for supercapacitors. *Journal of Materials Science*, 2012. 47(5): p. 2182-2187.
- [14] Sun, X., et al., A comparative study of activated carbon-based symmetric supercapacitors in Li₂SO₄ and KOH aqueous electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012. 16(8): p. 2597-2603.
- [15] Boschloo, G. and A. Hagfeldt, Spectroelectrochemistry of Nanostructured NiO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. 105(15): p. 3039-3044.

مدل سازی فرآیند خشک شدن مخلوط اشباع خاک رس و انقباض قطعه در طی فرآیند

خلیل خلیلی، سید یوسف احمدی بروغنی، محسن باقریان

دانشگاه بیرجند

M.bagherian@gmail.com

چکیده: در طی خشک شدن سرامیک‌ها به خاطر وجود گرادیان‌های رطوبت، حرارت و فشار، تنش‌هایی در قطعه ایجاد می‌شود. ایجاد و گسترش مدلی جهت توصیف فرآیند خشک کردن محیط‌های متخلخل و بررسی اثرات ناشی از آن شامل تنش‌ها و انقباضات ضروری است. در این تحقیق با در نظرگیری همزمان فرآیندهای انتقال حرارت، انتقال جرم، انتقال ممتوم و تاثیر انقباضات، مدلی جهت ارزیابی تنش‌ها و انقباض ناشی از خشک شدن مخلوط اشباع خاک رس و آب به کمک اجزاء محدود ارائه شده است. با استفاده از معادلات بقای ممتوم، تغییر شکل‌ها و تنش‌ها برای هر فاز محاسبه شده است. در این مدل فرض شده است که در مرحله اول خشک شدن، حرکت آب از داخل قطعه به سطح آن توسط قانون داریسی انجام می‌شود و نیروی لازم جهت این انتقال به کمک گرادیان فشار تامین می‌گردد. آزمایشات تجربی جهت محاسبه پارامترهای مورد نیاز مدل انجام شد. مدل به کمک اجزاء محدود حل و نتایج با منحنی‌های خشک شدن حاصل از آزمایشات تجربی مقایسه گردید. در این تحقیق مشخص شد که عامل اصلی انتقال رطوبت از نظر فیزیکی گرادیان فشار منافذ است.

کلید واژه: خشک شدن، تغییرات ضخامت، ترک برداشتن، مدول یانگ، انتقال همزمان جرم و حرارت.

۱- مقدمه

مدل سازی فرآیند خشک کردن سرامیک‌ها در توسعه فرآیند و بهبود محصولات سرامیکی جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است. معادلات مشتقات جزئی مبنای مدل سازی فرآیند خشک کردن بوده و بایستی در طی پروسه، معادلات مشتقات جزئی چند فیزیکی (پدیده‌های انتقال) در سیستم با گذشت زمان به صورت همزمان حل شوند. در نظر گیری همه مکانیزم‌های انتقال در فرآیند خشک کردن، منجر به غیرقابل حل شدن معادلات به طور همزمان خواهد شد. مدل سازی محققان جهت غلبه بر این مشکل اثرات مکانیزم‌های مختلف را بر روی ضریب نفوذ اعمال می‌کنند که در نتیجه ضریب نفوذ به ضریب نفوذ موثر تبدیل می‌شود. شرود و لوئیس اولین افرادی بودند که در سال ۱۹۲۹ در ایجاد مدل ریاضی خشک کردن با استفاده از معادله حرارت فوریه پیش قدم بودند [۱]. در این مدل، درجه حرارت و ضریب نفوذ حرارتی به ترتیب با رطوبت و ضریب نفوذ آن جایگزین شد. (معادله ۱)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \nabla^2 X \quad (1)$$

در انتهای سال ۱۹۳۰ محققان نشان دادند که توزیع رطوبت نمی‌تواند تنها از قانون فیک حاصل شود و عواملی نظیر فشار، نیروی موینگی، جابجایی تبخیر و... بر آن تاثیر گذار بوده و رابطه ۱ به صورت زیر اصلاح گردید [۲،۳].

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla X) \quad (2)$$

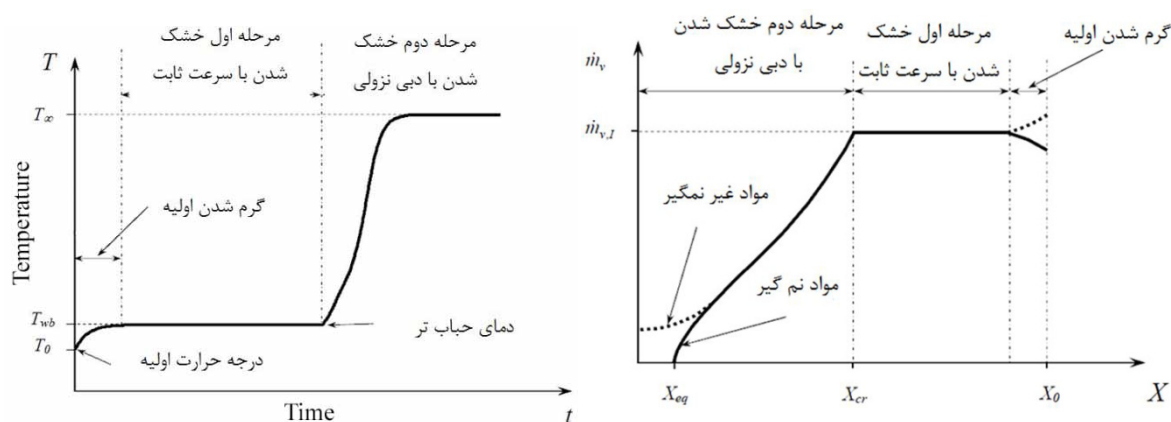
ویتاکر نشان داد که انتقال رطوبت توسط جابجایی را نمی‌توان در این عامل قرار داد و در طی نتایج حاصل از آزمایشات، وی ضریب نفوذ ثابت رطوبت را به صورت تابعی از درجه حرارت و رطوبت بدست آورد [۴،۵]. مدل ویتاکر به خوبی پدیده‌های فیزیکی که در خشک شدن اتفاق می‌افتند را بیان می‌کرد. اما با این وجود معایبی نیز به همراه داشت. بعد از ویتاکر، لیوکو [۶] فرض نمود که شار رطوبت از سه جزء تشکیل شده است: (معادله ۳)

$$\dot{m}_m = -\rho_s \delta_m (\nabla X + \delta_T \nabla T + \delta_P \nabla P) \quad (3)$$

کومانس [۷] آزمایشاتی طراحی کرد تا بصورت تجربی مقدار ضریب نفوذ را بدست آورد. کتالرز [۸] با در نظر گیری خواص الاستیک مقدار ضریب نفوذ را بدست آورد. آپانتا [۹] با استفاده از مخلوط اشباع ضریب نفوذهای بالاتر را محاسبه و به مدل سازی انقباض خشک شدن پرداخت. زاگروبا و همکاران [۱۰] ضریب نفوذ را از منحنی‌های تجربی خشک کردن محاسبه نمودند. مشابه همین تحقیق را مئوبی [۱۱] با لحاظ نمودن تغییر شکل قطعه انجام داد. چمخی و همکاران [۱۲] در راستای توسعه فرایند کرنش‌های ویسکو الاستیک را مدل نمودند. در این تحقیق با در نظرگیری همزمان فرآیندهای انتقال حرارت، انتقال جرم، انتقال ممنتوم و تاثیر انقباضات، مدلی با استفاده از قانون دارسی جهت ارزیابی تنش‌ها و انقباض خشک شدن سرامیک‌ها ارائه و در ادامه مدل به روش اجزاء محدود حل شده است. هدف از این تحقیق انتخاب بهترین شرایط عملیاتی و مناسب‌ترین پارامترها جهت بدست آوردن محصولی با کیفیت و عاری از تنش و ترک است.

۲- سینتیک خشک کردن

خشک شدن با تبخیر مایع در اثر اعمال گرما به قطعه‌تر رخ می‌دهد که در ۲ مرحله جدا از هم را به دنبال دارد. مرحله‌ای که در قطعه انقباض ایجاد می‌شود و مرحله‌ای که بدون انقباض در قطعه است. در مرحله انقباضی (مرحله اول)، فاز گاز وجود نداشته و محیط متخلخل همواره به صورت دو فاز مایع و جامد می‌باشد. در بسیاری از موارد خشک شدن، ابتدا مقدار رطوبت X نسبت به زمان t ، به صورت خطی تغییر نموده و سرعت خشک کردن ثابت است (شکل ۱).



شکل ۱- سینتیک خشک کردن در مرحله اول و مرحله دوم [۱۹]

در ادامه رطوبت بصورت غیر خطی تا رسیدن به مقدار تعادلی X^* کاهش یافته و سرعت خشک شدن تا رسیدن به مقدار صفر بصورت نزولی تغییر می‌کند.

۳-۳- مدل سازی

طی فرآیند خشک کردن حجم قطعه متأثر از مقدار درصد رطوبت حین فرآیند است [۲۰، ۲۱]. قانون دارسی با متغیرهای متوسط حجمی جریان مانند سرعت، فشار و دانسیته کار می‌کند. این مقدار متوسط کمیت‌ها را می‌توان در هر نقطه از فضای همگن به صورت "متوسط مقدار واقعی کمیت بر واحد حجم مشخص در بر گیرنده نقطه" تعریف کرد (شکل ۲). حجم در نظر گرفته شده باید به گونه‌ای باشد که هم در مقابل ابعاد ماکروسکوپی مسئله کوچک باشد و هم شامل چندین سوراخ و اجزاء ماتریکس جامد باشد. بنابراین ضروری است تا قوانین انتقال اصلی برای مقیاس میکرو بر اساس نیروی موینگی و حرکت مایع ارائه گردد. جهت حل معادلات در مقیاس میکرو درک هندسه مسئله ضروری است و این برای مواد متخلخل بسیار با توجه به تصادفی بودن نحوه قرارگیری ذرات و اندازه آنها، امکان مدل سازی واقعی هندسه عملاً غیرممکن می‌باشد و بهتر است برای رفع این مشکل از روش متوسط‌های حجمی استفاده شود، که در آن تبدیل معادلات از میکرو به ماکرو انجام می‌گیرد. بدین منظور ابتدا معادلات بقا برای هر جزء نوشته شده و معادلات ماکروسکوپی از حجم نماینده این معادلات بقا حاصل می‌شود، معادله بقای ممنتوم کلی حاصل جمع معادله بقای ممنتوم جامد و مایع خواهد بود. در نهایت قانون دارسی را می‌توان با قانون بقای ممنتوم مایع جایگزین نمود و به صورت‌های دیگری از قانون بقای جرم دست یافت.

۳-۱-۳- فرضیات

در طی خشک شدن قطعات متخلخل فرآیندهای انتقال، همزمان رخ داده و منجر به پیچیده شدن مدل خواهد شد. بدین منظور فرضیات زیر جهت ساده‌شدن محاسبات در نظر گرفته شده است:

- ۱) محیط همواره دو فاز و اشباع باقی خواهد ماند.
 - ۲) خاک رس یک ماده متخلخل همگن است.
 - ۳) شبیه سازی محدود به دوره خشک شدن با سرعت ثابت است.
 - ۴) اثرات جاذبه و جابجایی داخلی در نظر گرفته نشده است.
 - ۵) تبخیر فقط از سطح صورت می‌گیرد (به خاطر فرضیه اشباع)
 - ۶) فاز مایع و جامد تراکم‌ناپذیر هستند.
 - ۷) توزیع رطوبت و حرارت اولیه همگن است و هیچ‌گونه تنش اولیه بر قطعه وارد نمی‌شود.
- با توجه به فرض ۵ می‌توان نتیجه گرفت که نرخ تبخیر داخلی با نرخ تبخیر از سطح جامد به محیط برابر است و در نتیجه آن مکانیزم انتقال رطوبت از اختلاف فشار هیدرواستاتیکی و قانون دارسی تبعیت می‌کند.

۳-۲- معادلات پیوستگی (مقیاس میکرو)

خواص فیزیکی سیال (چگالی، ویسکوزیته، فشار) به عنوان متوسط‌های حجمی ذاتی نامیده می‌شوند که همانند یک حجم واحد

از حفره‌ها تعریف می‌شوند. بر اساس این تعریف، خواص پارامترهای فیزیکی حاصل می‌شود که می‌توان آنها را به صورت تجربی بدست آورد. سرعت‌های جریان به عنوان متوسط‌های حجمی ظاهری توصیف می‌شوند، به این معنی که بر روی حجم‌های واحد شامل حفره‌ها و ماتریس‌ها متوسط‌گیری شده که این سرعت‌های جریان را سرعت‌های دارسی نامند. چنین توصیفی باعث می‌شود که میدان سرعت در مرزهای بین زیر حوزه‌های متخلخل و زیر حوزه‌های آزاد پیوسته باشد. به واسطه این توصیف‌ها می‌توان جریان را به وسیله یک سری از متغیرهای وابسته برای تمام زیر حوزه‌های متخلخل و جریان آزاد مدل‌سازی نمود. معادله دینامیکی توصیف کننده حرکت سیال را می‌توان با استفاده از قانون دوم نیوتن برای یک ذره سیال بدست آورد. برای دستیابی به شکل دیفرانسیلی معادله ممنتوم قانون دوم نیوتن برای یک ذره سیال با جرم بی‌نهایت کوچک خواهیم داشت:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \int \vec{V} \, dm \quad d\vec{F} = dm \frac{d\vec{V}}{dt} \quad (4)$$

با داشتن رابطه‌ای برای شتاب یک المان سیال به جرم بی‌نهایت کوچک، که در میدان جریان حرکت دارد می‌توان قانون دوم نیوتن را به شکل برداری نیز نوشت. معادلات کلاسیک انتقال حرارت، انتقال جرم و انتقال ممنتوم برای هر دو فاز جامد و مایع نوشته شده است که از اندیس s برای جامد و l برای مایع استفاده شده است. معادله بقای جرم در فرم اویلری از رابطه (5) برای مایع حاصل می‌شود:

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{v}_l) = 0 \quad (5)$$

معادله کلی ممنتوم خطی به صورت رابطه (6) است [۲۲]:

$$i = l, s \quad j \neq i \quad \rho_i \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_i \cdot \nabla v_i \right) = \rho_i f_i + \nabla \cdot \underline{\sigma}_i + \sum_j P_{ij} \quad (6)$$

ممنتوم زاویه‌ای عبارت است از:

$$i = l, s \quad \underline{\sigma}_i = \underline{\sigma}_i^T \quad \text{و} \quad \underline{\sigma}_l \equiv \sum_i (\underline{\sigma}_i - \rho_i u_i u_i) \quad (7)$$

که u_i سرعت ناشی از جاذبه می‌باشد. با حذف اثرات جاذبه، معادله ممنتوم خطی به صورت رابطه (8) تبدیل خواهد شد:

$$\nabla \cdot \underline{\sigma}_l = 0 \quad (8) \quad \text{و} \quad \frac{\partial \rho_l h_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \mathbf{v}_l h_l) = \nabla \cdot (K_l \nabla T_l) \quad (9)$$

برای فاز مایع شش مجهول وجود دارد: چگالی، سه جزء سرعت، درجه حرارت و فشار مایع. معادلات بالا برای بدست آوردن این مجهولات کافی نبوده و از قانون تراکم ناپذیری مایع نیز می‌توان به عنوان معادله اضافی استفاده نمود:

مشابه فاز جامد، برای فاز جامد نیز می‌توان معادلات را باز نویسی نمود:

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \mathbf{v}_s) = 0 \quad (10) \quad \text{و} \quad \nabla \cdot \underline{\sigma}_s = 0$$

$$\frac{\partial \rho_s h_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \mathbf{v}_s h_s) = \nabla \cdot (K_s \nabla T_s) \quad (12) \quad \text{و} \quad \nabla \cdot \mathbf{v}_s = 0 \quad (13)$$

معادله (13) برای فاز جامد نیاز نیست چرا که تعداد مجهولات فاز جامد عبارتند از: چگالی، سه مؤلفه سرعت و درجه حرارت. فشار در فاز جامد ایجاد نمی‌گردد به همین دلیل این معادله اضافی است.

$$\rho_s(v_s - w) \cdot n_{sl} = 0 \quad (14) \quad \rho_l(v_l - w) \cdot n_{ls} = 0 \quad (15)$$

که در آن n بردار عمود بر سطح مشترک دو فاز و در جهت بیرون پارامتر دوم و w مقدار سرعت سطح مشترک است. با توجه به قانون بقاء ممنتوم خطی می توان نوشت:

$$\sigma_l \cdot n_{ls} + \sigma_s \cdot n_{sl} = 0 \quad (16) \quad (K_l \nabla T_l) \cdot n_{ls} + (K_s \nabla T_s) \cdot n_{sl} = 0 \quad (17)$$

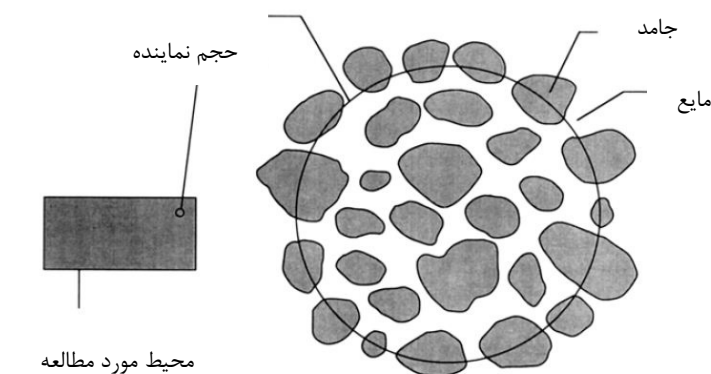
رابطه ۱۷ از پیوستگی شار جرم در سطح بین دو فاز نتیجه می شود که به دلیل توزیع غیر یکنواخت فازها توصیف رفتار بین فازها عملی نبوده و حل عددی معادلات فوق غیر ممکن است. برای غلبه بر این مشکل از تکنیک همگن سازی معادلات برای دو فاز جامد و مایع استفاده می شود. همگن سازی معادلات با روش میانگین حجمی انجام شده است.

۴- همگن سازی به روش میانگین حجمی

انتقال جرم و انتقال حرارت باید در مقیاس میکرو صورت گیرند. اما معادلات انتقال را نمی توان در مقیاس میکرو حل کرد. چون هندسه محیط متخلخل و توزیع فازها را نمی توان مشاهده کرد و یا هندسه پیچیده ای را به همراه خواهند داشت. با روش میانگین حجم معادلات در مقیاس میکروسکوپی به معادلات در مقیاس REV^1 تبدیل خواهند شد. روش میانگین حجمی براساس یکپارچه سازی همه معادلات فوق بر روی یک المان حجم نماینده (REV) از حجم گسترده می باشد [۲۴]. این روش اجازه انتقال معادلات را از مقیاس میکرو به مقیاس ماکرو می دهد. هر کمیت فیزیکی ψ_α (اسکالر، برداری، تانسور) در مقیاس میکرو بعد از تبدیل به مقیاس ماکرو را می توان یا به صورت فاز میانگین حجم $\bar{\psi}_\alpha$ و یا به صورت فاز میانگین ذاتی $\bar{\psi}_\alpha^2$ با روابط زیر تبدیل نمود: [۲۴]

$$\bar{\psi}_\alpha = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha} \psi_\alpha dV \quad \text{و} \quad \bar{\psi}_\alpha^2 = \frac{1}{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \psi_\alpha dV \quad \text{و} \quad V = \sum V_i$$

که α می تواند برای فاز جامد (s) و یا فاز مایع (l) را به خود اختصاص دهد. در مقیاس ماکرو توصیف ترکیب فازها با جزء حجمی صورت می گیرد:



شکل ۲- حجم نماینده در یک محیط متخلخل [۲۲]

¹ Representative Elementary Volume

² Phase intrinsic average

$$\alpha = s, l \quad \varepsilon_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} \varepsilon_i \quad \text{حجم جزئی فاز:} \quad \sum \varepsilon_i = 1 \quad \text{و} \quad i$$

در فرضیات بیان شد که محیط همواره اشباع باقی می ماند و هیچ گونه گازی در طی فرآیند ایجاد نمی شود و محیط همواره از دو فاز مایع و جامد تشکیل شده است:

$$\varepsilon_s + \varepsilon_l = 1 \quad (18) \quad \bar{\psi}_\alpha = \varepsilon_\alpha \bar{\psi}_\alpha^\alpha$$

با استفاده از تئوری روش متوسط های حجمی که در بالا ذکر شد، برای فاز جامد می توان نوشت: [۲۳]

$$\frac{\partial \bar{\rho}_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_s \bar{v}_s^s) = 0 \quad (19) \quad \nabla \cdot \bar{\sigma}_s + \frac{1}{V} \int_{A_{sl}} \bar{\sigma}_s \cdot n_{sl} dA = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}_s \bar{h}_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_s \bar{v}_s^s \bar{h}_s) = \nabla \cdot (K_s (\nabla \bar{T}_s + \frac{1}{V} \int_{A_{sl}} \bar{T}_s \cdot n_{sl} dA)) = -\bar{\rho}_s \bar{h}_s \bar{v}_s^s + \frac{1}{V} \int_{A_{sl}} K_s \nabla \bar{T}_s \cdot n_{sl} dA \quad (21)$$

و متناظر با آن برای فاز مایع نیز روابط زیر نتیجه خواهد شد: [۲۳]

$$\frac{\partial \bar{\rho}_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_l \bar{v}_l^l) = 0 \quad (22) \quad \nabla \cdot \bar{\sigma}_l + \frac{1}{V} \int_{A_{sl}} \bar{\sigma}_l \cdot n_{ls} dA \quad (23)$$

$$\nabla \cdot \bar{\sigma}_l + \frac{1}{V} \int_{A_{sl}} \bar{\sigma}_l \cdot n_{ls} dA \quad (24)$$

$$\frac{\partial \bar{\rho}_l \bar{h}_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_l \bar{v}_l^l \bar{h}_l) = \nabla \cdot (K_l (\nabla \bar{T}_l + \frac{1}{V} \int_{A_{ls}} \bar{T}_l \cdot n_{ls} dA)) - (\bar{\rho}_l \bar{h}_l \bar{v}_l^l) + \frac{1}{V} \int_{A_{ls}} K_l \nabla \bar{T}_l \cdot n_{ls} dA \quad (25)$$

از تعادل ترمودینامیکی و بقای انرژی نتیجه گرفته می شود که دمای قطعه همواره برای هر دو جزء مایع و جامد برابر با دمای حباب تر است [۲۲]. (دمای حباب تر بصورت تجربی توسط نویسنده اندازه گرفته شده است)

با این فرض و شرایط مرزی که آورده شد می توان مجموع معادلات ۲۱ و ۲۵ را به صورت رابطه ۲۶ نوشت:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}_s \bar{h}_s + \bar{\rho}_l \bar{h}_l) + \nabla \cdot (\bar{\rho}_s \bar{v}_s^s \bar{h}_s + \bar{\rho}_l \bar{v}_l^l \bar{h}_l) = \nabla \cdot (K^{eff} \nabla \bar{T}) \quad (26)$$

که در آن K^{eff} تانسور رسانایی موثر است که از کارهای مشابه [۳] استفاده شده است.

۴-۱- فرمول بندی جدید انتقال جرم

با معرفی کسر حجمی (ε) برای هر دو معادله بقای جرم می توان نوشت:

$$\frac{\partial \varepsilon_l \bar{\rho}_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_l \bar{v}_l^l) = 0 \quad (27)$$

با جایگذاری معادله تراکم ناپذیری در معادله ۲۷، می توان آن را به صورت رابطه (۲۸) تبدیل نمود:

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}_l^l) = 0 \quad (28)$$

با همین استدلال می توان برای فاز جامد نیز معادله بقای جرم را نوشت:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}_s^s) = 0 \quad (29)$$

حاصل جمع دو معادله رابطه (۳۰) را خواهد داد:

$$\frac{\partial(\varepsilon_s + \varepsilon_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{v}_s + \bar{v}_l) = 0 \quad (30)$$

از رابطه (۱۸) سمت چپ این معادله حذف شده و حاصل رابطه (۳۱) باقی خواهد ماند:

$$\nabla \cdot (\bar{v}_s + \bar{v}_l) = 0 \quad (31)$$

قانون عمومی دارسی عبارت است از:

$$\bar{v}_l = \bar{v}_s - \frac{k}{\varepsilon_l \mu_l} \cdot (\nabla p_l^I - \rho_l^I g) \quad (32)$$

با ضرب طرفین معادله در جزء حجمی مایع ε_l و نادیده گرفتن اثرات جاذبه، رابطه (۳۳) حاصل می‌گردد:

$$\bar{v}_l = -\frac{1}{\mu_l} K \cdot \nabla p_l^I + \varepsilon_l \bar{v}_s^I \quad (33)$$

و با جمع کردن طرفین معادله فوق با $\bar{v}_s$ می‌توان حاصل $\bar{v}_s + \bar{v}_l$ را بدست آورد:

$$\bar{v}_s + \bar{v}_l = \varepsilon_s \bar{v}_s^I + \varepsilon_l \bar{v}_s^I - \frac{k}{\mu_l} \cdot \nabla p_l^I = \bar{v}_s^I - \frac{k}{\mu_l} \cdot \nabla p_l^I \quad (34)$$

و با قرار دادن طرف راست معادله (۳۴) در معادله (۳۱) می‌توان به شکل دیگری از اولین قانون بقا دست یافت:

$$\nabla \cdot \left(\bar{v}_s^I - \frac{k}{\mu_l} \cdot \nabla p_l^I \right) = 0 \quad (35)$$

که به کمک این رابطه می‌توان مقدار فشار مایع را بدست آورد. دومین معادله بقا از معادلات (۲۸) و (۳۵) حاصل می‌شود:

$$\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\varepsilon_l \bar{v}_s^I - \frac{k}{\mu_l} \cdot \nabla p_l^I \right) = 0 \quad (36)$$

مقدار رطوبت در طی فرآیند را می‌توان توسط رابطه (۳۷) از مقدار جزء حجمی اکتباس کرد [۲۵]:

$$W = \frac{\varepsilon_l \rho_l^I}{(1 - \varepsilon_l) \rho_s^I} \quad (37)$$

۴-۲- بقای انرژی

با توجه به روابط انتقال حرارت، معادلات بقای انرژی به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\overline{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (K \cdot \nabla T) = 0 \quad (38) \quad \overline{\rho c_p} = \bar{\rho}_s c_{p_s} + \bar{\rho}_l c_{p_l} \quad (39)$$

۴-۳- تعادل مکانیکی و تنش موثر

مجموع معادله (۸) و (۱۳) معادله تعادل مکانیکی ۴۰ را تشکیل می‌دهد:

$$\nabla \cdot (\sigma) = 0 \quad (40)$$

می‌توان با استفاده از تئوری بایوت تنش کلی را به دو قسمت تقسیم بندی نمود که قسمت اول تنش ناشی از رفتار استاتیکی جامد و قسمت دوم تنش‌های ناشی از فشار سیال است.

$$\sigma = \varepsilon_s \sigma_s - \varepsilon_l P_l^I I \quad (41)$$

تنش موثر از حاصل جمع تنش کلی و فشار مایع معرفی می‌شود.

$$\sigma^{eff} = \sigma + P_l^I I \quad (42)$$

می‌توان بقای ممتوم را با توجه به رفتار الاستیک به صورت رابطه (۴۳) نوشت:

$$\nabla \cdot (\lambda \cdot \text{tr}(\varepsilon) I + 2 \cdot \mu \varepsilon - P_l^I I) = 0 \quad (43)$$

و تانسور کرنش را به صورت تابعی از جابجایی‌ها تعریف نمود:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} [(\nabla u) + (\nabla u)^t + (\nabla u)^t \cdot (\nabla u)] \quad (44)$$

معادلات (۳۸) تا (۴۴) فرآیندهای انتقال جرم، حرارت و ممتوم را برای محیط متخلخل بازگو می‌کنند و با حل این معادلات می‌توان تنش‌های ناشی از خشک شدن و انقباض خشک شدن را محاسبه نمود.

۵- آزمایشات تجربی

با استفاده از آزمایشات تجربی می‌توان مدت زمان خشک شدن، سرعت جابجایی و مقدار انقباضات نقاط مختلف قطعه را بدست آورد [۲۵]. مقادیر حاصل شده را می‌توان با نتایج خروجی مدل مقایسه نمود و صحت عملکرد مدل و یا مقدار خطای ایجاد شده آن را محاسبه کرد. بدین منظور خشک کردن گل خاک رس در سه درجه حرارت ۳۵، ۵۵ و ۷۵ درجه سانتی‌گراد انجام و در طی بازه‌های زمانی قطعه وزن شده تا بتوان نمودار خشک شدن تجربی را بدست آورد. همچنین مقادیر کاهش حجم قطعه نیز به دلیل حذف رطوبت به صورت مکانیکی اندازه‌گیری شد و مقادیر حد انقباض و نیز سرعت حرکت ماده از اطلاعات فوق محاسبه گردید [۲۵]. از آنجا که محاسبه همه پارامترهای مورد نیاز مدل (مدول یانگ، مدول بالک و ضریب هدایت حرارت) به صورت تجربی وقت‌گیر و هزینه بر بود به ناچار مجبور به استفاده از مقادیر تجربی حاصل شده توسط محققان در سایر تحقیقات استفاده شد. پارامترهای مورد نیاز جهت حل معادلات نهایی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- پارامترها و مقادیر استفاده شده در مدل سازی

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
مدول بالک	2.6 Mpa	تخلخل اولیه	
هدایت گرمایی	$\lambda_s = 1.44 \text{ Jm}^{-2}\text{k}^{-1} \text{ s}^{-1}$	نفوذ پذیری	$k=10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
چگالی مایع	$\rho_l = 1000 \text{ kg m}^{-3}$	چگالی جامد	$\rho_s = 2610 \text{ kgm}^{-3}$
ضریب نفوذ	$D = 1.554 \text{ e}^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	ضریب گرمایی ویژه	$C_p=1900 \text{ Jkg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$

جهت محاسبه مقدار رطوبت قطعه، قطعه را در بازه‌های زمانی مختلف وزن کرده و اختلاف آن را با مقدار جرم ماده اولیه محاسبه و در نهایت درصد رطوبت آن بر اساس معیار خشک در هر لحظه حاصل می‌گردد. با حل معادلات بقا نیز می‌توان درصد رطوبت

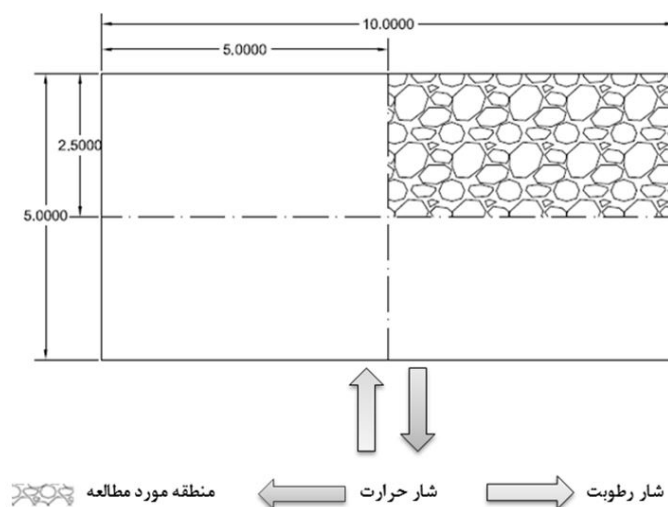
ناشی از مدل را محاسبه نمود. کاهش حجم با استفاده از پردازش تصویر و ۲ دوربین محاسبه گردید. کاهش جرم نیز با استفاده از ترازوی با دقت ۰/۰۱ گرم با اتصال به کامپیوتر کنترل شد. [۲۵]. بازه‌های ثبت تصویر و جرم ۵ دقیقه یک بار انتخاب شد. جهت انجام آزمایشات خشک کنی توسط محقق ساخته شده است که دو جداره بوده و مکانیزم انتقال حرارت در آن از نوع جابجایی است. در شکل ۳ خشک کن و تجهیزات آورده شده است.



شکل ۳- خشک کن و تجهیزات مورد استفاده

۶- روش حل عددی

پیچیدگی معادلات حاکم بر مسئله، تاثیر متغیرهای فیزیکی مختلف، گذرا بودن و بالا بودن هزینه‌های مربوط به تجهیزات آزمایشگاهی و محدودیت استفاده از دستگاه‌های اندازه‌گیری، آزمایشات تجربی را در مقایسه با روش‌های عددی محدود می‌کنند. به همین دلیل روش‌های عددی در عصر حاضر رشد چشم‌گیری داشته است. شکل ۴ ابعاد نمونه مورد نظر را نشان می‌دهد که به خاطر تقارن و کاهش زمان حل، تنها یک چهارم قطعه مدل شده است.



شکل ۴- هندسه قطعه و اعمال حرارت بر آن و خروج رطوبت

۶-۱- شرایط مرزی

برای سطوح آدیاباتیک (سطوح تقارن قطعه) که هیچ عمل انتقال صورت نمی‌گیرد:

$$\nabla P_1^1 = 0 \quad (45) \quad (-K \nabla T) \cdot n = 0 \quad (46)$$

برای سطح بالایی (x=5, y=2.5) که در معرض انتقال حرارت و شار رطوبتی قرار دارند شرایط مرزی عبارتست از:

$$\left(-\frac{k}{\mu_l} \cdot \nabla P_1^1\right) \cdot n = \frac{F_m}{\rho_l} \quad (47) \quad (-K \cdot \nabla T) \cdot n = -\dot{m} h_v + h_c (T_e - T_\infty) \quad (48)$$

$$\sigma \cdot n = 0 \quad (49) \quad F_m = h_m \rho_g (C_{sat} - C_\infty) \quad (50)$$

$$\dot{m} = \frac{h_m M_v}{RT_a} (P_{v,surf} - P_{v,a}) \quad (51) \quad h_m = \frac{h_c}{\rho_{air} C_{p,air}} \quad (52)$$

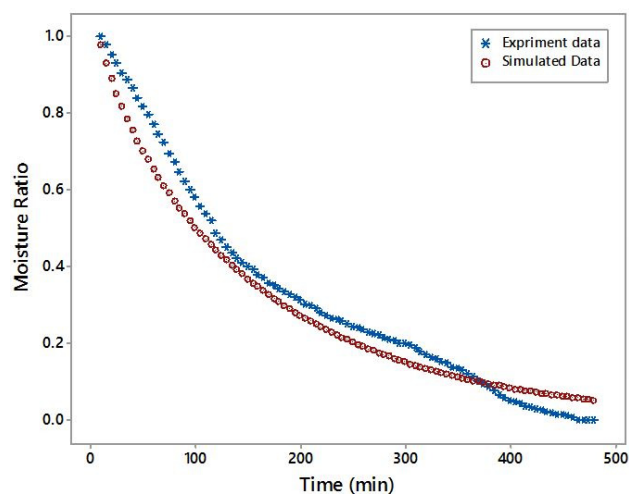
$$h_c = \frac{K Nu}{d_h} \quad (53) \quad \overline{Nu}_L = (0.825 + \frac{0.387 \times Ra_L^{1/6}}{(1 + (\frac{0.492}{Pr})^{9/16})^{8/27}}) \quad (54)$$

جهت ساده‌تر شدن مسئله مدل‌سازی با فرض همواره اشباع بودن مخلوط ۲ فاز انجام شده است، یعنی تنها انقباض تا نقطه بحرانی اتفاق می‌افتد. معادلات بقای فوق به کمک پارامترهای جدول ۱ در نرم‌افزار اجزاء محدود آباکوس و با استفاده از سابروتین و کد نویسی در نرم‌افزار پایتون انجام و نتایج حل با نتایج آزمایشات تجربی مقایسه شده‌اند. بدین منظور از المان انتقال حرارت و ۴ گرهی با شماره DC2D4 استفاده شده است.

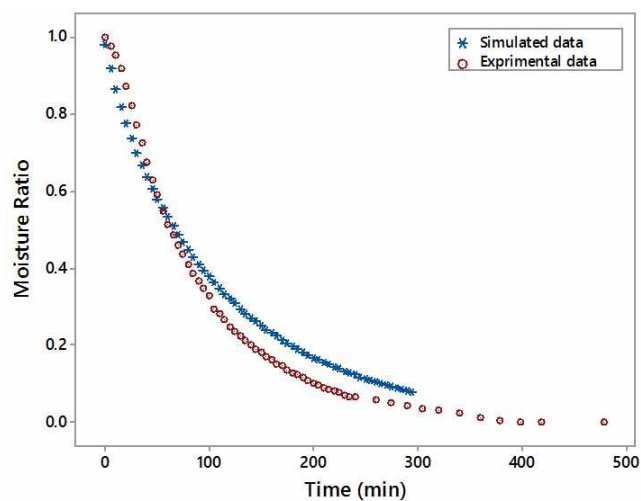
۷- نتایج و بحث

۷-۱- مقایسه مقادیر تجربی و مدل‌سازی

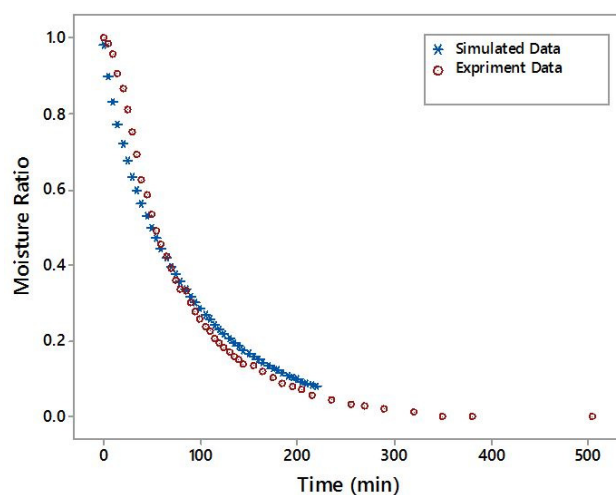
در شکل‌های ۵ تا ۷ مقادیر مدل‌سازی شده کاهش رطوبت با مقادیر تجربی متناظر با آن، برای درجه حرارت‌های مختلف آورده شده است. در طول فرآیند خشک شدن، چنانچه خاک اشباع باشد، ابتدا تخلخل‌های بزرگ خشک می‌شوند. در نتیجه سطح میانی آب و هوا به سطح ذرات نزدیک و نزدیک‌تر می‌شود. حاصل این نزدیک شدن ذرات، کاهش تدریجی پیوستگی مایع است که منجر به کاهش سرعت خشک شدن شده و پایان مرحله اول را به دنبال دارد سرعت خشک شدن در مرحله اول ثابت است و آب با نرخی مشخص از سطوح قطعه تبخیر می‌شود. با کاهش درجه اشباع، لوله‌های موئین جریان شکسته می‌شوند و رطوبت تنها از طریق لایه‌های نازک اطراف ذرات حرکت می‌کند در این حالت پیوستگی بخار اتفاق می‌افتد. سرعت خشک شدن ثابت نیست و مرحله دوم خشک شدن شروع می‌شود. در این شکل‌ها دو مرحله خشک شدن مشخص هستند. توجیه منحنی خشک شدن ارتباط نزدیکی با پدیده انتقال حرارت و جرم دارد. قبل از خشک کردن، سطح قطعه کاملاً از لایه نازکی از آب پوشیده شده که بصورت آب غیر پیوندی است. با برقرار کردن تماس بین سطح قطعه و هوای خشک‌کننده تبخیر اتفاق می‌افتد. با در نظر گرفتن مقاومت در برابر انتقال جرم مشخص است که شرایط خارجی و لایه مرزی گاز، کننده سرعت خشک کردن را محدود می‌کنند.



شکل ۵- مقایسه مقادیر مدل با مقادیر تجربی برای خشک شدن در ۳۵ درجه سانتی گراد

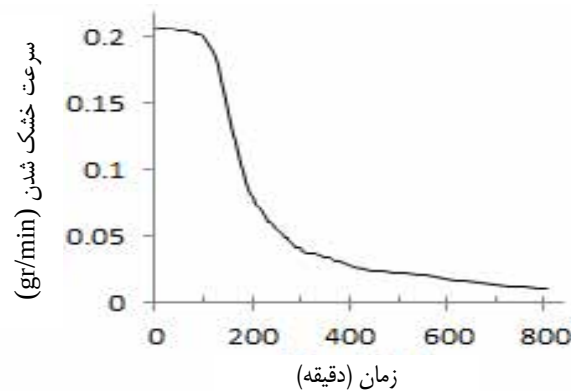


شکل ۶- مقایسه مقادیر مدل با مقادیر تجربی برای خشک شدن در ۵۵ درجه سانتی گراد



شکل ۷- مقایسه مقادیر مدل با مقادیر تجربی برای خشک شدن در ۷۵ درجه سانتی گراد

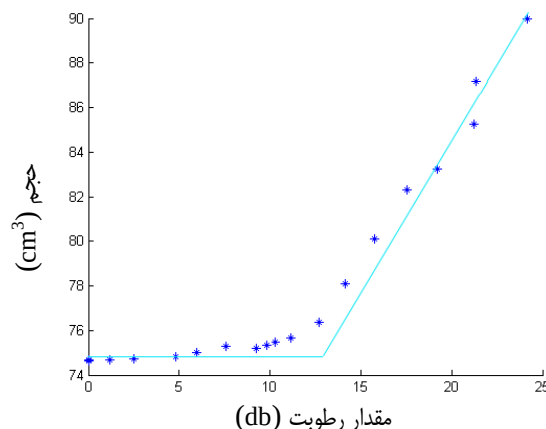
به همین دلیل در شروع فرآیند سرعت خشک شدن ثابت و با ادامه آن روندی کاهشی دارد. شکل ۸ نمودار سرعت خشک شدن (تبخیر) را نشان می‌دهد. این نمودار به صورت تجربی و در دمای ۳۵ درجه حاصل شد.



شکل ۸- تغییرات سرعت خشک شدن در دمای ۳۵ درجه

۷-۲- انقباض و تنش خشک کردن

مقدار کاهش حجم (انقباض) با استفاده از ترسیم نمودار حجم در برابر رطوبت برای یک نمونه در دمای ۳۵ درجه در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹- نمودار حجم- رطوبت در درجه حرارت ۳۵ درجه

در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مقدار انقباض خشک کردن و بردارهای کرنش، با مقایسه تصویر ابتدا و انتهای قطعه آورده شده است. اختلاف فاز در خشک شدن (بین سطح و عمق) سبب انقباض بیشتر سطح نسبت به عمق می‌شود به عبارت دیگر مدل در سطح به علت از دست دادن رطوبت تمایل به کوچک شدن دارد اما در عمق، مدل به دلیل از دست دادن رطوبت کمتر نسبت به سطح و حضور نیروهای مؤینگی انقباض کمتری دارد و این اصلی‌ترین عامل برای ایجاد تنش‌های کششی در سطح و وقوع ترک در طول فرآیند خشک شدن است و بایست با انتخاب شرایط محیطی مناسب و پارامترهای فرآیند، ایجاد ترک را کنترل نمود. شکل ۶ نمونه‌ای از ترک ایجاد شده قطعه در درجه حرارت ۵۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد.

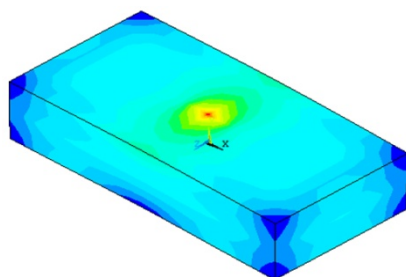


شکل ۱۰- منطبق نمودن ۲ تصویر مربوط به ابتدا و انتهای فرآیند خشک کردن در دمای ۳۵ درجه



شکل ۱۱- ترسیم بردارهای کرنش به کمک شکل ۴

تفاوت تمایل در کوچک شدن سطح و عمق باعث ایجاد تنش‌های کششی بزرگ در لبه‌ها و سطح (در صورت زیاد بودن ارتفاع مدل تنش‌های فشاری در عمق) می‌شود. در حقیقت، به عنوان درآمد حاصل از خشک کردن، تنش‌ها به موازات توزیع غیریکنواخت رطوبت افزایش می‌یابد، در بعضی از لحظات به بیشترین مقدار خود می‌رسند. توزیع تنش بر اساس معیار ون مایزر برای قطعه در شکل ۱۲ آورده شده است. در این شکل تمرکز تنش در مرکز قطعه نمایش داده شده است که متناظر با ترک‌هایی است که در عمل برای قطعه در حین خشک شدن روی می‌دهد.



شکل ۱۲- ایجاد ترک در مرکز قطعه (راست) و توزیع تنش (سمت چپ) در دمای ۵۵ درجه

۸- نتیجه گیری

در این تحقیق مدل سازی فرآیند خشک شدن سرامیک ها با استفاده از قانون دارسی انجام گردید و نتیجه گرفته شد که عامل انتقال رطوبت از نظر فیزیکی گرادیان فشار منافذ است. توسط این مدل سازی می توان به صورت تقریبی زمان و مکان وقوع ترک را روی قطعه سرامیکی و یا آجر طی خشک شدن آنها پیش بینی نمود و در راستای انتخاب پارامترهای مناسب فرآیند گام نهاد. از نتایج این تحقیق می توان در بخش خشک شدن صنعت کاشی، سرامیک، لوازم پزشکی و ... در جهت انتخاب شکل و پارامترهای بهینه فرآیند خشک شدن محصولات به روش مهندسی معکوس استفاده نمود.

۹- علائم

ρ	گرمای ویژه (j/kg.k)	p	فشار (pa)
D	ضریب نفوذ (m^2/s)	T	دما (k)
E	مدول یانگ (pa)	t	زمان (s)
ρ	چگالی (kg/m^3)	u	جابجایی (m)
l	ضریب انتقال رطوبت (m/s)	l	ویسکوزیته
l	گرمای نهان تبخیر	v	سرعت (m/s)
$\dot{m}$	نرخ تبخیر رطوبت (m^2/s)	V	حجم (m^3)
l	عدد ناسلت	ν	رطوبت (kg/kg d.b)

مراجع

- [1] Sherwood, T. K, "Drying a solid", Industrial and Engineering, Vol. 111, 1929, pp. 12-16
- [2] Ceaglsk N. H, "Drying of granular solids", Industrial and Engineering, Vol. 29, No. 7, 1993, pp. 805-813
- [3] Hougen, O. A, "Limitations of diffusions model in drying", American Institute of chemical Engineering, pp. 183-209.
- [4] Whitaker S.; "Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media", Journal of Advanced Heat Transfer, Vol.13, 1977, pp.119-203.
- [5] Whitaker S., "Heat and Mass transfer in granular porous media", Advances in Drying, Vol. 1,

- 1994, pp.23-61
- [6] Turner, I. W “The modeling of combined microwave and convective drying of a wet porous material”, PhD Thesis, university of Queensland, 1991.
- [7] Coumans W. J., “Power law diffusion in drying processes”. Ph.D. Thesis, University of Eindhoven, Nederland, 1987.
- [8] Katelaars A., “Drying deformable media: Kinetics shrinkage and stresses” Ph.D. Thesis, University of Eindhoven, Nederland, 1992.
- [9] Achanta S., Okos M. R., “Moisture transport in shrinking gels during saturated drying”, AIChE Journal, Vol. 43, No 8, 1997, pp. 2112-2122
- [10] Zagrouba F., Mihoubi D., Bellagi A., “ Kinetics and characteristic curve for convective and infrared conditions during drying of clay”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Vol. 30, No 2, 2002b, pp. 155-160
- [11] Mihoubi D., Zagrouba F., Vaxelaire J., “Transfer phenomena during the drying of a shrinkable product: Modeling and simulation”, Drying Technology, Vol. 22, No 1-2, 2004, pp. 91-109
- [12] Chemkhi S., Zagrouba F. and Bellagi A., “Drying of ceramics: Modeling of the thermo-hydro elastic behavior and experiments”, Industrial Ceramics, Vol. 25, No 3, 2005, pp. 149-156
- [13] Katekawa M. E., Silva M. A.; “A review of drying models including shrinkage effects”, Journal of Drying Technology, Vol.24, No.1, 2006, pp.5-20.
- [14] Whitaker S., “Flow in porous media I: a theoretical derivation of Darcy’s law”, Journal of Transport Porous Media; Vol.1, No.1, 1986, pp.3–25.
- [15] Hasatani M., Itaya Y., “Drying induced strain and stress: a review”, Journal of Drying Technology; Vol.14, No.5, 1996, pp.1011-1040.
- [۱۶] آرون اس. مجومدار راهنمای خشک کردن صنعتی، ترجمه سالم بعنونی، اهواز، انتشارات دانشگاه شهید چمران، ۱۳۹۰، ص ص ۱۵-۴۰
- [17] Thai Hong Vu, “Influence of pore size distribution on drying behavior of porous media by a continues model”, Ph.D. Thesis, Vietnam, 1994
- [18] Berger A., “Drying of hygroscopic capillary porous solids, International”, Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 16, pp. 293- 302
- [19] Chemkhi S., Zagrouba F., “Mathematical model for drying of highly shrinkable media”, Journal

- of Drying Technology, Vol.22, No.5, 2004, pp.1023-1039.
- [20] Porras F., A “Convection-Diffusion Model for the Convective Drying of a Shrinking Medium Composed of a Binary Liquid”, Drying Technology, vol. 25, no7, 2007, pp. 1215-1227
- [21] S. Chemkhi and F. Zagrouba, “Development of a Darcy-flow model applied to simulate the drying of shrinking media”, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 25, No. 03, 2008, pp. 503 – 514.
- [22] George F., William G., “Essentials of multiphase flow and transport in porous media”, John Wiley & Sons, 2008
- [23] Mihoubi D., Bellagi A.; “Two-dimensional heat and mass transfer during drying of deformable media”, Journal of Applied Mathematical Modeling; Vol.32, No.3, 2008, pp.303-314
- [24] Mihoubi D., Bellagi A.; “Stress generated during drying of saturated porous media”, Journal of Transport Porous Media; Vol.80, No.3, 2009, pp.519-536.
- [۲۵] خلیل خلیلی، محسن باقریان، سید یوسف احمدی بروغنی، شبیه سازی خشک شدن سرامیک ها به کمک اجزاء محدود و مقایسه با آزمایشات تجربی، فصلنامه سرامیک ایران، تابستان ۹۲.

واژه‌گزینی سرامیک با همکاری فرهنگستان زبان و ادب فارسی

به منظور بررسی واژه‌های مربوط به علم و صنعت سرامیک، کارگروه واژه‌گزینی سرامیک در سال ۱۳۹۰ با حضور کارشناسان انجمن سرامیک ایران و فرهنگستان زبان فارسی تشکیل گردید، که اعضای این کارگروه به شرح زیر تقسیم شدند:

- دکتر واهاک کاسپاری مارقوسیان - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر حسین سرپولکی - دانشگاه علم و صنعت ایران
- دکتر مهران صولتی هاشجین - دانشگاه امیرکبیر
- دکتر مسعود محبی - دانشگاه بین المللی امام خمینی
- دکتر محمود ربیعی - دانشگاه بابل
- مهندس مهران غفاری - پژوهشگاه مواد و انرژی
- خانم فحام زاده - فرهنگستان زبان فارسی
- آقای صباغی - فرهنگستان زبان فارسی

هدف از تشکیل این کارگروه تصویب واژه‌های فارسی و استفاده از این واژگان در رساله‌های دانشگاهی و مقالات بوده است. در این حوزه گروه‌های مهندسی مواد و متالورژی، مهندسی بسپار، کارگروه خوردگی، کارگروه آهن و فولاد، جوشکاری و آزمایش‌های مخرب نیز فعالیت می‌کنند.

سرانجام با تشکیل ۲۲ جلسه مشترک کارگروه واژه‌گزینی مصوبات به شورای واژه‌گزینی معرفی گردید و نهایتاً پس از چهار جلسه پیاپی در تاریخ ۹۳/۲/۱ واژگان زیر به تصویب نهایی فرهنگستان رسیده است.

انجمن سرامیک ایران وظیفه خود می‌داند در راستای رواج واژگان ارائه شده در مجلات و مقالات، همایش‌ها و سمینارها اقدام نماید. به همین جهت از کلیه متخصصان، دانشجویان، اساتید و کارشناسان علم و صنعت سرامیک ایران دعوت می‌شود در کاربرد و رواج واژگان سرامیک نهایت همکاری را مبذول فرمایند.

همچنین فایل pdf واژگان در سایت انجمن سرامیک ایران قابل دانلود می‌باشد.

واژگان مصوب:

واژه‌ی بیگانه	معادل پیشنهادی	ردیف
ceramic	سرامیک	۱
advanced ceramic	سرامیک پیشرفته	۱-۱
engineering ceramic	سرامیک مهندسی	۲-۱
magnetic ceramic	مغناطیسرامیک	۳-۱
structural ceramic	سرامیک سازه‌ای	۴-۱
ceramic whiteware	سپیدافزار سرامیکی	۲
fine ceramic	سرامیک ظریف	۳
ceramic process	فرایند ساخت سرامیک	۴
ceramics	سرامیک‌شناسی	۵
electroceramic	الکتروسرامیک	۶
optical ceramic	سرامیک اپتیکی	۷
china clay syn. kaolin	خاک چینی مت. ^۱ کائولن	۸
fireclay syn. fireclay refractory	رُس دیرگداز	۹
ball clay	سیاه‌رُس	۱۰
whiteware	سپیدافزار، سپیدینه	۱۱
alumina whiteware	سپیدینه‌ی آلومینی	۱-۱۱
stoneware	سنگینه، داشخال	۱۳
chemical stoneware	سنگینه‌ی شیمیایی / داشخال شیمیایی	۱-۱۳
earthenware	رُسینه	۱۴
sanitary earthenware	رُسینه‌ی بهداشتی	۱-۱۴
vitreous china	چینی شیشه‌ای، چینی زجاجی	۱۶
vitreous china sanitaryware	چینی شیشه‌ای بهداشتی، چینی زجاجی بهداشتی	۱-۱۶
slip	دوغاب	۱۷
slip casting	ریخته‌گری دوغابی	۱-۱۷
drain casting	ریخته‌گری توخالی	۱۸
solid casting	ریخته‌گری توپُر	۱۹
pressure casting	ریخته‌گری فشاری	۲۰
centrifugal casting	ریخته‌گری مرکز‌گریز	۲۱

^۱ مترادف

plastic forming	شکل‌دهی موم‌سان	۲۲
deflocculation	لخته‌زدایی، روان‌سازی	۲۳
deflocculant	لخته‌زدا، روان‌ساز	۱-۲۳
glaze	لعاب	۲۴
glazing	لعاب‌دهی	۱-۲۴
matt glaze	لعاب مات	۲-۲۴
opaque glaze	لعاب کدر	۳-۲۴
raw glaze	لعاب خام	۴-۲۴
glaze firing	پخت لعاب	۵-۲۴
crackle glaze	لعاب ترک	۶-۲۴
on-glaze decoration	تزئین رولعابی	۲۵
in-glaze decoration	تزئین تولعابی	۲۶
underglaze decoration	تزئین زیرلعابی	۲۷
enamel	لعاب، لعاب‌فلز	۲۸
glass enamel	مینای شیشه	۱-۲۸
enamel firing	پخت تزئین	۲-۲۸
frit ¹	فریت	۲۹
frit ²	فریت‌سازی	۳۰
fritted glaze	لعاب فریت‌شده	۳۱
biscuit	بیسکویت	۳۲
biscuit firing	پخت بیسکویت	۱-۳۲
furnace	کوره	۳۳
annealing furnace	کوره‌ی تاب‌کاری	۱-۳۳
electric furnace	کوره‌ی برقی	۲-۳۳
glass furnace	کوره‌ی شیشه	۳-۳۳
tank furnace	کوره‌ی محفظه‌ای	۴-۳۳
box furnace	کوره‌ی اتاقکی	۵-۳۳
kiln	کوره‌ی پخت، پزاوه	۳۴
kiln furniture	پخت‌اسباب	۱-۳۴
saggar (sagger)	جعبه‌ی کوره	۳۵
saggar clay	رس جعبه‌ی کوره	۱-۳۵
refractory	دیرگداز	۳۶
refractoriness	دیرگدازی	۱-۳۶

refractory cement	سیمان دیرگداز، سیمان نسوز	۲-۳۶
refractory concrete	بتن دیرگداز، بتن نسوز	۳-۳۶
refractory ceramic	سرامیک دیرگداز	۴-۳۶
refractory oxide	اکسید دیرگداز	۵-۳۶
refractory sand	ماسه‌ی دیرگداز	۶-۳۶
refractory lining	آستری دیرگداز، جداره‌ی دیرگداز	۷-۳۶
refractory coating	پوشش دیرگداز	۸-۳۶
castable refractory	دیرگداز ریختنی	۹-۳۶
fused cast refractory	دیرگداز ذوبی- ریختگی	۱۰-۳۶
bulk volume	حجم کلی	۳۷
apparent volume	حجم ظاهری	۳۸
true volume	حجم واقعی	۳۹
true density	چگالی واقعی	۴۰
theoretical density	چگالی نظری	۴۱
tap density	چگالی تقه‌ای	۴۲
green density	چگالی خام	۴۳
green body	بدنه‌ی خام	۴۴
green strength	استحکام خام	۴۵
glass annealing	تاب‌کاری شیشه	۴۷
glass-ceramic	شیشه- سرامیک	۴۸
glass softening point	نقطه‌ی نرم‌شوندگی شیشه	۴۹
glass refining/ fining	حباب‌زدایی شیشه	۵۰
sheet glass	شیشه‌ی جام	۵۱
container glass	شیشه‌ی ظرف	۵۲
glass container	ظرف شیشه‌ای	۵۳
sodalime glass	شیشه‌ی سدآهکی	۵۴
network former	شبکه‌ساز	۵۵
network modifier	دگرگون‌ساز شبکه	۵۶
bridging oxygen	اکسیژن پُل‌زن	۵۷
non-bridging oxygen	اکسیژن غیرپُل‌زن	۱-۵۷

راهنمای تهیه مقاله

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

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

نویسندگان محترم خواهشمند است موارد زیر را رعایت فرمایند:

۱) مقاله لازم است شامل بخش‌های زیر باشد:

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

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

www.persianacademy.ir

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

(شکل‌ها با کیفیت حداقل ۳۰۰ dpi باشد)

در تهیه شکل‌ها و جداول به نکات زیر توجه گردد.

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

۳) نگارش مقاله با فرمت زیر تنظیم گردد:

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

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

مثال:

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

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

- مراجع فارسی و انگلیسی فونت صحیح داشته باشند.

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

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

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

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

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

A Comparative Study of Low Voltage SnO₂- and ZnO- Based Varistor Properties

Mohammad Ali bahrevar¹, Mohammad Maleki Shahraki¹, Mohammad Sadegh Mirghafurian²

¹Research Materials and Energy, ²Pars Company

mabahrevar@gmail.com

Abstract: In the present work, the addition of CuO to the (Co, Cr, Nb)-doped SnO₂ varistor systems for low voltage applications has been studied and compared with a typical ZnO-based formulation. The SEM micrographs exhibit a single phase microstructure having an average grain size of 10μm for SnO₂- based varistors whereas the ZnO-based varistors show a multiphase structure with larger grains. The breakdown voltage, nonlinear coefficient, and leakage current are 0.9kV/cm, 35, 7μA, respectively for the SnO₂ based varistors which compare favorably with those of the low voltage ZnO-based varistors. A comparative study of the degradation phenomenon in the two systems indicates a superior behavior for the SnO₂-based varistors.

Keywords: Varistor, Tin oxide, Zinc oxide, Low voltage, Nonlinear coefficient, Degradation.

The investigation of electrochemical behavior of Carbon/Nickel Oxide as an Electrode in Supercapacitors

Narjes Bagheria¹, Alireza Aghaeia¹, Mohammad Yeganeh Ghotbib², Ehsan Marzbanrada¹

¹ Ceramic Division, Materials and Energy Research Center, P.O. Box 31787-316, Karaj, Iran

² Ceramic Engineering Department, Faculty of Engineering,
University of Malayer, Malayer, Iran

nbs1384@yahoo.com

Abstract: In this research, the electrochemical characteristics of electrodes consisting of activated carbon (AC) and NiO/AC composites were investigated. All experimental were done in a three- electrode system by means of cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge in 1M KOH and specific capacity was calculated in the positive and negative potentials. The cyclic voltammetric of electrodes demonstrated that presence of NiO in NiO/AC composites increase the maximum applicable potential from 0.2V/SSCE in carbon active to 0.5V/SSCE in composites. Also, it was not possible to use composites with high amount of carbon at low current density. The specific capacity of composites with 0.426 weight ratio of AC/Ni is the best one in comparison to other compositions.

Keywords: Supercapacitor, Activated carbon, Carbon/Nickel Oxide composite.

Study of effective factors on microstructure and properties of gel cost NiO/SDC composite as an anodes application in solid oxide fuel cell

Shahrzad Oveisi¹, Zahra Khakpour²,

Mohammad Ali Faghihi Sani³, Mahmood Kazemzade Asiyabani⁴

¹ Science and Research Branch Islamic Azad university, ² Materials and Energy Reserch Center

³ Sharif University of Technology, ⁴ Materials and Energy Reserch Center

sh.oveisi@yahoo.com

Abstract: The composite of Nickel Oxide-Samarium doped Ceria, NiO-SDC (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}), is used as the solid oxide fuel cell anode. In this study, nanoparticles of NiO-SDC were synthesized through sol - gel combustion method using citric acid gelling agent as a reducing agent (fuel) and metal nitrates as oxidants. The characteristics of the synthesized powder were analyzed through methods such as DTA/TG, XRD, BET and SEM. Then the porous parts (50:50 wt%) of NiO-SDC composite with open porosity of 64% were produced by gel-casting based on the help of agar gel. Agar was used due to non-toxicity and its ability in producing a strong gel. The composite was prepared as a stable suspension by combining NiO-SDC (50:50 wt%) in aqueous environment along with 3 wt% of DOLAPIX CE-64 as stabilizer and 2.5 wt% of agar. The rheological behavior of suspension was studied through changing the percentage of the solid and the concentration of the gelling agent. The optimum amount of DOLAPIX CE-64 was determined based on deposition and zeta potential. The phase composition and microstructure of sintered powder samples was studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Moreover, the distribution and porosity of the parts were determined through Mercury Porosimetry method.

Keywords: Sol- gel combustion, NiO-SDC, Solid oxide fuel cell, gel-casting, Microstructure.

Tape casting and properties of PZT-PVDF composites

Reza Kaveh, Mohammad Masoud Mohebi, Maryam Kari, Saeid Baghshahi

Department of Materials, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

m.mohebi@eng.ikiu.ac.ir

Abstract: In the design of transducers that have both applications in actuators and sensors, piezoceramic-polymer composites have important key roles. In this research, PZT-PVDF composites with 0-3 connectivity and volume fraction of PZT 0.15-0.7 were fabricated by tape casting process.

The composites without sedimented ceramic particles were fabricated by increasing the suspension viscosity when an ultrasonic probe was used for dispersing PZT particles. Microstructure and characteristics of samples were studied by SEM, d_{33} meter and impedance analyzer respectively. SEM studies of composite dried at high drying rate showed homogenous dispersion of PZT particles in PVDF matrix and the microstructure those dried at lower drying rate was associated with texture segregation with ceramic rich areas. Piezoelectric charge coefficient measurements showed that increasing PZT content and the presence of texture segregation resulted in an increase in d_{33} . A maximum for d_{33} was found at a volume fraction of 0.7 PZT in the segregated composites. By increasing the volume fraction of PZT, the dielectric constant of the composites were increased. An optimum for piezoelectric voltage coefficient (g_{33}) and a maximum for figure of merit (FOM_{33}) was obtained in volume fractions of ceramic $v=0.55$ and $v=0.7$ respectively.

Keywords: 0-3 piezocomposites, tape casting, PZT, PVDF.

Investigation of the formation mechanisms of Fe(Mg)O.Al₂O₃ spinel solid solution synthesized through co-precipitation method

Ali Baghaei¹, Sasan Otroj², Saeid Baghshahi¹, Mohamad Masoud Mohebi¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Imam Khomeini International University,
Qazvin, Iran

²Department of Materials Engineering, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

a.baghaei88@yahoo.com

Abstract: In this research, formation mechanisms of Fe(Mg)O.Al₂O₃ solid solution synthesizing by co-precipitation method was investigated. To this aim, a mixed solution of corresponding amount of aluminum chloride hexahydrate (AlCl₃.6H₂O), iron (II) chloride tetrahydrate (FeCl₂.4H₂O) and magnesium chloride (MgCl₂) with Mg²⁺: Fe²⁺: Al³⁺ molar ratio of 1:1:2 in distilled water at 60 °C was prepared. Afterward, a gelatinous precipitate was formed with excess of NaOH solution at pH 9.5–10.5. The produced precipitate was dried at 110 °C for 24 h and characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, while its thermal behavior was studied by simultaneous thermal analysis (STA). In order to explain the thermal behavior, different samples were calcined at different temperatures in air atmosphere, and their phase compositions were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis. Moreover, morphologies of samples were evaluated by scanning electron microscope (SEM). Results revealed that in-situ spinel was formed via the reaction between MgO and γ -Al₂O₃ at a temperature of 800°C. The produced spinel create appropriate conditions for formation of Fe(Mg)O.Al₂O₃, and a solid solution based on Hercynite ((Fe,Mg)O.Al₂O₄) was formed. In addition, the morphology of formed solid solution depended on the in-situ spinel, and it seems that solid solutions with column structure was formed via the evolution of the spinel, forming via the reaction between MgO and γ -Al₂O₃, and those with tabular or octahedral shapes was formed via the reaction between MgO and α -Al₂O₃.

Keywords: Hercynite, Formation mechanisms, Spinel, Co-Precipitation, Magnesium chloride.

An investigation of the effect of temperature on viscosity and electrical conductivity of a copper enamel

Alireza Mirhabibi, Alireza Sabalani, Hossein Ghassai

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

ar_mirhabibi@iust.ac.ir

Abstract: The purpose of this study is the investigation of viscosity behavior and electrical conductivity of a copper enamel based on lead borosilicate. By using the dilatometric measurements the characteristic temperatures of T_g ($\log \eta = 1012$ Pa.s) and T_s ($\log \eta = 109.25$ Pa.s) obtained for the enamel (glaze) were found 478.6 and 523.9 °C respectively . Hot stage microscopy observations shows half sphere condition of the enamel around 800°C which correspond to a viscosity of $\log \eta = 103.55$ Pa.s. By using of these three obtained values and VFT equation, the dependency of viscosity verses temperature is investigated. Electrical conductivity of $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ was calculated at 335°C for the enamel.

Keywords: Copper enamel, Viscosity, Electrical conductivity, Lead borosilicate.

Modeling drying process of saturated clay and drying shrinkages

Khalil Khalili, Seyed Yousef Ahmadi Brooghani, Mohsen Bagherian

University of Birjand

M.bagherian@gmail.com

Abstract: Shrinkage phenomenon of ceramic materials is a complicated phenomenon. The shrinkage is involved with simultaneous changes in temperature, pressure, and moisture during drying. The current work describes a finite element model developed to simultaneously take into consideration heat and mass transfer, momentum transfer, and strain to evaluate drying-induced stresses of clay. By employing these equations it is necessary to develop a model to describe the drying process of porous media and its associated effects including stress and shrinkage for each phase. In the first phase of drying the water movement is defined by Darcy's law, in which the water movement is due to pressure gradient. The equations of conservation of momentum, deformation and stress are calculated for each phase. Experimental tests were performed to determine the model parameters required in modeling. The model is solved by finite element and the results obtained were compared with the experimental drying curves. The experiments were performed at three different drying temperature levels, the results of which are reported.

Keywords: Drying, Shrinkage, Crack, Young modulus, Conjugate heat & mass transfer.

Advisory Board:

Dr. A. Aghaiee

Research Materials and Energy

Dr. S. Baghshahi

Materials Department, Engineering Faculty, Imam Khomeini International University

Dr. S. Javadpoor

Department of Materials Science and Engineering, University of Shiraz

Dr. M. Rezvani

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

Dr. A. Simchi

Department of Materials Science and Engineering, Sharif university of Technology

Dr. T. Ebadzadeh

Research Materials and Energy

Prof. A. Ataiee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. P. Alizadeh

Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University

Dr. E. Ghasemi

Institute for Color Science and Technology

Eng. H. Ghassai

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

Dr. R. Naghizadeh

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

Dr. M.A. Hadian

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Tehran University

Dr. A. Youssefi

Pare Tavous Research Institute

Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering

Vol. 3, No. 1, 2014

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

www.ijcse.ir

Formatted & Graphic by: Tamam Tarh, 021- 77209228